



HAL
open science

Étude du transport dépendant du spin dans des nanostructures à base de manganite

Emmanuel Favre-Nicolin

► **To cite this version:**

Emmanuel Favre-Nicolin. Étude du transport dépendant du spin dans des nanostructures à base de manganite. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003. Français. NNT: . tel-00005480

HAL Id: tel-00005480

<https://theses.hal.science/tel-00005480>

Submitted on 29 Mar 2004

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

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

Thèse
présentée par
EMMANUEL FAVRE-NICOLIN
pour obtenir le titre de docteur en physique de
l'université GRENOBLE I - JOSEPH FOURIER

**Étude du transport dépendant du spin
dans des nanostructures à base de manganite**

soutenue le 30 septembre 2003

Composition du jury :

Président	A. BSIESY
Directeurs de thèse	C. LACROIX L. RANNO
Rapporteurs	A. BARTHÉLÉMY J.-F. BOBO
Examineurs	C. SIMON

Thèse préparée au sein du Laboratoire Louis Néel



« Gare au gorille!... »
Georges Brassens, 1948.



Remerciements

Alors que je croyais naïvement être prêt à amener ma thèse à la reprographie, je constatai qu'une dernière tâche m'incombait : l'ultime combat, celui de rédiger les remerciements. Étant donné que les remerciements d'une thèse ont la fâcheuse tendance à être beaucoup plus épluchés que les pages 113 à 131 d'une thèse surtout lorsqu'il s'agit de mesures de réflectométrie de neutrons polarisés, il vaut mieux ne pas trop négliger l'écriture de ceux-ci.

Je remercie tout d'abord les examinateurs d'avoir accepté de participer au jury et les rapporteurs de ma thèse pour les mêmes raisons ainsi que pour leur lecture critique et leurs remarques pertinentes.

Je voudrais aussi remercier Claudine Lacroix d'avoir accepté d'être ma directrice de thèse et qui m'a accueilli dans son laboratoire. Je remercie tous les membres du laboratoire Louis Néel, laboratoire dans lequel il fait bon faire de la recherche. Je remercie quelques anciens membres du groupuscule « oxydes », en premier Anna Llobet qui a notamment mis en place la chambre d'ablation laser « oxydes » pendant sa thèse et aussi Raluca Tiron car j'ai incorporé certains de ses résultats dans ma thèse. Je remercie également Annick Liénard qui a notamment effectué des mesures de microscopie.

Je remercie les principaux collaborateurs extérieurs au laboratoire : Catherine Dubourdieu, Milan Rosina, Frédéric Ott, Aline Ramos, Hélio Tolentino, Narcizo Souza-Neto, Marin Gospodinov.

Je remercie chaleureusement Laurent Ranno avec qui j'ai travaillé pendant ces trois années. Je le remercie notamment d'avoir été disponible et prêt à avoir des discussions scientifiques à toutes heures, même le soir lorsque la file des gens qui défilent dans son bureau s'est enfin estompée. Je le remercie finalement pour m'avoir appris énormément de choses, pas seulement en magnétisme.

Je voudrais aussi remercier mes amis plus proches ¹ qui ont par exemple accepté de venir voir certains films avec moi-même si le réalisateur était japonais ou, pour les plus téméraires, taïwanais ! Je ne donnerai pas leurs noms par discrétion mais je sais qu'ils sauront se reconnaître et qu'ils savent le bonheur que j'ai avec eux et pas seulement celui de les avoir amené voir quelques œuvres abstruses du septième art.

¹Sans le dire, certains ont déjà été cités plus haut.

Je remercie également toute ma famille, mes parents qui m'ont certainement donné le goût de la connaissance, mon frère et ma sœur qui sont des exemples que j'ai grand-peine à égaler. Je remercie aussi celle qui m'accompagne depuis qu'un genre d'« Amélie Poulain » brésilien est passé par là.

Présentation de la thèse

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été effectués au Laboratoire Louis Néel dans le groupe de Laurent Ranno.

Ils se situent dans le cadre général de l'électronique de spin, c'est-à-dire des phénomènes de transport électronique dépendant du spin.

Dans ce vaste domaine, les études au Laboratoire Louis Néel se concentrent sur des effets magnétorésistifs impliquant les interfaces de matériaux fortement polarisés en spin, les *demi-métaux* ferromagnétiques. Du fait de leur forte polarisation en spin (des électrons de conduction), cette classe de matériaux joue un rôle clef dans le domaine de l'électronique de spin. Ces matériaux peuvent notamment permettre d'étendre la gamme de polarisation en spin sur laquelle sont testées les lois physiques du transport électronique dépendant du spin.

Dans cette thèse, le demi-métal avec lequel nous avons choisi d'étudier le transport dépendant du spin est le manganite $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Mes travaux se placent dans la suite de ceux engagés pendant la thèse de Anna Llobet (Llobet Megias, 2000) sur un autre composé manganite, le $La_2Ca_1MnO_3$. Lors de cette thèse, le matériau était synthétisé sous différentes formes (céramiques, films non texturés, film texturés) et des effets magnétorésistifs aux niveaux des joints de grains ont été particulièrement étudiés.

Mon travail poursuit cette thématique et s'attache à étudier des structures mieux définies car déposées épitaxialement. Ceci a nécessité d'approfondir le rôle des déformations induites par les contraintes épitaxiales sur les propriétés physiques du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. L'étude des propriétés de transport dépendant du spin dans différentes hétérostructures à base de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ m'a amené à étudier le magnétisme et l'oxydation des interfaces des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Après un premier chapitre qui introduit le domaine, en particulier les demi-métaux et mon oxyde de prédilection $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, le *chapitre 2* discute le rôle des déformations épitaxiales sur les propriétés physiques des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Dans le *chapitre 3* j'étudie des propriétés de transport à travers des interfaces dans des jonctions à base de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Dans le *chapitre 4*, je m'intéresse au magnétisme des interfaces de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. J'aborde aussi de fait le problème de la stœchiométrie en oxygène des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Je finis par la conclusion générale de la thèse.



Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Les demi-métaux	1
1.2	Les Manganites à valence mixte	5
1.2.1	Structure cristallographique	5
1.2.2	Structure électronique	6
1.2.3	Interactions magnétiques dans les manganites à valence mixte	7
1.2.4	Transition métal-isolant et <i>CMR</i>	9
1.2.5	Structure de bande/Surface de Fermi de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	11
1.2.6	Non-stœchiométrie et défauts dans les manganites	14
1.2.7	Manganites en couches minces	15
2	Contraintes épitaxiales, déformations et anisotropies magnétiques induites	17
2.1	Introduction	17
2.1.1	Les points clefs des contraintes dans les manganites massifs	18
2.1.2	Approche envisagée pour étudier la contrainte de films épitaxiés	19
2.1.3	L'élasticité en symétrie cubique	20
2.1.4	Anisotropie magnétocristalline	22
2.1.5	Énergie magnétoélastique	24
2.1.6	Anisotropie de forme	26
2.1.7	Anisotropie de surface	26
2.1.8	Équilibre des déformations	27
2.1.9	Énergie d'anisotropie totale	29
2.2	Étude structurale et des déformations de films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	31
2.2.1	Méthode de mesure des déformations	31
2.2.2	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO	33
2.2.3	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$	34
2.2.4	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$	37
2.2.5	Apport de l'étude combinée des déformations sur $SrTiO_3$ et $LaAlO_3$	39
2.3	Modifications des propriétés magnétiques	41
2.3.1	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO	41
2.3.2	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$	43
2.3.2.1	Variation de T_c (LSMO/STO)	43
2.3.2.2	Anisotropie magnétique (LSMO/STO)	45

2.3.3	<i>La</i> _{0.7} <i>Sr</i> _{0.3} <i>MnO</i> ₃ sur <i>LaAlO</i> ₃	50
2.3.3.1	Variation de T_c (<i>La</i> _{0.7} <i>Sr</i> _{0.3} <i>MnO</i> ₃ / <i>LaAlO</i> ₃)	51
2.3.3.2	Anisotropie magnétique (<i>La</i> _{0.7} <i>Sr</i> _{0.3} <i>MnO</i> ₃ / <i>LaAlO</i> ₃)	52
2.4	Mesures de la structure atomique locale d'un film de <i>La</i> _{0.7} <i>Sr</i> _{0.3} <i>MnO</i> ₃ soumis à des contraintes épitaxiales	54
2.4.1	X-ray absorption fine structure	55
2.4.2	Résultats existant dans la littérature	55
2.4.3	Expériences	55
2.4.4	Résultats et discussion	56
2.5	Mesure de l'AMR d'un film de <i>La</i> _{0.7} <i>Sr</i> _{0.3} <i>MnO</i> ₃ / <i>SrTiO</i> ₃	59
2.5.1	Introduction	59
2.5.2	Expériences	59
2.5.3	Résultats et Discussion	60
2.6	Conclusions	62
3	Transport tunnel dans des hétérostructures à base de <i>La</i>_{0.7}<i>Sr</i>_{0.3}<i>MnO</i>₃	65
3.1	Introduction : Effet tunnel dans des jonctions métal/isolant/métal	66
3.1.1	Calcul semi-classique de la densité de courant tunnel à travers une couche mince isolante	68
3.1.2	La magnétorésistance tunnel	69
3.2	Les jonctions tunnel vues du point de vue expérimental	73
3.2.1	Préparation des jonctions pour des mesures en perpendiculaire (CPP)	73
3.2.2	Problèmes potentiels de la mesure d'une jonction liés à la distribution de courant (« current crowding »)	75
3.3	Jonctions tunnel dans un super-réseau (<i>La</i> _{0.7} <i>Sr</i> _{0.3} <i>MnO</i> ₃ / <i>SrTiO</i> ₃) ₁₅ / <i>LaAlO</i> ₃	78
3.3.1	Propriétés des super-réseaux avant gravure	79
3.3.2	Propriétés de transport en CPP après gravure	84
3.3.2.1	Effet de la tension de polarisation sur les propriétés de transport électriques en CPP	85
3.3.2.2	Étude des courbes I(V)	90
3.3.2.3	Magnétorésistance CPP	91
3.4	Transport CPP dans d'autres jonctions tout oxyde	98
3.5	Jonctions hybrides <i>La</i> _{0.7} <i>Sr</i> _{0.3} <i>MnO</i> ₃ / <i>SrTiO</i> ₃ / <i>Co</i> _{0.88} <i>Fe</i> _{0.12}	98
3.5.1	Préparation des jonctions	99
3.5.2	Magnétorésistance à bas champ des deux électrodes	99
3.5.3	Résultats	100
3.6	Conclusions	106
4	Interfaces de LSMO : magnétisme et oxygène	109
4.1	La stoechiométrie dans <i>La</i> _{0.7} <i>Sr</i> _{0.3} <i>MnO</i> ₃ massif	110
4.2	Mesure de réflectométrie de neutrons polarisés (PNR)	113
4.2.1	Intérêts/avantages de la réflectivité de neutrons	113
4.2.2	Potentiel d'interaction des neutrons	113
4.2.3	Considérations basiques de la PNR	115
4.2.4	Limitation de la réflectométrie de neutrons	115

TABLE DES MATIÈRES

4.2.5	Simulation des données de réflectométrie	115
4.3	les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	116
4.3.1	Introduction	116
4.3.2	Protocole expérimental	117
4.3.3	Caractérisations	118
4.3.4	Mesures de PNR	125
4.4	Conclusions	131
Conclusions générales		133
A Dépôt laser pulsé		137
Bibliographie		149

Chapitre 1

Introduction

Les premières expériences d'*électronique de spin* utilisant l'effet tunnel sont reportées dans les années 1970 par Tedrow & Meservey (1971) (voir l'article de Prinz, 1995). Dans ces expériences, les auteurs utilisent une électrode supraconductrice qui permet de mesurer le taux de polarisation en spin du courant d'électrons provenant du métal ferromagnétique. La polarisation en spin P du courant est définie comme

$$P = \frac{I^\uparrow - I^\downarrow}{I^\uparrow + I^\downarrow}. \quad (1.1)$$

où I^\uparrow et I^\downarrow sont respectivement les courants d'électrons de spin majoritaire (\uparrow) et minoritaire (\downarrow).

Une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée en 1983 par De Groot *et al.* (1983), les *demi-métaux* ferromagnétiques, possède une place particulière pour ce type d'expériences puisque, d'après leur définition, ces matériaux possèdent une polarisation en spin de 100 % de leur bande de conduction.

1.1 Les demi-métaux

Définition

De Groot *et al.* (1983) ont inventé le concept de *demi-métal* ferromagnétique dont la définition est relativement simple. C'est un matériau dont la structure de bande résolue en spin contient une bande de conduction majoritaire qui coupe l'énergie de Fermi et il existe un gap au niveau de Fermi dans la bande minoritaire.

D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique « 2 en 1 » métallique pour les spins \uparrow et semi-conducteur (magnétique) pour les spins \downarrow . Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur *NiMnSb*, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par calcul de structure de bande¹.

L'année suivante les mêmes auteurs effectuent des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons polycristallins de *PtMnSb* et *NiMnSb* dans des conditions « ultravide »² (De Groot

¹ils prédisent aussi que *PtMnSb* est un demi-métal

²la pression était de $2.5 \cdot 10^{-7}$ Pa.

et al., 1984). Ils mettent en évidence un gap de conductivité optique pour les spins-minoritaires³ qui est compatible avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue précédemment. Il faut noter que ces mesures ne sont pas d'une interprétation aussi directe que des mesures de photoémission résolue en spin.

Il résulte de cette découverte, une activité de recherche correspondant à la quête de nouveaux matériaux *demi-métalliques* par calcul de bande (CrO_2 : Schwarz *et al.* (1986), Fe_3O_4 : Shaw *et al.* (1996), $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$: Pickett & Singh (1996), $Fe_xCo_{1-x}S_2$: Mazin (2000), Co_2MnX (X=Si,Ge) : Cheng *et al.* (2001), CuV_2S_4 et $CuTi_2S_4$: Park *et al.* (2001), $LaAVRuO_6$ (A=Ca, Sr, and Ba) : Park *et al.* (2002), $CrAs$: Galanakis (2003)).

Plusieurs familles cristallographiques sont représentées : demi-Heusler, manganites pérovskite à valence mixte, double pérovskite, composés de structure blende de zinc...

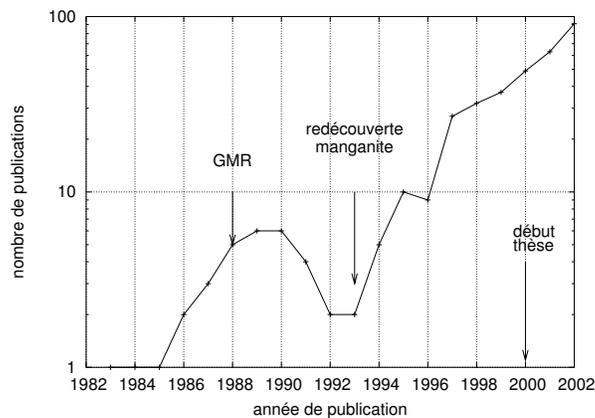


Figure 1.1 – Nombre de publications par année dont le préfixe « half-metal- » apparaît soit dans le titre ou le résumé de l'article (en échelle logarithmique).

Sur la figure 1.1 on voit l'évolution du nombre de publications par an portant sur les demi-métaux⁴. On voit que l'évolution a une tendance exponentielle. On observe un trou vers 1992 dans la courbe qui peut être corrélé à la découverte du phénomène *GMR* en 1988 dont le *transfert technologique* a sûrement été l'un des plus rapide de l'histoire, les capteurs magnétiques étant apparus en 1994 et les têtes de lecture en 1997 (d'après Barthélémy *et al.*, 2002). Ensuite, le nombre de publications retrouve le rythme abandonné pendant quelques années à partir de 1993 (en même temps que la *redécouverte*⁵ des manganites par Von Helmlot *et al.* (1993)).

Ceci met en évidence le fait que la recherche dans ce domaine est essentiellement portée par l'espoir d'une possible utilisation technologique des demi-métaux ferromagnétiques.

³les mêmes auteurs avaient déjà été réalisés auparavant des mesures d'ellipsométrie mais pas sous un vide suffisant (van Engen *et al.*, 1983).

⁴pour une recherche effectuée sur la base de donnée Inspec donnant les publications contenant le préfixe « half-metal- » dans le titre ou le résumé de l'article.

⁵Dans les années 1950, Jonker et Van Santen avaient déjà fait cette découverte (Van Santen & Jonker, 1950).

Ces dispositifs utilisent dans la partie magnétorésistive des couches de *CoFe* qui est l'alliage de métaux de transition avec la polarisation la plus forte ($\approx 50\%$).

Cette utilisation n'a pas encore été démontrée mais par contre les demi-métaux montrent déjà leur plus grand intérêt dans la compréhension de phénomènes physiques de transport dépendant du spin à la base des dispositifs utilisés dans les applications technologiques.

C'est donc ce rôle de matériau modèle qui est abordé dans la thèse.

Pour mettre en évidence le caractère demi-métallique d'un composé de nombreuses expériences sont possibles (Coey & Venkatesan, 2003), certaines mesurant plutôt directement la surface de Fermi (dépendante du spin), d'autres mesurant plus ou moins directement la polarisation des électrons de conduction ou la polarisation des états vides :

- des mesures d'annihilation de positrons permettent de sonder la surface de Fermi (Hansen & Mijnaerends, 1986),
- des mesures d'ellipsométrie permettent de mettre en évidence des gaps de conduction optiques (De Groot *et al.*, 1984 ; Bobo *et al.*, 1997),
- la spectroscopie de photo-électrons résolue en spin (Park *et al.*, 1998a ; Kowalczyk *et al.*, 2000),
- des mesures de spectroscopie tunnel (Wei *et al.*, 1998),
- des mesures de transport :
 - à travers des jonctions métal ferromagnétique/supraconducteur type réflexion d'Andreev (Soulen *et al.*, 1999),
 - à travers des jonctions tunnel ferromagnétique/isolant/supraconducteur (Meservey & Tedrow, 1994),
 - à travers des jonctions tunnel ferromagnétique/isolant/ferromagnétique (Jullière, 1975 ; Viret *et al.*, 1997a ; Lu *et al.*, 1996),
 - par la méthode des points de contacts (transport ballistique) (Coey *et al.*, 2003).

À titre de comparaison avec les métaux ferromagnétiques classiques sur la figure 1.2 sont montrés les polarisations déterminées par réflexion d'Andreev et effet tunnel dans des jonctions ferromagnétique/isolant/supraconducteur (Soulen *et al.*, 1999). Bien sûr ces mesures ne peuvent être effectuées qu'à basse température car un supraconducteur classique BCS (*Al*, *Nb*, *Ta*...) est utilisé pour modéliser quantitativement le transport à travers la jonction.

On voit que les matériaux ferromagnétiques *3d* classiques (*Fe*, *Co* et *Ni*) ont des polarisations de l'ordre de 30 à 40 %. Les « demi-métaux » (*NiMnSb*, *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* et *CrO₂*) ont une polarisation plus importante. Pour ces expériences, le matériau ayant la plus forte polarisation est *CrO₂*.

On remarque au passage que la polarisation mesurée dans différentes expériences n'est pas exactement la même. Ces expériences sont des expériences uniques et selon le mode de préparation des interfaces, les polarisations pourraient varier. De plus, même si les interfaces sont identiques, les différentes expériences ne donnent pas la même polarisation. Selon les types d'expériences, ce n'est pas nécessairement la densité d'états au niveau de Fermi ($N_{\uparrow(\downarrow)}$) seule qui donne la polarisation mesurée P_n mais la densité d'état pondérée

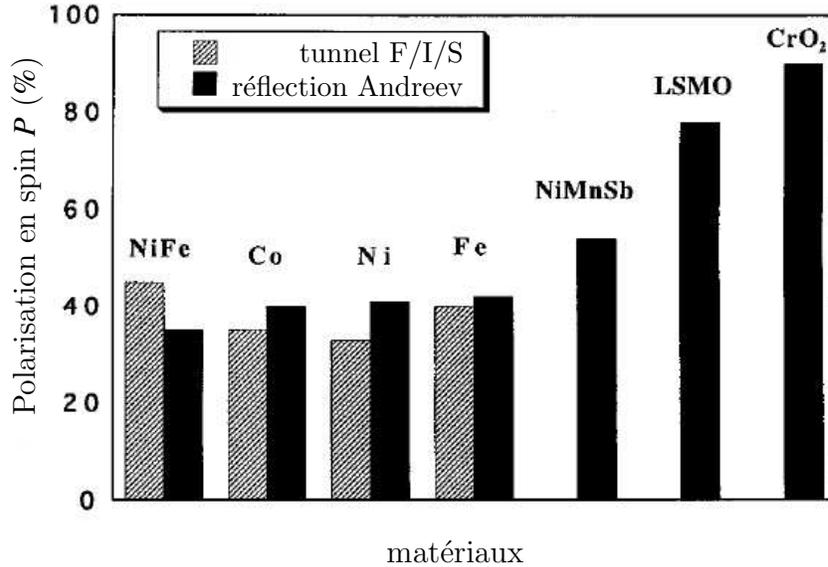


Figure 1.2 – Comparaison des polarisations mesurées par deux techniques différentes : réflexion d’Andreev et jonction tunnel ferromagnétique/isolant/supraconducteur (Soulen *et al.*, 1999).

par la vitesse V_F des électrons au niveau de Fermi (Mazin, 1999) puisqu’elle dépend aussi de l’état de spin de l’électron.

$$P_n = \frac{V_F^n D_\uparrow - V_F^n D_\downarrow}{V_F^n D_\uparrow + V_F^n D_\downarrow} \quad (1.2)$$

où n peut prendre une valeur entre 0 et 2.

De façon surprenante, même pour les « demi-métaux » la polarisation de 100 % n’est pas atteinte. Ceci soulève la question de l’existence d’un « véritable demi-métal »⁶ et si un « véritable demi-métal » existe à 0 K le reste-t-il à une température finie.

Dowben & Skomski (2003) proposent que si un « véritable demi-métal » existe à 0 K, la première excitation magnétique à apparaître peut détruire l’état de « véritable demi-métal ». En supposant un schéma de bande rigide on voit que la première excitation magnétique correspond à la création d’états minoritaires par mélange de bande, la polarisation évolue alors comme l’aimantation dans ce schéma et diminue alors pour $T > 0 K$.

Il est alors possible de songer que le demi-métal peut rester un « véritable demi-métal » de transport si le niveau de Fermi dans la bande de la densité d’états minoritaires est en-dessous du seuil de mobilité (Pickett & Singh, 1997).

Une autre question se pose, est-ce qu’un demi-métal dans un matériau massif, l’est aussi en surface. Quelques calculs de bandes abordent ce problème de la demi-métallicité d’une surface (Van Leuken & De Groot, 1995 ; Galanakis, 2003).

⁶c’est-à-dire un matériau ayant une polarisation exactement, à la précision de la mesure, égale à 100 %.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier le demi-métal $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ qui appartient à la famille des manganites à valence mixte.

1.2 Les Manganites à valence mixte

La famille des manganites à valence mixte englobe les composés correspondant à la formule chimique suivante $(T_{1-x}A_x)MnO_3$ où, en général, T est une terre rare trivalente et A est un cation alcalino-terreux divalent en général. Si on considère par exemple la terre rare La et le cation Ca , on peut voir l'oxyde à valence mixte comme une solution solide entre les composés $LaMnO_3$ et $CaMnO_3$. Si on inclut les valences de ces composés, leurs formules s'écrivent alors $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ et $Ca^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$. Une solution solide entre ces deux composés forme un composé à valence mixte $(La_{1-x}^{3+}Ca_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3^{2-}$.

1.2.1 Structure cristallographique

Pour les différents composés existants, la symétrie peut être plus ou moins basse mais ils dérivent tous de la structure pérovskite cubique.

La structure cubique pérovskite idéale est montrée sur la figure 1.3.

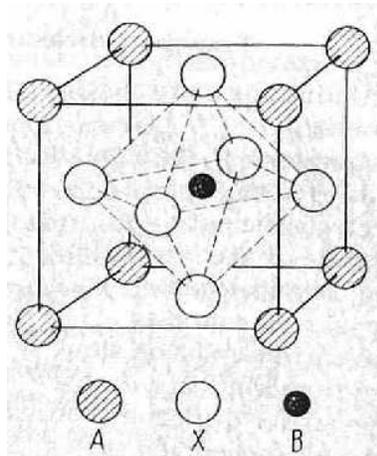


Figure 1.3 – Structure idéale pérovskite cubique ABX_3 où A est un gros cation, B est un cation de petite taille et X est un anion (Goodenough & Longo, 1970).

La structure peut être vue comme un réseau cubique d'octaèdres BX_6 partageant leurs sommets avec les six octaèdres voisins. Le site A contient un cation de grand rayon ionique. Le site B contient un cation de petite taille qui pour les manganites à valence mixte est un cation de Mn . Le site X contient un anion, qui pour les manganites à valence mixte est l'anion d'oxygène⁷ O^{2-} .

Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon ionique r_A du site A doit être identique à celui de l'oxygène $r_0 = 0.140 \text{ nm}$ et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(\sqrt{2} - 1)r_0$.

⁷Il existe aussi des pérovskites de fluor.

Goldschmidt (1958) a défini le facteur de tolérance t^*

$$t^* = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.3)$$

Si on s'écarte de $t^* = 1$, la structure idéale peut se distordre.

Lorsque t^* est peu différent de 1, une distorsion rhomboédrique ($R\bar{3}c$) peut apparaître. Elle correspond à une rotation des octaèdres BO_6 autour de la direction cubique [111]. Si t^* s'écarte encore plus de 1, la symétrie devient orthorhombique ($Pbnm$).

Des distorsions supplémentaires peuvent aussi être liées à la configuration électronique de l'ion du site B (effet Jahn-Teller). Pour les manganites, l'ion Mn^{3+} ($3d^4$) est un ion de type Jahn-Teller. Pour expliquer l'effet Jahn-Teller il est nécessaire de décrire la structure électronique des manganites à valence mixte.

1.2.2 Structure électronique

Modèle ionique

Les manganites à valence mixte possèdent un cation Mn entouré d'un octaèdre d'oxygène dont nous avons vu précédemment qu'il pouvait être dans un état de valence III ou IV . Si on suppose une structure idéale pérovskite cubique, l'ion Mn est dans un champ cristallin cubique créé par l'octaèdre d'oxygènes. Dans un champ cristallin cubique, les 5 niveaux $3d$ du Mn ne sont plus dégénérés (cf figure 1.4).

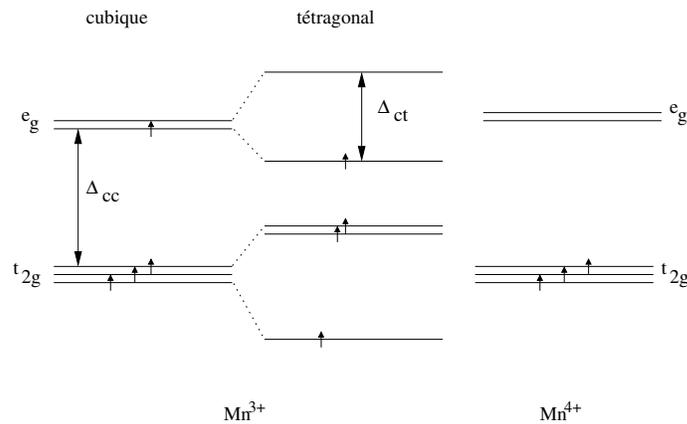


Figure 1.4 – Représentation schématique des niveaux électroniques du manganèse dans un environnement cubique et tétragonal et des états de spin des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , où Δ_{cc} est l'énergie de levée de dégénérescence du champ cristallin cubique, Δ_{ct} est l'énergie de levée de dégénérescence du champ cristallin tétragonal.

Il y a une levée partielle de dégénérescence en 2 sous-niveaux e_g et t_{2g} (l'énergie de levée de dégénérescence du champ cristallin cubique est notée Δ_{cc}). Les 3 orbitales t_{2g} pointent

entre les oxygènes contrairement aux orbitales e_g qui pointent vers les oxygènes. À cause de la répulsion électrostatique, le niveau t_{2g} se trouve en-dessous du niveau e_g . Les ions manganèses ont en général un état haut spin, ils se conforment donc à la première règle de Hund et maximisent leur état de spin, c'est-à-dire qu'il existe une énergie J_H ⁸ de levée de dégénérescence entre les orbitales \uparrow et \downarrow qui est plus importante que l'énergie de levée de dégénérescence du champ cristallin cubique Δ_{cc} . L'ion manganèse trivalent Mn^{3+} possède 4 électrons $3d$ donc une configuration électronique $t_{2g}^{\uparrow 3} e_g^{\uparrow 1}$ de spin $S = 2$, l'ion manganèse quadrivalent Mn^{4+} est $3d^3, t_{2g}^{\uparrow 3}$ de spin $S = \frac{3}{2}$.

Dans un environnement tétragonal, la symétrie baisse et certaines dégénérescences sont levées : les niveaux e_g sont alors séparés en deux sous-niveaux séparés d'une énergie Δ_{cf} . L'ion Mn^{3+} ayant un seul électron dans l'orbitale e_g , la configuration la plus stable est un octaèdre légèrement tétragonal. On appelle cet effet, l'effet Jahn-Teller. L'énergie gagnée par cet abaissement de symétrie est linéaire en déformation, et l'énergie perdue de type élastique est quadratique en déformation donc la position d'équilibre correspond toujours à une distorsion. Par contre la caractère statique ou dynamique n'est pas prédit.

Un fort effet Jahn-Teller statique est observé dans la structure de $LaMnO_3$, les octaèdres d'oxygène sont distordus et tournés par rapport à leur position idéale (Elemans *et al.*, 1971)⁹.

Un modèle purement ionique ne permet pas de décrire les propriétés magnétiques des manganites. Les ions manganèses étant séparés par les oxygènes, il n'existe pas d'interaction directe entre deux ions manganèses plus proches voisins mais il y a une forte hybridation des orbitales $3d$ du manganèse avec les orbitales $2p$ de l'oxygène (Pellegrin *et al.*, 1997). L'hybridation de ces orbitales est à la base de l'existence d'interactions indirectes par l'intermédiaire de l'oxygène, notamment, le super-échange (Goodenough, 1955 ; Anderson, 1950) et le double échange (Zener, 1951 ; Anderson & Hasegawa, 1955 ; De Gennes, 1960).

1.2.3 Interactions magnétiques dans les manganites à valence mixte

Interactions de super-échange et de double échange

L'interaction de *super-échange* est une interaction qui peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique. L'observation de nombreux composés a conduit à des règles semi-phénoménologiques de Goodenough-Kanamori. Pour des liaisons métal-isolant-métal faisant un angle proche de 180° , l'interaction est prévue de type antiferromagnétique si les orbitales qui entrent en jeu sont de même types et vides ou à moitié ou totalement remplies d'après les règles de Goodenough-Kanamori. Les composés $LaMnO_3$ et $CaMnO_3$ qui rentrent dans cette catégorie ont un état de base antiferromagnétique. La situation de $LaMnO_3$ est néanmoins plus subtile. Il est antiferromagnétique mais pas dans les 3 directions. En effet, les orbitales e_g ne sont pas isotropes. Le résultat est l'existence de plans ferromagnétiques de Mn^{3+} couplés antiferromagnétiquement entre eux.

L'interaction de *double échange* est une interaction ferromagnétique qui existe entre des ions de valences différentes, par exemple entre Mn^{4+} et Mn^{3+} . L'interaction de double échange permet au système de gagner de l'énergie en délocalisant l'électron e_g^\uparrow de l'ion

⁸énergie de couplage de la règle de Hund

⁹ $LaMnO_3$ n'est pas de symétrie tétragonale

Mn^{3+} sur les deux ions Mn , par rapport à une configuration où l'ion Mn^{3+} garde son électron e_g^\uparrow . Le saut est facilité si les moments magnétiques des manganèses voisins sont alignées car le saut peut se faire sans émission d'excitations magnétiques. Dans la limite où on suppose que $J_H/t_{ij} \rightarrow \infty$, l'interaction de saut effectif t_{ij} entre des sites voisins i et j est

$$t_{ij} = t_{ij}^\circ \cos \theta_{ij} \quad (1.4)$$

où t_{ij} est l'amplitude de saut effective et θ_{ij} l'angle entre les moments magnétiques de deux sites voisins. Un état ferromagnétique est stabilisé en maximisant l'énergie cinétique des électrons de conduction ($\theta_{ij} = 0$). En faisant varier le dopage en trou $e_g^{\uparrow\Box}$, on peut favoriser ou défavoriser l'interaction de double échange par rapport à l'interaction de super-échange. Comme le dopage en trous $e_g^{\uparrow\Box}$ varie linéairement avec le nombre d'ions Mn^{4+} en balayant les composés de la famille $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 < x < 0.7^{10}$), on peut obtenir différents types d'états fondamentaux qui permettent d'établir le diagramme de phase température-dopage ($T-x$) de cette famille de composés.

Diagramme de phase

Sur la figure 1.5 est montré un tel diagramme de phase pour la famille $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. On voit que dans la partie centrale du diagramme de phase, autour de $x \approx \frac{1}{3}$, l'état fondamental est ferromagnétique. C'est dans cette zone que le double échange est le plus favorisé par rapport au super-échange. On a donc une température de Curie maximale et une conductivité électrique résiduelle maximale autour de $x = \frac{1}{3}$ associées à un comportement métallique ($\frac{dR}{dT} > 0$) dans l'état ferromagnétique.

À basse température lorsqu'on passe la valeur de dopage $x_c = 0.16$ en venant des dopages forts, le composé devient isolant ($d\rho/dt < 0$) à basse température. Cette transition métal-isolant a été étudiée par Okuda *et al.* (1998). Pour les plus faibles dopages ($x < 0.1$), l'état fondamental deviendrait un état ferromagnétique incliné toujours controversé décrit théoriquement par De Gennes (1960) ou plus probablement un état hétérogène à l'échelle du nanomètre (séparation de phase électronique).

Pour des valeurs rationnelles de substitution, des études structurales mettent en évidence des super-structures qui sont associées à un ordre de charge. Pour un composé $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ avec $x = \frac{1}{8}$, par exemple, un tel ordre de charge est observé par Yamada *et al.* (1996). L'ordre de charge est partiel et peut aussi être décrit comme une onde de densité de charge $Mn^{3.5+ + \delta(\vec{r})}$

Lorsque $x \approx 0.2$ à 0.4 , l'interaction de double échange devient plus forte que l'interaction de super-échange comme nous venons de le voir pour $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Pour ce taux de dopage, l'état de base est ferromagnétique et la transition de l'état paramagnétique à celui de ferromagnétique s'accompagne d'une forte chute de résistivité. Cette transition s'accompagne aussi d'une transition métal-isolant. Cette propriété est connue depuis les travaux de Jonker & Van Santen (1950) (voir aussi un second article des ces auteurs, Van Santen & Jonker, 1950). On dit qu'un manganite est métallique dans l'état ferromagnétique à cause de la dépendance thermique de la résistivité ($\frac{d\rho}{dT} > 0$). Même les composés manganites les

¹⁰Pour $x > 0.7$ les composés de types $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ne sont pas stables à l'état massif.

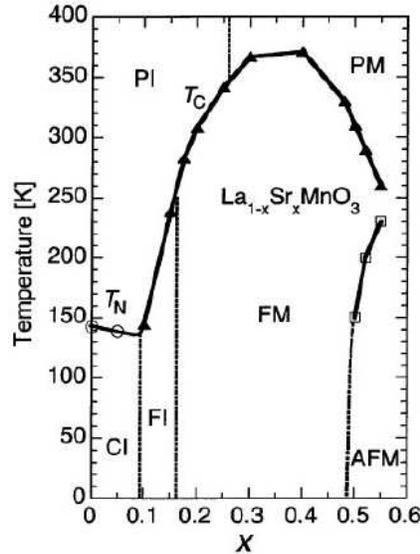


Figure 1.5 – Diagramme de phase de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Tokura *et al.*, 1996 ; Tokura & Tomioka, 1999), où PI et PM désigne des états respectivement paramagnétiques isolant et métallique, FI, FM et AFM des états respectivement ferromagnétiques isolant, métallique et antiferromagnétique métallique et CI un état ferromagnétique incliné isolant.

plus « métalliques » ont des résistivités relativement élevées et le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de grandeur de la distance interatomique, près de la limite de métallicité.

L'application d'un champ magnétique à une température proche de la température de Curie facilite le saut des électrons entre les manganèses à cause du mécanisme de double échange sous-jacent et entraîne une forte baisse de résistivité. Intuitivement on comprend qu'il peut résulter de cet effet une forte magnétorésistance (Von Helmolt *et al.*, 1993) appelée magnétorésistance colossale *CMR* par Jin *et al.* (1994) pour la distinguer de la magnétorésistance géante *GMR* découverte quelques années auparavant par Baibich *et al.* (1988). La *CMR*, avant qu'elle soit baptisée de ce nom, avait été mise en évidence par Searle & Wang (1970) qui ont observé une magnétorésistance de $\approx -45\%$ pour $La_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$ monocristallin (voir aussi Searle & Wang (1969)).

1.2.4 Transition métal-isolant et *CMR*

La figure 1.6 met en évidence l'effet de *CMR*. Sur cette figure, on montre la résistance sous différents champs magnétiques appliqués à un film de $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ déposé sur MgO . Le film a une température de Curie de ≈ 250 K. On remarque que l'effet de *CMR* ainsi que le pic de résistivité sont maxima près de T_c , c'est-à-dire qu'il y a une transition métal-isolant à cette température. Ceci est valable pour les manganites à dopage proche de 0.3 dont l'état fondamental est ferromagnétique.

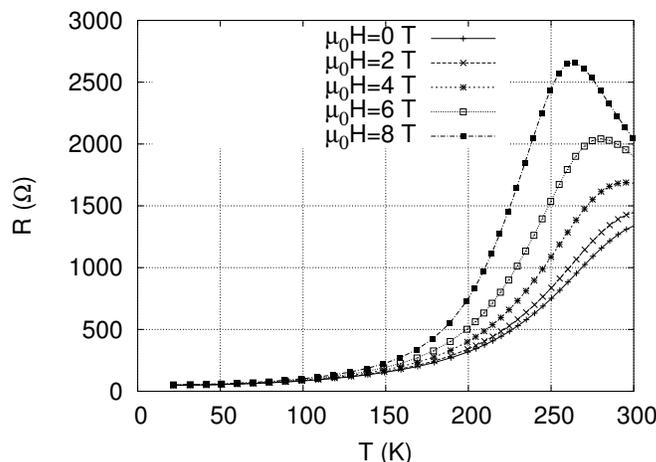


Figure 1.6 – Résistance d’un film de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sur MgO en-dessous de 300 K sous différents champs magnétiques H tels que $\mu_0 H_{app} = 0, 2, 4, 6$ et 8 T (Llobet Megias, 2000).

Pour ces types de composés, la *CMR* est donc un bon indicateur de la température de Curie lorsque la mesure directe de T_c par magnétométrie est difficile.

Millis *et al.* (1995) ont montré que le double échange n’est pas suffisant pour expliquer l’amplitude de la *CMR* dans $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ pour ($x \approx 0.2$ à 0.4). Ils montrent qu’il faut tenir compte notamment des interactions électron-phonon trouvant leur origine avec l’effet Jahn-Teller. D’autres approches ont été tentées pour expliquer la *CMR*, par exemple, Varma (1996) qui attribue la *CMR* à une réduction de localisation due à la diffusion induite par les fluctuations de spin sous l’application d’un champ magnétique.

D’autres phénomènes doivent aussi être prédits par une théorie « globale ». L’un d’eux est l’effet isotopique. La substitution d’ O^{16} par son isotope O^{18} dans $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_{3+\delta}$ entraîne une variation de T_c de l’ordre de 20 K soit $\approx 10\%$ (Guo Meng *et al.*, 1996), le couplage électron-phonon est donc un ingrédient nécessaire à toute modélisation complète. Même si on se restreint à la famille $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, la résistivité résiduelle varie sur 7 ordres de grandeur pour un dopage x dans l’intervalle $[0.15, 0.4]$.

Viret *et al.* (1997b) ont proposé un modèle de conduction basé sur une conduction à distance de saut variable¹¹, les électrons étant localisés par des potentiels aléatoires dépendant du spin. Bien que l’expression trouvée s’avère pouvoir décrire le transport sur divers composés balayant ainsi plusieurs ordres de grandeur de résistivité, il reste une difficulté car le libre parcours moyen des électrons déduit est inférieur à la distance entre *Mn* plus proches voisins et donc contraire à l’hypothèse de distance variable.

Ce qui précède met en évidence la physique très riche mise en jeu pour expliquer les propriétés des manganites à valence mixte du fait que différentes interactions, interaction de double échange, de super-échange, de type Jahn-Teller et d’ordre de charge, peuvent être modulées simplement en variant le dopage en trous ou la taille des cations. La complexité est importante car une description précise nécessite de tenir compte de la plupart de ces

¹¹« Variable Range Hopping »

interactions.

Les manganites ont aussi été beaucoup étudiés car Jin *et al.* (1994) ont observé une forte magnétorésistance à température ambiante (1300 % de magnétorésistance). Bien que cet effet, la CMR, ne soit important que pour des champs forts (tels que $\mu_0 H \approx 1$ à $2 T$), la forte magnétorésistance a fait espérer un transfert rapide du phénomène pour une utilisation dans des applications comme ce fut le cas pour la GMR (Baibich *et al.*, 1988). Pour la GMR, la magnétorésistance observée initialement était de $\approx 45\%$ dans un champ magnétique H tel que $\mu_0 H = 2 T$. (l'état antiferromagnétique était obtenu par couplage antiferromagnétique d'origine R.K.K.Y. à travers l'espaceur de chrome dans un superréseau $(Fe/Cr/Fe)_n$). Le transfert du phénomène de GMR a été rendu possible en réduisant le champ caractéristique pour lequel l'effet est observé (en découplant magnétiquement les couches magnétiques et contrôlant leur coercitivité) avec les « vannes de spins » (Dieny *et al.*, 1991).

Pour les manganites un autre mécanisme que la CMR doit être envisagé pour obtenir des effets notables dans un petit champ magnétique.

En utilisant des propriétés de transport tunnel dépendant du spin, différent de la CMR, il a été possible d'observer des effets de magnétorésistance dans des champ magnétiques nettement plus petits que ceux requis par la CMR. Ces études peuvent s'effectuer dans des matériaux granulaires (Coey, 1999) ou, pour un meilleur contrôle des interfaces des jonctions tunnel épitaxiales (Viret *et al.*, 1997b ; Lu *et al.*, 1996).

Bien que non-compétitifs en term de magnétorésistance à température ambiante face aux « vannes de spins » à cause notamment des T_c faibles ou des effets faibles obtenus à température ambiante, les deux approches, mais encore plus la seconde, restent très intéressantes du point de vue de la compréhension des mécanismes physiques du transport tunnel dépendant du spin. Pour ces types de dispositifs, le transport électronique se fait à travers des barrières ayant un caractère isolant. Les caractéristiques du magnéto-transport à travers des barrières isolantes sont fortement liées à la polarisation en spin des électrons de conduction.

L'étude de la polarisation requiert de connaître la structure de bande du manganite.

1.2.5 Structure de bande/Surface de Fermi de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Des calculs de bande effectués par Pickett & Singh (1996) ont montré pour $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ l'existence possible d'un gap au niveau de Fermi dans la sous-bande de spin minoritaire.

Étant donné que les calcul ne bandes ne donnent pas en général de valeurs quantitatives de gap et que la bande de conduction de spin minoritaire affleure le niveau de Fermi, des comparaisons avec l'expérience sont souhaitables. De plus pour les manganites, les calculs de bande ne peuvent pas prendre en compte le caractère dynamique de l'interaction de double échange, i.e. le couplage aux phonons.

C'est ce que Livesay *et al.* (2001) ont réalisé en utilisant une technique pénétrante qui a permis d'étudier la surface de Fermi dépendante du spin d'un cristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

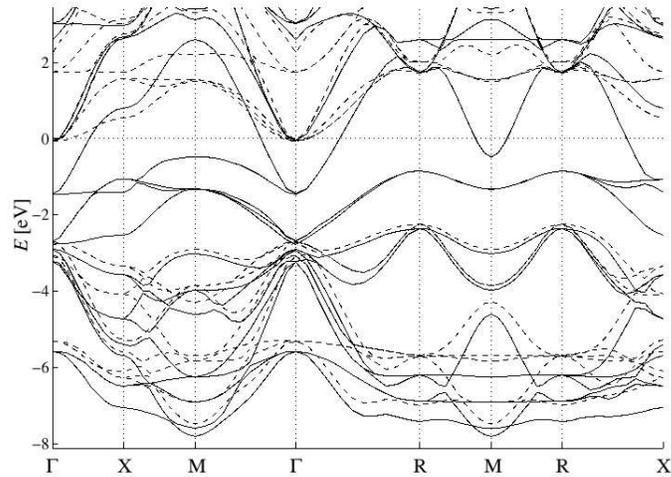


Figure 1.7 – Structure de bande de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Les bandes majoritaires et minoritaires sont montrées respectivement en traits continus et en pointillés (figure extraite de Livesay *et al.*, 2001).

Ils ont sondé les états occupés sur un cristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, en utilisant les interactions électrons-positrons¹². Cette technique est sensible aux états électroniques occupés et à leur moment de spin. La surface de Fermi correspond à une discontinuité dans l'occupation des états que la technique permet de mettre en évidence. Pour avoir une résolution en état de spin, les auteurs ont pu exploiter une polarisation partielle des positrons pour avoir une sensibilité en spin sur la surface de Fermi. Ils ont menés des calculs de bandes qu'ils ont confrontés à leurs résultats. La structure de bande obtenue est montrée sur la figure 1.7.

Leurs résultats (sur $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) sont en bonne concordance avec ceux de Pickett & Singh (1996) sur $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Ils confirment l'existence possible d'une polarisation de 100 % des électrons de conduction dans le massif.

Lors d'expériences de transport tunnel, ce ne sont plus les propriétés de volume qui sont sondées mais des propriétés spécifiques de la surface (ou des interfaces) car les électrons concernés dans ce type de transport proviennent de la surface des électrodes. De plus seuls les électrons de la bande de conduction sont sondés.

¹²La technique se dénomme en anglais « 2-dimensional Angular Correlation of electron-positron Annihilation Radiation » (2D-ACAR) (voir Hanssen & Mijnders, 1986, pour une approche théorique sur un autre demi-métal $NiMnSb$). Le spectromètre utilisé pour ces expériences est décrit par West *et al.* (1981).

Polarisation de surface

La polarisation de la surface de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ peut avoir des propriétés différentes de celle du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif.

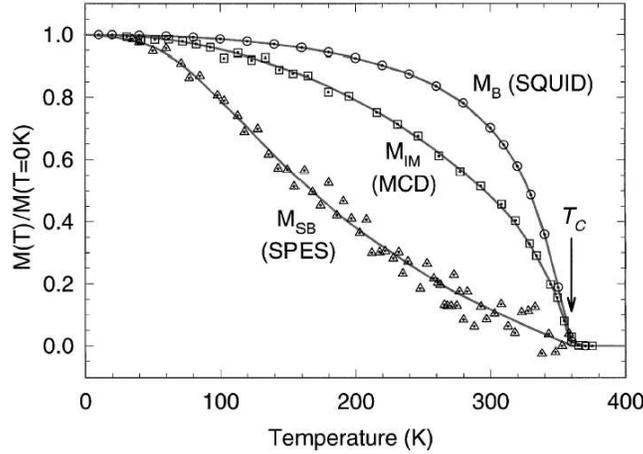


Figure 1.8 – Dépendance thermique de l'aimantation à différentes échelles de profondeurs de sonde. M_B , M_{IM} et M_{SB} correspondent respectivement à l'aimantation du massif, l'aimantation de surface intégrée sur une distance de ≈ 50 Å par MCD (mesure de dichroïsme circulaire au seuil L du manganèse) et de ≈ 5 Å pour M_{SB} (par SPES, i.e. spectroscopie de photoémission résolue en spin) qui est l'asymétrie de spin intégrée sur les états e_g et t_{2g} (d'après Park *et al.*, 1998b).

Park *et al.* (1998b) ont effectué des mesures spectroscopiques de photoémission résolue en spin sur un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Cette mesure, sensible aux quelques premiers plans atomiques¹³ du film de manganite, met en évidence un gap de spin minoritaire au niveau de Fermi et une aimantation qui chute plus vite que celle d'un monocristal (cf figure 1.8).

La couche ayant subi une série de recuit dans une chambre ultra vide, le problème de la stoechiométrie en oxygène de la surface, problème déjà posé pour des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ n'ayant pas subi ce type de préparations de surface, se pose ici de manière encore plus forte.

Pour des jonctions tunnel, l'interface du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est différente. Elle n'est pas en contact avec le vide mais avec l'isolant qui peut être le $SrTiO_3$.

Pailloux *et al.* (2002b) ont étudié par TEM haute résolution, en utilisant une analyse des pertes en énergie des électrons près des seuils d'absorption Mn_{2p} et O_{1s} (EELS¹⁴), l'interface $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/SrTiO_3$ dans une multicouche $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/SrTiO_3/Co$. Leurs résultats tendent à montrer que la terminaison du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est $La_{2/3}Sr_{1/3}O$. Ils observent que la valence du Mn près de l'interface semble ne pas être différente de celle du massif.

¹³le libre parcours moyen des photo-électrons est ≈ 5 Å

¹⁴electron energy loss spectroscopy

Toutes ces propriétés d'interfaces peuvent être très sensibles aux défauts cristallographiques et à un problème de stœchiométrie en oxygène du fait du mécanisme de double échange sous-jacent.

1.2.6 Non-stœchiométrie et défauts dans les manganites

Un défaut possible est l'écart à la stœchiométrie en oxygène qui modifie le dopage en trous. Pour la famille $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, par exemple, en faisant varier la stœchiométrie en oxygène selon la formule $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$, le dopage en trous passe de x à $x + 2\delta$. Cette hors-stœchiométrie peut être maîtrisée mais n'est pas un problème trivial dans le cas des manganites. Prenons l'exemple de la préparation de céramiques de manganite. La préparation se fait sous atmosphère contrôlée permettant de choisir la pression d'oxygène correspondant à un composé stœchiométrique en oxygène.

Les pressions d'oxygène pour lesquelles l'équilibre thermodynamique correspond à un composé stœchiométrique sont très différentes lorsqu'on passe de $LaMnO_3$ à $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Les conditions de préparation ne sont donc pas transférables lorsqu'on passe d'une composition à une autre.

Dans le cas de $LaMnO_3$ les composés stœchiométriques sont obtenus pour des pressions d'oxygène entre 10^{-22} et 10^{-12} Pa à 873 K alors que pour $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ le composé stœchiométrique se trouve sur une gamme assez restreinte de pressions autour de 10^{-10} Pa à 873 K (Mizusaki *et al.*, 2000b).

À titre d'exemple une céramique de $LaMnO_3$ préparée sous 10^5 Pa d' O_2 est très nettement sur-stœchiométrique ($LaMnO_{3+\delta}$ avec $\delta \approx 0.17$ soit 34% de Mn^{4+}). C'est pourquoi l'anti-ferromagnétique « $LaMnO_3$ » peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique selon les conditions de préparation (Pauthenet & Veyret, 1970 ; Huang *et al.*, 1997).

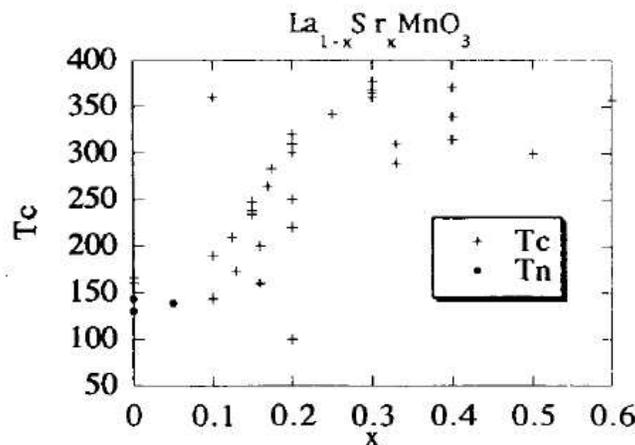


Figure 1.9 – Compilation de températures de Curie (T_c) et de Néel (T_N) dans les composés du type $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Coe *et al.*, 1999).

Coey *et al.* (1999) ont relevé qu'il existe une grande variabilité des T_c rapportées dans la littérature, par exemple pour $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ et $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (voir figure 1.9). La cause n'est peut-être pas seulement un problème de stœchiométrie (difficulté de doser l'oxygène ou les lacunes). D'autres problèmes peuvent en être la cause, par exemple des défauts structuraux.

La variabilité des propriétés du manganite en fonction de défauts structuraux peut être étudiée en introduisant des défauts par implantation d'ions. De l'implantation ionique d'ions argon ou argent dans $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$, par exemple, peut résulter une augmentation du pic de résistance voire, pour une plus forte implantation ionique, la suppression du comportement métallique à basse température (Bathe *et al.*, 2000 ; C.-H. Chen *et al.*, 1996) qui est associée à un désordre structural ou à l'apparition d'une phase secondaire. Bathe *et al.* (2000) montrent qu'un recuit à 1023 K après implantation permet de retrouver un comportement en transport similaire à celui des films non-implantés car une très bonne structure des films est retrouvée (les auteurs supposent qu'il y a ségrégation de l'Ag pendant le recuit).

Si on passe au cas des couches minces de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ d'autres effets que les défauts cristallographiques cités précédemment ou de non-stœchiométrie peuvent entraîner des modifications par rapport aux propriétés du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif.

1.2.7 Manganites en couches minces

Le développement rapide de l'élaboration des manganites en couches minces a fortement bénéficié des efforts de recherche qui ont porté sur l'étude des supraconducteurs à haute T_c en couches minces (Holzapfel *et al.*, 1992). Les techniques de dépôt de ces pérovskites de Cu sont similaires à celles de Mn .

Dans les couches minces, par rapport au massif, une dimension est réduite, elle peut entraîner des propriétés distinctes du massif. En outre l'effet des surfaces et interfaces est exacerbé et pourrait dominer certaines propriétés physiques.

Par exemple, en ce qui concerne les propriétés électriques des interfaces, Borges *et al.* (2001) ont déduit de mesures de résistivité pour des films de différentes épaisseurs qu'il pouvait exister une épaisseur « électriquement » morte de ≈ 4 nm. Par la suite, Ziese *et al.* (2002) ont montré que ces couches mortes n'existent pas et que l'inclusion d'effets de diffusions dus à la taille finie des films pouvaient expliquer la dépendance de la conductance électrique en fonction de l'épaisseur des films en considérant un libre parcours moyen des électrons de 1.7 nm. Ziese *et al.* (2002) montrent donc qu'il n'y a pas d'épaisseur morte « électriquement ». Par ailleurs des films et multicouches avec une épaisseur de 5 nm ont été faits et sont métalliques avec une température de Curie proche du massif. Il est raisonnable de penser que ces divergences sont liées à un problème de synthèse des matériaux et notamment de la maîtrise des interfaces de ces matériaux.

Par ailleurs, dans les couches minces l'existence de contraintes peut aussi induire une modification des propriétés du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ par rapport au massif.

Les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ peuvent être épitaxiés sur divers substrats tels que $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, $NdGaO_3$ de différentes coupes cristallographiques. De tels substrats possèdent, en général, un paramètre de maille différent de celui du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. L'hétéroépitaxie du film implique qu'il est soumis à des contraintes épitaxiales qui peuvent relaxer au-dessus d'une épaisseur critique ≈ 100 nm pour une épitaxie sur $SrTiO_3$ (001) (Ranno *et al.*, 2002). Les propriétés de ces couches contraintes sont distinctes de celles du matériau massif.

En plus de l'effet de champ démagnétisant dû à la forme aplatie des couches minces, les films sous contraintes ont une anisotropie magnétique différente de celle d'un cristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif à cause de couplages magnétoélastiques importants. Connaissant les paramètres cristallographiques des films, l'anisotropie magnétoélastique créée peut être estimée à partir du paramètre de maille du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif servant de référence (O'Donnell *et al.* (1998a), voir aussi chapitre 2).

Selon le type de contraintes épitaxiales, l'aimantation spontanée peut être planaire ou perpendiculaire et l'anisotropie peut changer en fonction de la température (Tsui *et al.*, 2000).

Dans le plan l'anisotropie est quadratique, pour une épitaxie sur une surface quadratique de $SrTiO_3$ (001), d'axe de facile aimantation [110] (Lecoeur *et al.*, 1997 ; Suzuki *et al.*, 1997), l'anisotropie planaire est uniaxiale sur une surface de symétrie 2, $SrTiO_3$ (011), d'axe de facile aimantation [110] (Berndt *et al.*, 2000).

Pour des films non-épitaxiés, des contraintes dues à une différence des coefficients de dilatation thermique peuvent avoir des effets importants pour $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur saphir ($11\bar{2}0$) (Choi *et al.*, 2001).

Certains auteurs prétendent que les films relaxés par recuits ont une T_c plus proche du massif. Au contraire Maurice *et al.* (2002) ont montré que les T_c plus proche du massif sont obtenues pour des films tout contraints.

Il est donc important de s'intéresser aux propriétés électriques et magnétiques des manganites en dimension réduite (film) et de résoudre le flou qui entoure certaines propriétés. La connaissance des propriétés magnétiques et électriques du matériau massif monocristallin n'est pas suffisante pour connaître les propriétés magnétiques et électriques des films épitaxiés auxquels nous nous intéressons.

Il va de soi que l'autre intérêt est celui de la mise en œuvre d'une électrode de manganite dans un système magnétorésistif (spin tunnel, GMR-CPP, ou injection de spin vers un matériau non magnétique). L'étude et la compréhension de l'état de films de manganites y est aussi nécessaire afin de comprendre en détails le mécanisme de transport, y compris sa dépendance en température, champ, voire tension.

Le premier point présenté ici est donc celui du rôle des contraintes qui fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2

Contraintes épitaxiales, déformations et anisotropies magnétiques induites

2.1 Introduction

De nombreuses études d'électronique de spin sont menées sur certains manganites du fait de leur caractère demi-métallique. Cette propriété très singulière est intéressante notamment pour améliorer la compréhension du mécanisme de l'effet tunnel dépendant du spin. La bonne cristallinité des échantillons est une condition nécessaire pour obtenir cette propriété. Pour obtenir cette propriété en couche mince il est avantageux de réaliser des dispositifs entièrement épitaxiaux. Un film est dit épitaxié lorsqu'il reproduit la structure cristallographique du substrat. Ces types de dispositifs permettent d'avoir une géométrie contrôlée des interfaces qui facilite l'interprétation des résultats et d'éliminer les joints de grains.

Les dispositifs étudiés ici sont hétéroépitaxiaux, c'est-à-dire que le matériau du film est distinct du substrat. Les paramètres de mailles du film s'adaptent à ceux du substrat. L'hétéroépitaxie implique donc que les couches déposées sont soumises à des contraintes du fait que les substrats possèdent, en général, un paramètre de maille différent de celui des couches. Dans le cas des manganites épitaxiales, elles peuvent engendrer des déformations qui peuvent être de l'ordre du pour-cent en utilisant les substrats disponibles dans le commerce.

Une bonne connaissance des contraintes et de leur relaxation rend possible l'étude des modifications de certaines propriétés physiques des films de manganite sous contraintes. Ces déformations peuvent être mesurées par diffraction X. L'objet de ce chapitre est l'étude de ces modifications, notamment les propriétés magnétiques dont les modifications sont les plus notables.

Tout d'abord, je ferai un résumé condensé des connaissances en ce qui concerne les contraintes dans les manganites à l'état massif, je rappellerai les différentes énergies mises

en jeu lors de déformations d'un matériau magnétique. Je présenterai des mesures de contraintes effectuées par diffraction X et la relaxation dans les films. Je passerai à l'étude des modifications du magnétisme sous contraintes, l'effet sur la température d'ordre et l'apparition des anisotropies magnétiques. Alors, je présenterai des mesures d'ordre local par absorption X qui sont une tentative pour établir la déformation locale d'un film contraint. Finalement, je présenterai une étude de magnétorésistance anisotrope s'appuyant sur la connaissance de l'anisotropie magnétique d'un film.

2.1.1 Les points clefs des contraintes dans les manganites massifs

On se limitera essentiellement aux composés ayant un dopage proche de 30 % pour ce qui concerne les propriétés magnétiques. Pour ce taux de dopage, les manganites sont de manière générale ferromagnétiques et « métalliques » ($dR/dT > 0$) à basse température et au-dessus de la température d'ordre, elles sont paramagnétique et isolant ($dR/dT < 0$).

Dans le cas des échantillons massifs, on peut expérimentalement exercer des contraintes de deux façons : soit en modifiant le rayon ionique du site A (r_A) par substitution chimique (pression chimique), soit en appliquant une pression hydrostatique.

Soumis à l'un de ces deux types de contrainte, une propriété magnétique est significativement modifiée : la température de Curie (Radaelli *et al.*, 1997). On mesure aussi une modification de la conductivité électrique sous pression hydrostatique (De Teresa *et al.*, 1996).

Dans l'approximation des liaisons fortes, on trouve que la largeur de la bande de conduction W dépend dans une première approximation de ω l'angle $Mn-O-Mn$ et de $\langle Mn-O \rangle$ la distance $Mn-O$ moyenne. En calculant les intégrales de recouvrement entre les orbitales 3d du Mn et 2p de l'oxygène (W. A. Harrison, 1980) il vient :

$$W \propto \frac{\cos \omega}{\langle Mn-O \rangle^{3.5}} \quad (2.1)$$

Radaelli *et al.* (1997) remarquent qu'il existe une forte corrélation entre la largeur de bande de conduction W et la T_c des films en fonction de $\langle r_A \rangle$.

En supposant que la T_c varie comme W , Laukhin (1997) a montré que les observations de modifications de T_c en fonction de $\langle r_A \rangle$ faites par Radaelli *et al.* (1997) sont en désaccord d'environ un ordre de grandeur. Ils proposent qu'il faut tenir compte d'effets supplémentaires, par exemple l'effet Jahn-Teller (Millis *et al.*, 1996).

Sous pression hydrostatique les manganites à dopage entre 25 et 30 % montrent expérimentalement une augmentation de température de Curie dT_c/dP qui varie dans l'intervalle 5 – 50 K/GPa (Radaelli *et al.*, 1997). D'après ces auteurs, pour $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ qui a une T_c d'environ 260 K la variation de T_c sous pression hydrostatique atteint 20 K/GPa et pour $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ qui a une T_c plus élevée et plus proche de celle du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, la variation de T_c sous pression est plus petite et vaut 6 K/GPa. La variation de T_c sous pression

2.1 Introduction

de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ n'est pas donnée dans la référence (Radaelli *et al.*, 1997) nous pourrions approximer sa valeur de dT_c/dP par celle du $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ car ce sont les composés les plus proches au niveau des paramètres cristallographiques et des propriétés magnétiques (la T_c de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est $\approx 360 K$).

On a vu ici que les manganites à l'état massif sont fortement sensibles à une pression externe. Il est donc nécessaire de connaître et donc d'étudier les contraintes (et les effets de celles-ci) des films épitaxiés de manganite avant d'effectuer, par exemple, des mesures de magnéto-transport dans des structures plus compliquées.

2.1.2 Approche envisagée pour étudier la contrainte de films épitaxiés

Dans le cas des films épitaxiés, les contraintes à considérer sont biaxiales. Dans ce cas, si on suppose que l'octaèdre subit une déformation tétragonale, le diagramme de bande se modifie puisqu'on lève entièrement la dégénérescence des électrons e_g dans l'image ionique (ce n'est plus vrai si les octaèdres font une rotation sans se déformer), ce qui entraîne une localisation des électrons concernés (Millis *et al.*, 1998). Millis introduit deux quantités macroscopiques pertinentes, α qui est la variation relative de T_c sous l'effet d'une déformation isotrope ϵ^α et Δ qui est la variation relative de T_c sous une déformation biaxiale ϵ^γ où $\epsilon^\alpha = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = dV/V$ et $\epsilon^\gamma = \epsilon_{zz} - (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})/2$ pour une contrainte biaxiale dans le plan perpendiculaire à l'axe z^1 . La dérivée première de T_c en fonction de ϵ^γ est nulle pour un cristal cubique car si un cristal cubique est déformé de ϵ^γ ou de $-\epsilon^\gamma$, les cristaux obtenus sont identiques. Leur T_c est donc identique.

Les coefficients α et Δ sont définis par :

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{d\epsilon^\alpha} \\ \Delta &= \frac{1}{T_c} \frac{d^2T_c}{d\epsilon^{\gamma 2}} \quad \text{car} \quad \frac{dT_c}{d\epsilon^\gamma} = 0\end{aligned}\tag{2.2}$$

La première relation peut être estimée à partir des résultats sur le massif en utilisant l'expression de la compressibilité $\kappa = 3/c^\alpha$ où c^α est la constante élastique correspondant au mode de déformation volumique. Les constantes élastiques sont présentées plus en détails dans la partie 2.1.3 (page 20). On trouve donc $\kappa = \frac{3}{c^\alpha} = -\frac{\partial V}{V \partial P} = -\frac{\epsilon^\alpha}{\partial P}$ donc on a :

$$\alpha = -\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dP} \frac{c^\alpha}{3}$$

En utilisant la constante élastique c^α du $La_{0.87}Sr_{0.13}MnO_3$ du tableau 2.1 et $T_c = 360 K$, on trouve $\alpha \approx -3$ soit $\Delta T_c/T_c = 3\%$ pour $\epsilon_\alpha = 1\%$. Ces deux quantités, α et Δ , peuvent être calculées à partir des mesures expérimentales sur couches minces et il est donc possible

¹dans une symétrie cubique, le tenseur des déformations peut être diagonalisé, les valeurs propres sont notées ϵ^α , ϵ^γ et ϵ^e et correspondent respectivement aux modes propres de déformations volumique, quadratique et de cisaillement purs

de les comparer aux valeurs de α déduites des expériences sur échantillons massifs sous pression hydrostatique.

Dans le cas de contraintes biaxiales, on modifie aussi l'anisotropie magnétique du manganite. C'est ce type de contraintes que l'on peut réaliser par épitaxie de couches minces. L'effet le plus important est l'apparition d'une anisotropie uniaxiale perpendiculaire au plan de la contrainte (perpendiculaire au plan de la couche mince) (O'Donnell *et al.*, 1998a). Ce type d'anisotropie peut être d'un ordre de grandeur supérieur à ceux des monocristaux pour des déformations de $\approx 1\%$ et possède une symétrie différente. L'origine de l'anisotropie magnétique dans le plan du film est moins bien connue. L'anisotropie planaire d'un film peut être modifiée en changeant le cation du site pérovskite A (Steenbeck & Hiergeist, 1999) mais elle reste du même ordre de grandeur que l'anisotropie observée sur des cristaux non contraints. L'anisotropie dans le plan pourra être comparée aux mesures d'anisotropie sur monocristaux (Suzuki *et al.*, 1998).

Pour réaliser une étude des effets des contraintes sur les propriétés magnétiques d'un film, il est primordial de bien connaître l'état de déformation des films étudiés puisque c'est lui-même qui gouverne ces propriétés. Comme il sera montré par la suite (cf figure 2.5 page 36), il existe une épaisseur critique de l'ordre de 100 nm à partir de laquelle les films ne possèdent plus un état de contrainte uniforme. Je discuterai en premier lieu les contraintes et leur relaxation, et finalement les modifications du magnétisme en fonction des déformations.

Tout d'abord pour connaître l'origine des déformations, il s'agit de redéfinir les équations qui les gouvernent. Si les déformations sont homogènes et suffisamment petites, celles-ci entraînent des déformations qui sont essentiellement décrites par la théorie phénoménologique de l'élasticité linéaire des milieux continus. Les termes magnétoélastiques peuvent aussi être la cause de déformations mais sont généralement plusieurs ordres de grandeur inférieurs à ceux de l'élasticité. Les anisotropies magnétiques sont décrites par les différentes contributions magnétiques à l'énergie libre. Pour un film, ces différentes contributions sont l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie de forme, l'anisotropie magnétoélastique et l'anisotropie de surface. Voyons tout d'abord l'élasticité.

2.1.3 L'élasticité en symétrie cubique

Le composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ à l'état massif monocristallin est rhomboédrique. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ possède ainsi six constantes élastiques indépendantes qui ont été mesurées dans cette symétrie (cf tableau 2.1) (Hazama *et al.*, 2000). D'autres constantes pour le composé proche $\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{MnO}_3$ ont aussi été mesurées dans une symétrie cubique (Darling *et al.*, 1998). Les valeurs expérimentales sont retranscrites dans le tableau 2.1. On peut notamment en déduire un coefficient de Poisson ν qui vaut 0.41 d'après (Darling *et al.*, 1998).

Certains résultats publiés montrent que lors de l'épitaxie de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sur un substrat pérovskite en-dessous d'une épaisseur critique, il est possible d'avoir des films dont la

2.1 Introduction

Tableau 2.1 – Correspondance entre notation de Voigt et de forme irréductible et, les valeurs expérimentales à 300 K des constantes élastiques de monocristaux massifs de manganite ou films transcrites en symétrie cubique. Les valeurs sont données en GPa.

notation de Voigt	notation symétrisée <small>(Callen & Callen, 1963)</small>	cristal <i>La_{0.87}Sr_{0.13}MnO₃</i> <small>(Darling <i>et al.</i>, 1998)</small>	cristal <i>La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃</i> <small>(Hazama <i>et al.</i>, 2000)</small>	film <i>La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃</i> <small>(So <i>et al.</i>, 2003)</small>
$C_{11} + 2C_{12}$	c^α	544.44	418	460
$C_{11} - C_{12}$	c^γ	68.6	–	100
$2 \times C_{44}$	c^ε	133	–	100

symétrie est modifiée du fait des contraintes (Kreisel *et al.*, 2002) c'est-à-dire que la distorsion rhomboédrique peut disparaître (Maurice *et al.*, 2003). La relaxation s'effectuerait en deux temps : d'abord relaxation de la symétrie tout en gardant des paramètres de maille identiques puis pour une épaisseur plus importante la relaxation des paramètres de maille commence (Maurice *et al.*, 2003). Comme la relaxation rhomboédrique semble ne pas modifier les paramètres de maille du film, nous traiterons l'élasticité de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* en supposant une symétrie cubique. Dans ce cas, les propriétés élastiques du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* sont données par trois constantes c^α, c^γ et c^ε telles que la densité d'énergie élastique s'écrit (Callen & Callen, 1963) :

$$E_{elastique} = \frac{1}{6}c^\alpha(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})^2 + \frac{1}{2}c^\gamma\left\{\frac{2}{3}(\varepsilon_{zz} - \frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}}{2})^2 + \frac{1}{2}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2\right\} + c^\varepsilon(\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2) \quad (2.3)$$

où les ε_{ij} définissent le tenseur des déformations. Les substrats sur lesquels nous avons épitaxiés *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* sont *SrTiO₃*, *LaAlO₃* et *MgO*, toujours de coupe (001). *SrTiO₃* et *MgO* sont cubiques. Si une contrainte épitaxiale existe entre un manganite supposé cubique et l'un de ces substrats alors la contrainte est biaxiale. *LaAlO₃* lui est cubique au-dessus de $\approx 520^\circ\text{C}$ et devient rhomboédrique à plus basse température. Par rapport à la maille pérovskite, cet abaissement de symétrie modifie les angles, par exemple si la direction de haute symétrie rhomboédrique est (111), l'angle entre (001) et (100) vaut 90.26° au lieu de 90° . Cet angle est fortuitement identique à celui observé dans le cas d'un monocristal *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*.

Dans un premier temps, on négligera la symétrie rhomboédrique que le substrat *LaAlO₃* possède à 300 K et on fera l'approximation que sa symétrie est cubique, c'est-à-dire que les contraintes que subit un film de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* épitaxié sur *LaAlO₃* sont aussi supposées biaxiales. Cette approximation n'étant pas justifiée *a priori*, sa validité sera rediscutée à la fin du chapitre lors de l'étude de l'effet des déformations sur l'anisotropie magnétique d'un film de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* contraint sur *LaAlO₃*. Dans le cas d'une contrainte biaxiale, on peut poser $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\parallel}$ et $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp}$. Les termes de cisaillement étant nuls, l'équation 2.3 se réduit comme suit :

$$E_{elastique} = \frac{1}{6}c^\alpha(\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{\parallel})^2 + \frac{1}{3}c^\gamma(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})^2 \quad (2.4)$$

Cette équation décrit un matériau cubique uniformément contraint. Si le matériau n'est pas uniformément contraint, pour utiliser cette équation, il faut connaître le champ de déformations et intégrer sur tout le volume de l'échantillon pour trouver l'énergie élastique totale. Dans le cas hétérogène, il est difficile de connaître exactement le champ de déformation donc l'énergie élastique totale. Nous l'appliquerons donc seulement aux films dont les contraintes sont uniformes (films non relaxés).

Finalement on peut comprendre les contraintes épitaxiales par une expérience de pensée qui est la suivante : l'épitaxie engendre des contraintes épitaxiales qui sont identiques à celles qu'il faut appliquer à une couche mince de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ libre pour adapter son paramètre de maille à celui du substrat. La couche mince libre ainsi adaptée est ensuite déposée sur le substrat par un collage atomique. Ces contraintes entraînent une modification de la symétrie du film magnétique. Le changement de symétrie du film peut entraîner des modifications des propriétés magnétiques du film très importantes. Par exemple les anisotropies du magnétisme en fonction de la symétrie de cristal qui sont décrites phénoménologiquement par l'anisotropie magnétocristalline.

2.1.4 Anisotropie magnétocristalline

Dans un matériau magnétique cristallisé, l'aimantation possède des orientations privilégiées liées aux directions cristallographiques. Cette source d'anisotropie est appelée « anisotropie magnétocristalline ».

Dans le cas de la symétrie cubique (symétrie d'ordre 4), on définit les cosinus directeurs de l'aimantation α_1 , α_2 et α_3 par rapport aux axes quaternaires x , y et z . La densité d'énergie magnétocristalline s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{magnétocristal} = K_1(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.5)$$

État de l'art dans le massif

À notre connaissance, Il n'existe dans la littérature que deux mesures d'anisotropie de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur monocristaux et leurs résultats sont contradictoires. Les deux mesures ne donnent que la première constante d'anisotropie K_1 en symétrie rhomboédrique qui est une anisotropie uniaxiale (Perekalina *et al.*, 1990 ; Suzuki *et al.*, 1998). Dans les deux cas, les constantes sont déterminées par une mesure de couple par rotation dans le plan (001) cubique. D'après (Perekalina *et al.*, 1990), la constante K_1 vaut $(22.5 - 38 \text{ kJ.m}^{-3})$. D'après (Suzuki *et al.*, 1998), la constante K_1 vaut 1.8 kJ.m^{-3} .

Les anisotropies mesurées correspondent à un champ d'anisotropie de l'ordre de 100 mT pour la première référence et environ 10 fois plus petit pour la seconde référence. Il y a un désaccord d'un ordre de grandeur sur les constantes d'anisotropies entre les deux articles. La symétrie d'ordre 2 dans le plan (001) cubique des mesures d'anisotropie est attribuée à la symétrie rhomboédrale bien que les cristaux soit significativement maclés (au moins dans le deuxième cas). Ce problème n'est pas abordé dans le premier papier et, bien qu'abordé dans le deuxième papier, il n'y est pas élucidé. Il est possible que ce soit aussi

2.1 Introduction

le cas dans le premier papier, sinon les mesures auraient probablement été réalisées en faisant une rotation selon un autre axe, l'axe (110) par exemple (en notation cubique) qui permet de passer par l'axe ternaire de plus haute symétrie du rhomboèdre où l'énergie d'anisotropie atteint un extrêum. La contradiction de la symétrie d'ordre 2 observée et le maillage dans la seconde référence laisse planer une incertitude forte sur la valeur expérimentale de l'anisotropie magnétocristalline du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Khapikov *et al.* (2000) ont observé les domaines magnétiques par imagerie magnétooptique. Ils en déduisent que l'anisotropie devrait être de type rhomboédrique et que l'axe de facile aimantation serait possiblement dans le plan perpendiculaire à l'axe de haute symétrie rhomboédrique.

Lorsque $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est épitaxié sur un substrat, il est soumis à des contraintes anisotropes. Ces contraintes entraînent un abaissement de symétrie du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ par rapport à la symétrie cubique pérovskite. Dans notre cas on montrera que le film devient essentiellement tétragonal. Pour cette symétrie l'anisotropie magnétocristalline s'écrit en utilisant les notations de la figure 2.1 (page 23) :

$$E_{magnetocristal} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos 4\phi + \dots \quad (2.6)$$

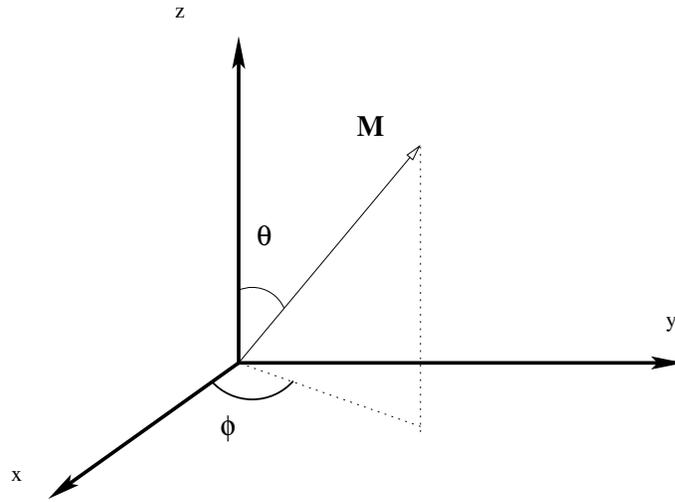


Figure 2.1 – Notations utilisées pour les angles ϕ et θ définissant la direction de l'aimantation. La direction z indique la direction perpendiculaire au plan des films.

En général pour cette symétrie, le terme K_1 correspond à une anisotropie uniaxiale selon z qui est la plus forte. Les autres termes sont souvent négligés pour l'anisotropie selon z. Le terme en K_3 lui correspond à la symétrie d'ordre 4 dans le plan perpendiculaire à l'axe z. Dans ce plan, pour étudier l'anisotropie planaire, on ne peut plus négliger ce terme car c'est le terme qui domine. On peut déterminer les anisotropies induites par l'abaissement de symétrie par des effets magnétoélastiques à partir de propriétés du matériau non déformé.

2.1.5 Énergie magnétoélastique

Les effets magnétoélastiques sont dus au couplage entre l'aimantation et les déformations du réseau. L'origine microscopique de ce couplage spin-réseau est le couplage spin-orbite. Ces effets sont la cause de la magnétostriction. Ils sont aussi la cause de l'effet magnétoélastique inverse, c'est-à-dire l'apparition d'une anisotropie induite dans un matériau ferromagnétique déformé. De même que pour le cas de l'élasticité, nous tiendrons compte seulement des premiers termes magnétoélastiques. Dans ce cas, les effets magnétoélastiques en symétrie cubique sont décrits par trois constantes B^α , $B^{\gamma,2}$ et $B^{\varepsilon,2}$ correspondant aux modes propres de déformations du cube, respectivement volumique, quadratique et de cisaillement. En symétrie cubique, la densité d'énergie magnétoélastique $E_{mél}$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
 E_{mél} = & \frac{B^\alpha}{3}(\varepsilon_{xx}^* + \varepsilon_{yy}^* + \varepsilon_{zz}^*) + \\
 & B^{\gamma,2} \left[\frac{2}{3}(\varepsilon_{zz}^* - \frac{\varepsilon_{xx}^* + \varepsilon_{yy}^*}{2})(\alpha_3^2 - \frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}{2}) + \frac{1}{2}(\varepsilon_{xx}^* - \varepsilon_{yy}^*)(\alpha_1^2 - \alpha_2^2) \right] \\
 & + 2B^{\varepsilon,2}(\varepsilon_{yz}^* \alpha_2 \alpha_3 + \varepsilon_{zx}^* \alpha_3 \alpha_1 + \varepsilon_{xy}^* \alpha_1 \alpha_2)
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

où les déformations ε_i^* sont les déformations définies à partir du paramètre de maille du matériau relaxé supposé non-magnétique² et les constantes magnétoélastiques B^i sont le produit d'une constante magnétoélastique λ^i par une constante élastique c^i :

$$\begin{aligned}
 B^\alpha &= -\lambda^{\alpha,0} c^\alpha \\
 B^{\gamma,2} &= -\lambda^{\gamma,2} c^\gamma \\
 B^{\varepsilon,2} &= -\lambda^{\varepsilon,2} c^\varepsilon
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Avec les mêmes arguments que dans la section 2.1.3, les termes de cisaillement ne contribuent pas et pour des contraintes biaxiales l'équation 2.7 peut être simplifiée. On obtient alors :

$$\begin{aligned}
 E_{mél} = & \frac{B^\alpha}{3}(\varepsilon_\perp^* + 2\varepsilon_\parallel^*) + \\
 & B^{\gamma,2} \left[\frac{2}{3}(\varepsilon_\perp^* - \varepsilon_\parallel^*)(\alpha_3^2 - \frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}{2}) \right]
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Le premier terme est proportionnel à $\varepsilon_\perp^* + 2\varepsilon_\parallel^* = \varepsilon^\alpha$ soit $\Delta V/V$, c'est le terme magnétoélastique de volume. Le second terme est proportionnel à $\varepsilon_\perp^* - \varepsilon_\parallel^* = \varepsilon^\gamma$.

Dans ce manuscrit, nous utiliserons deux notations différentes pour désigner les déformations. La première notation utilisée ici est du type ε_i^* . Elle désigne les déformations par rapport au matériau virtuellement non-magnétique. Une seconde notation sera utilisée plus loin car elle est utile lors des mesures expérimentales. Elle est du type ε_i (sans l'astérisque) et désigne par contre les déformations par rapport au matériau magnétique réel.

²les modifications du paramètre de maille du matériau dues au magnétisme sont ici incluses dans la constante de magnétostriction de volume

2.1 Introduction

Bien que souvent ignorée, la constante magnétoélastique de volume B^α n'est pas automatiquement négligeable par rapport à la constante de magnétostriction quadratique. On trouve des valeurs pour la magnétostriction de volume $\lambda^{\alpha,0}$ dans la famille des manganites qui peuvent être plus fortes que la magnétostriction quadratique. Les variations de volume sont de 0.05 % pour $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (Abramovich *et al.*, 2001) ou de 0.1% pour un autre composé manganite à la composition plus proche de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $La_{0.6}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_3$ d'après (Ibarra *et al.*, 1995). La magnétostriction quadratique $\lambda^{\gamma,2}$ d'un monocristal de $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ synthétisé par méthode des flux³ (Ghivelder *et al.*, 2001) a été mesurée au laboratoire dans la gamme de température 2 – 300 K⁴.

À basse température la magnétostriction quadratique atteint $8 \cdot 10^{-5}$ (voir figure 2.2).

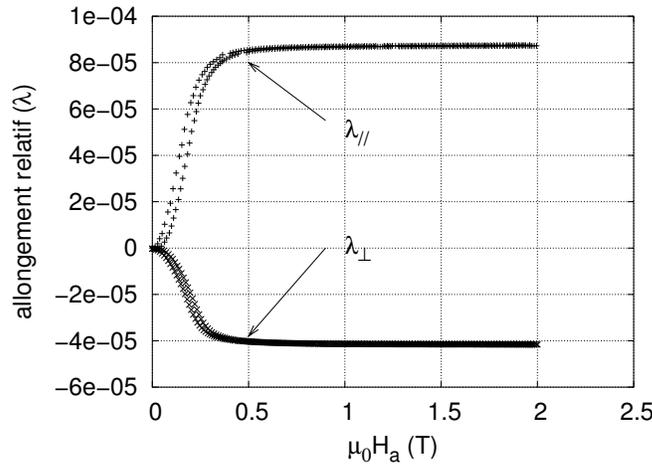


Figure 2.2 – Allongement relatif parallèle et perpendiculaire au champ appliqué d'un cristal de $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ à 5 K en fonction du champ appliqué. L'allongement est mesuré selon l'axe 4.

Sur la figure 2.3, on voit la dépendance thermique de la magnétostriction parallèle $\lambda_{||}$ et perpendiculaire λ_{\perp} au champ appliqué. Pour s'affranchir des effets d'une anisotropie de l'état magnétique à champ nul, la magnétostriction quadratique se calcule comme suit : $\lambda^{\gamma,2} = 2/3(\lambda_{||} - \lambda_{\perp})$. La magnétostriction chute plus vite que l'aimantation spontanée mais à 300 K la magnétostriction vaut encore 30 % de sa valeur à basse température et l'aimantation $\approx 50 - 60\%$. Cette mesure servira de référence pour quantifier les effets magnétoélastiques dans les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Cette utilisation est justifiée du fait de la grande similarité des deux composés (ils ont une T_c similaire).

L'énergie magnétoélastique n'est pas le seul terme qui peut donner de l'anisotropie magnétique, il faut aussi tenir compte du terme d'anisotropie de forme.

³les remerciements sont dûs à Marin Gospodinov qui a fourni le monocristal (Institute of Solid State Physics, Bulgarian Academy of Sciences, 1184 Sofia, Bulgaria).

⁴les mesures ont été réalisées par Mehdi Amara and Ivica Aviani.

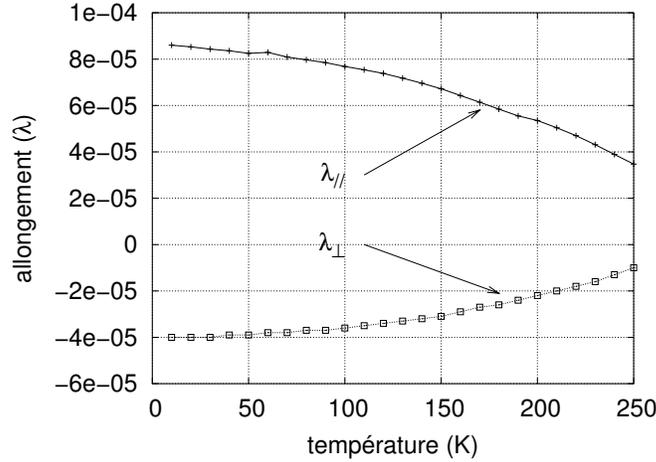


Figure 2.3 – Dépendance thermique de la magnétostriction quadratique d’un cristal de $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ (les croix sont la magnétostriction longitudinale ($\lambda_{||}$) et les carrés la magnétostriction transverse (λ_{\perp})).

2.1.6 Anisotropie de forme

L’anisotropie de forme est due à l’énergie de champ démagnétisant. Dans une couche mince, on définit le rapport d’aspect r qui est le rapport entre son épaisseur et sa largeur (ou sa longueur). r est de plusieurs ordres de grandeur inférieur à 1. Par exemple un film de 100 nm d’épaisseur et de $10 \times 10\text{ mm}^2$ de section donne un rapport d’aspect épaisseur sur r qui vaut 10^{-5} . Le champ démagnétisant \vec{H}_D est donné par la formule suivante $\vec{H}_D = -\mathbf{N} \cdot \vec{M}$ où \mathbf{N} est le tenseur de coefficient de champ démagnétisant. Pour un ellipsoïde aplati de rapport d’aspect $r < 1$, le deux coefficients de \mathbf{N} sont :

$$N_{\perp} = \frac{1}{r^2 - 1} \left[1 - \frac{r}{\sqrt{1 - r^2}} \arccos r \right] \quad (2.10)$$

$$N_{||} = \frac{1 - N_{\perp}}{2} \quad (2.11)$$

Étant donné le rapport d’aspect précédemment estimé (10^{-5}), on obtient dans le plan du film $N_{||} = 7.85 \times 10^{-7} \approx 0$ et hors du plan $N_{\perp} = 0.999984 \approx 1$. On peut donc approximer le champ démagnétisant comme étant l’opposé de la composante de l’aimantation perpendiculaire au plan des couches. On a :

$$E_{\text{démagnétisant}} = -\vec{M} \cdot \vec{H}_D = \frac{\mu_0}{2} M_{\text{sat}}^2 \alpha_3^2$$

2.1.7 Anisotropie de surface

À notre connaissance, aucun résultat n’existe dans la littérature concernant l’anisotropie de surface dans les manganites. On appelle K_s la constante d’anisotropie de surface

2.1 Introduction

(uniaxiale selon z) et e l'épaisseur du film alors la contribution de l'énergie d'anisotropie de surface E_{surf} à la densité d'énergie totale est :

$$E_{surf} = \frac{K_s}{e} \sin^2 \theta \quad (2.12)$$

Pour les films de manganite considérés dans ce chapitre, le pourcentage d'atomes de Mn de surface ne dépasse pas 1 % sauf pour un seul film d'épaisseur ($\approx 10 \text{ nm}$) pour lequel ce pourcentage atteint $\approx 7 \%$. On n'a pas tenu compte de cette source éventuelle d'anisotropie pour interpréter les anisotropies magnétiques. Le moment orbital est faible dans les oxydes même s'il peut être exacerbé en surface. $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ n'est donc pas un bon candidat pour un fort effet d'anisotropie de surface.

2.1.8 Équilibre des déformations

À partir des équations qui gouvernent la déformation du film, nous allons exprimer la déformation perpendiculaire du film ϵ_{\perp}^* en fonction seulement des constantes du matériau et de la déformation biaxiale (planaire) ϵ_{\parallel}^* .

Seuls les termes d'élasticité et de magnétoélasticité font intervenir les déformations. La minimisation de ces deux seuls termes en fonction de ϵ_{\parallel}^* donne l'expression du paramètre ϵ_{\perp}^* en fonction des constantes du matériau et de ϵ_{\parallel}^* , on trouve :

$$\epsilon_{\perp}^* = \frac{1}{c^{\alpha} + 2c^{\gamma}} [-2\epsilon_{\parallel}^* (c^{\alpha} - c^{\gamma}) - B^{\alpha} - 2B^{\gamma,2} (\alpha_3^2 - \frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}{2})] \quad (2.13)$$

On remarque que la relation entre ϵ_{\perp}^* et ϵ_{\parallel}^* n'est pas une relation de proportionnalité car les deux termes de magnétostriction viennent ajouter des termes qui ne dépendent pas de la déformation.

Jusqu'ici nous avons évité une petite subtilité sur la définition des déformations. Elles sont habituellement définies dans des matériaux non-ferromagnétiques. Dans le cas d'un matériau cristallin non magnétique, on calcule les déformations à une température T comme la variation relative entre le paramètre de maille du matériau non déformé qu'on note a_{ref} et le paramètre de maille du matériau sous contraintes. Dans un matériau magnétique, la constante B^{α} modifie le paramètre de maille du matériau. Ceci justifie l'utilisation de deux notations différentes, une pour le cristal réel (magnétique) et l'autre pour le cristal virtuel non-magnétique. On note a_{ref} le paramètre du matériau réel (magnétique).

On peut donner les définitions de ϵ_{\perp}^* et ϵ_{\parallel}^* :

$$\epsilon_{\parallel}^* = \frac{a_{substrat} - a_{ref}^*}{a_{ref}^*} \quad (2.14)$$

$$\epsilon_{\perp}^* = \frac{c - a_{ref}^*}{a_{ref}^*} \quad (2.15)$$

Voyons si le terme dû aux constantes de magnétostriction est significatif dans l'équation 2.13. Une composante de ce terme est due à la constante B^α définie comme $B^\alpha = -\lambda^{\alpha,0}c^\alpha$. Ce terme est négligeable si la magnétostriction de volume $\lambda^{\alpha,0}$ est petite en valeur absolue devant la déformation dans le plan ϵ_{\parallel} , étant donné la définition de B^α et que $c^\alpha - c^\gamma$ est du même ordre de grandeur que c^α .

La valeur de $\lambda^{\alpha,0}$ pourrait être de l'ordre de 0.1 % comme c'est le cas pour d'autres composés manganites (voir section 2.1.5 page 24). Pour des déformations de l'ordre du pour cent, ce terme pourrait-être un raffinement non négligeable puisqu'il peut apporter une contribution à la valeur de ϵ_{\perp} de l'ordre de 10 %. Cette contribution devient majoritaire pour des déformation telles que $\epsilon_{\parallel}^* \ll \lambda^{\alpha,0}$.

Le terme en $B^{\gamma,2}$ est lui plus petit que celui en B^α (si on suppose que $\lambda^{\alpha,0}$ vaut environ 0.1 %) puisque c^γ est presque un ordre de grandeur plus petit que c^α et il en va de même pour la magnétostriction $\lambda^{\gamma,2}$ qui est aussi un ordre de grandeur inférieure à la magnétostriction de volume $\lambda^{\alpha,0}$ (voir section 2.1.5 page 24). Le terme en $B^{\gamma,2}$ est donc négligeable par rapport au terme en B^α . On obtient donc finalement une relation affine entre ϵ_{\perp}^* et ϵ_{\parallel}^* avec une perturbation en B^α . Pour améliorer la lisibilité, on remplacera avantageusement la constante de magnétostriction de volume B^α par son expression faisant apparaître la magnétostriction de volume $\lambda^{\alpha,0}$ en utilisant $B^\alpha = -\lambda^{\alpha,0}c^\alpha$.

$$\epsilon_{\perp}^* = -2 \frac{c^\alpha - c^\gamma}{c^\alpha + 2c^\gamma} \left(\epsilon_{\parallel}^* - \frac{\lambda^{\alpha,0}}{2 \left(1 - \frac{c^\gamma}{c^\alpha}\right)} \right) \quad (2.16)$$

L'équation 2.16 peut se simplifier en une expression ne contenant qu'un seul coefficient élastique, le coefficient de Poisson ν :

$$\epsilon_{\perp}^* = \frac{\nu - 1}{2\nu} \left(\epsilon_{\parallel}^* - \frac{\nu + 1}{6\nu} \lambda^{\alpha,0} \right) \quad (2.17)$$

Expérimentalement, la détermination de l'état de déformation commence par une mesure du paramètre de maille perpendiculaire aux films c par diffraction X. Dans le cas d'une épitaxie, le paramètre de maille du film dans le plan est celui du substrat $a_{substrat}$. La déformation est obtenue en calculant l'écart relatif des paramètres mesurés par rapport à un paramètre de référence a_{ref} du matériau considéré, par exemple celui d'un cristal ou celui d'un film relaxé. Les mesures étant faites à 300 K, a_{ref} et $a_{substrat}$ ont été aussi choisis aussi à 300 K. Pour cette température, le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est déjà environ 60 K en-dessous de sa température de Curie T_c , a_{ref} prend donc déjà en compte l'effet de la magnétostriction de volume qui a pour simple effet de modifier le paramètre de maille. Cette variation du paramètre s'effectue majoritairement près de T_c . Jusqu'ici, ϵ_{\perp}^* et ϵ_{\parallel}^* décrivaient les déformations que subit le matériau à la fois du fait des contraintes épitaxiales et du fait des interactions magnétiques qui modifient le paramètre de maille du matériau par rapport à un matériau virtuel non magnétique extrapolé en-dessous de T_c à partir de la dépendance thermique du paramètre de maille à une température où les interactions magnétiques ne jouent pas. Les déformations mesurées expérimentalement à 300 K sont données par les deux expressions suivantes :

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{substrat} - a_{ref}}{a_{ref}} \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{c - a_{ref}}{a_{ref}} \quad (2.19)$$

On réécrit l'équation 2.17 en fonction de ε_{\perp} et ε_{\parallel} et on obtient la même équation dans laquelle le terme dépendant de la magnétostriction de volume a été supprimé puisque a_{ref} contient déjà la magnétostriction (et donc ε_{\perp} et ε_{\parallel} aussi), on obtient :

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\nu - 1}{2\nu} \varepsilon_{\parallel} \quad (2.20)$$

L'expression 2.20 permettra de traiter séparément les déformations de l'anisotropie magnétique en réinjectant la valeur de ε_{\perp} dans l'énergie magnétoélastique qui donne l'anisotropie comme simple fonction du coefficient de Poisson et de ε_{\parallel} . En inversant l'équation 2.20 on obtient le coefficient de Poisson à partir du rapport des déformations parallèle et perpendiculaire :

$$\nu = \frac{1}{1 - 2\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}} \quad (2.21)$$

L'équation 2.21 permet de déterminer le coefficient de Poisson du film à partir des déformations observées.

Les coefficients ainsi déduits pourront être comparés pour les différents types de films (sous contraintes compressives ou extensives) et avec les valeurs de monocristaux.

2.1.9 Énergie d'anisotropie totale

Un film cubique sous contraintes biaxiale peut être vu de deux façons différentes. Soit comme un nouveau matériau dont l'anisotropie est décrite par une anisotropie magnéto-cristalline quadratique, soit comme le matériau initial (cubique) dont les déformations, par effet magnétoélastique, créent une anisotropie supplémentaire à l'anisotropie magnéto-cristalline. Ici nous avons adopté la seconde approche.

On peut décrire le premier terme de l'anisotropie magnéto-cristalline quadratique qui est en général le plus important à partir de l'anisotropie magnétoélastique. L'énergie d'anisotropie totale est donc dans cette approche la somme des énergies d'anisotropie de forme, magnéto-cristalline cubique et magnétoélastique. Dans $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, la variation possible de l'aimantation du film par rapport au massif est celle due au changement relatif de volume $\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon^{\alpha}$. Comme il existe seulement des spins up, on peut supposer qu'un film sous pression hydrostatique conserve le même nombre de moments de spin par maille. Si on néglige le moment orbital, on a donc :

$$M_{film} = M_{massif}(1 - \varepsilon^{\alpha}). \quad (2.22)$$

On verra plus loin que cette variation n'est pas significative pour les films étudiés car pour les variations de volume observées de $\approx 1\%$, la variation d'aimantation est aussi de $\approx 1\%$. Pour une déformation quadratique ϵ^γ , la symétrie est réduite de cubique à tétragonale. Ceci lève partiellement la dégénérescence des orbitales e_g et t_{2g} mais le couplage de Hund étant fort, l'énergie des orbitales t_{2g}^\downarrow est toujours plus importante que celle des e_g^\uparrow donc les spins restent alignés parallèles. On peut donc considérer que l'aimantation du film n'est pas modifiée par une déformation quadratique.

Dans l'approximation faite, on décrit le film comme un matériau cubique devenu tétragonal par épitaxie. Cette déformation donne une anisotropie supplémentaire au matériau initial qui est donnée par l'anisotropie magnétoélastique. Dans le cas où l'on doit tenir compte d'une anisotropie du massif de symétrie rhomboédrique, c'est plus compliqué. Cette possibilité sera discutée lors des résultats des mesures d'anisotropie dans le plan des couches.

L'énergie magnétoélastique $E_{mél}$ peut-être reformulée comme fonction de la déformation. La déformation la plus accessible expérimentalement étant ϵ_{\parallel} , on réintroduit la valeur de ϵ_{\perp} de l'équation 2.20 dans l'équation 2.9 (page 24), l'équation 2.9 devient :

$$E_{mél} = \frac{\epsilon_{\parallel}}{6\nu} \left[B^\alpha(5\nu - 1) - 2B^{\gamma,2}(\nu + 1) \left(\alpha_3^2 - \frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}{2} \right) \right] \quad (2.23)$$

Ici, la constante de magnétostriction de volume B^α donne un terme qui ne dépend pas de la direction de l'aimantation donc n'apporte pas de contribution à l'anisotropie. On peut supprimer ce terme. Le terme qui contribue à l'anisotropie est le terme en $B^{\gamma,2}$. On remarque qu'il ne crée pas d'anisotropie dans le plan. Aucun des termes magnétoélastiques considérés dépendant de la déformation ne crée d'anisotropie dans le plan. L'anisotropie dans le plan, si elle existe, doit être d'origine magnétocristalline et similaire à celle du matériau non déformé. La seule anisotropie créée par effet magnétoélastique du premier ordre est uniaxiale et selon z. Puisque la magnétostriction quadratique du manganite $\lambda^{\gamma,2}$ est positive, dans le cas d'une contrainte en extension dans le plan on attend un terme d'anisotropie qui rend la saturation perpendiculaire plus difficile et inversement dans le cas d'une contrainte compressive dans le plan, l'aimantation hors du plan est facilitée. En supposant une aimantation uniforme, on détermine la direction de l'aimantation en fonction du champ appliqué H_a en minimisant une énergie E_{totale} qui est la somme des différents termes d'anisotropie et de l'énergie Zeeman $-\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_a$:

$$E_{totale} = E_{Zeeman} + E_{magnetocristallin} + E_{mél} + E_D \quad (2.24)$$

On utilise les notations habituelles pour une anisotropie quadratique. La direction est définie par 2 angles ϕ et θ comme montré sur la figure 2.1 (page 23).

Si on reformule l'anisotropie magnétoélastique dans ce repère on retrouve la forme du premier terme d'anisotropie tétragonale en $K_1 \sin^2 \theta$ avec

$$K_1 = B^{\gamma,2} \epsilon_{\parallel} \frac{v+1}{2v} \quad (2.25)$$

Ce terme correspond à une anisotropie uniaxiale. Le champ d'anisotropie en perpendiculaire dû au terme magnétoélastique dans ce cas est $H_{anis} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_{sat}}$. Pour connaître le champ de saturation total, il faut ajouter au champ d'anisotropie le champ démagnétisant. Si le film est en extension, les deux effets s'ajoutent. Le champ de saturation total est donc $H_{anis} + M_{sat}$ et est supérieur à M_{sat} . Si la contrainte épitaxiale est compressive, les deux effets sont en opposition. Le champ de saturation total est donc inférieur à M_{sat} pour de petites compressions. Si le champ d'anisotropie est supérieur en valeur absolue au champ démagnétisant alors l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan du film. Dans ce cas, si on suppose une anisotropie purement uniaxiale et une aimantation uniforme pendant le retournement, on est dans le cadre du modèle de Stoner-Wohlfahrt et alors le champ coercitif est égal au champ d'anisotropie. En pratique pour un film le champ coercitif est inférieur à celui de Stoner-Wohlfahrt et le retournement s'effectue par un mécanisme de nucléation-propagation.

2.2 Étude structurale et des déformations de films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

2.2.1 Méthode de mesure des déformations

Les films de manganites sont déposés sur trois types de substrats différents $SrTiO_3$, $LaAlO_3$ et MgO de coupe cristallographique (001). Les films ont été préparés par ablation laser au laboratoire. La chambre de dépôt ainsi que les conditions de dépositions sont décrites dans l'annexe A (page 137).

Du fait des différences de paramètres de mailles entre films et substrats, si le film déposé adopte le paramètre de maille du substrat alors il existe des déformations qui ont été présentées dans la partie 2.1.8.

La mesure des déformation se fait à partir de la détermination du paramètre de maille c par diffraction X. Pour un faisceau de rayons X ayant une longueur d'onde λ , le paramètre de maille c est calculé à partir de l'angle de Bragg θ_B de la famille de plans (hkl) par :

$$c = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta_B} \quad (2.26)$$

Le diffractomètre utilisé a une anode au Cu et un filtre de Ni . On obtient un faisceau qui contient principalement les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du Cu respectivement de longueurs d'onde 1.5405 Å et 1.5444 Å. Les spectres sont ajustés par une fonction étant la somme de deux gaussiennes correspondant aux deux raies et un terme de fond supposé linéaire. L'écartement en angle des deux gaussiennes n'est pas un paramètre libre et est donné par les longueurs d'onde des deux raies. Il dépend seulement de l'angle de diffraction. Il a été calculé numériquement pour les différents pics étudiés par la suite comme la différence $\theta_B(K_{\alpha 2}) - \theta_B(K_{\alpha 1})$. Les hauteurs des deux Gaussiennes sont aussi liées. L'intensité de la

raie $K_{\alpha 1}$ étant deux fois plus importante que la raie $K_{\alpha 2}$, les hauteurs des Gaussiennes sont aussi dans le même rapport. Les paramètres libres sont donc un angle, une hauteur de Gaussienne, la largeur de la Gaussienne et le fond.

La largeur de la Gaussienne est utilisé pour déduire l'épaisseur des films. Pour un cristal de taille finie t , la largeur à demi-hauteur B du pic de diffraction (d'angle de Bragg θ_B) d'un faisceau de longueur d'onde λ est :

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.27)$$

Cette formule est la formule de Scherrer. Expérimentalement, une partie de l'élargissement est due au dispositif expérimental. Pour le substrat, la largeur est seulement due au dispositif expérimental. On appelle cette largeur B_{exp} et B_{mes} est la largeur du pic du film. Pour les films épitaxiés considérés dans ce chapitre, les pics des films étant toujours proches d'un pic du substrat du fait de la petite différence de paramètre de maille, la largeur B du film due à l'effet de taille finie a été calculée comme $B = B_{mes} - B_{exp}$.

Tableau 2.2 – Structure et paramètres de mailles des différents substrats et de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, et déformations planaires biaxiales induites dans le cas d'une épitaxie de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur le substrat considéré

matériau	système	paramètres de maille (Å) cubique moyen correspondant	ϵ_{\parallel} (%) (cf équation 2.19)
$SrTiO_3$	cubique	3.905	+0.70 ± 0.08
$LaAlO_3$	rhombohédrique	3.79	-2.27 ± 0.08
MgO	cubique	4.21	+8.56 ± 0.08
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	rhombohédrique	3.878 ± 0.003	0

Le tableau 2.2 récapitule les paramètres de maille des différents matériaux ainsi que la différence relative ϵ_{\perp} des paramètres de maille des substrats par rapport à celui du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Le paramètre de maille du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ étant variable en fonction des publications probablement à cause de stœchiométries en oxygène différentes, le paramètre de maille de référence du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ a_{ref} peut être choisi par différentes sources :

- la cible utilisée pendant l'ablation laser, mais celle-ci n'a pas été spécialement optimisée pour être stœchiométrique en oxygène,
- un film polycristallin de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (sur Si par exemple) mais il faut tenir compte d'une déformation qui pourrait être due à une différence de coefficient de dilatation thermique ou à des contraintes dues à la magnétostriction de volume du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$,
- un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ relaxé (par exemple sur MgO) mais il peut arriver les mêmes problèmes que pour un film polycristallin,
- des mesures sur poudres mais la stœchiométrie en oxygène n'est pas garantie non plus étant donné la diversité des valeurs publiées.

Comme point de départ le paramètre de maille de référence du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ a_{ref} est choisi comme étant la moyenne de deux déterminations sur monocristaux (Radaelli *et al.*, 1997 ; Hamouche *et al.*, 1989) et son incertitude l'écart-type entre ces deux déterminations.

Nous verrons plus loin si ce choix est justifié en le confrontant à une détermination de ce paramètre en tenant seulement compte de mesures de déformations sur films épitaxiés. Dans les deux références citées, la symétrie est rhomboédrique (groupe d'espace n° 167). Le paramètre de maille pérovskite cubique correspondant est déduit à partir du volume d'une cellule primitive qui contient 6 mailles pérovskites cubiques. On trouve respectivement 3.881 Å et 3.876 Å. Le paramètre de maille de référence du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ vaut donc $a_{ref} = 3.878 \pm 0.003 \text{Å}$.

Les mesures des déformations sont réalisées en cherchant le paramètre de maille perpendiculaire c des films par diffraction X. Je commence par une étude des déformations sur MgO . Dans ce cas il n'y a pas d'épitaxie à proprement parler. Je présente alors les déformations épitaxiales sur $LaAlO_3$ et $SrTiO_3$ de manière classique. C'est-à-dire en utilisant le paramètre de référence du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ déterminé plus haut à partir de valeurs tirées de la littérature. Je présente ensuite une deuxième approche du problème qui, en combinant les déformations sur $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ et $LaAlO_3$, permet de s'affranchir des paramètres du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ trouvés dans la littérature.

2.2.2 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO

Pour mesurer les déformations, on effectue une mesure de diffraction X. Les mesures de diffraction X effectuées sur des films déposés sur MgO (001) montrent une texture (00l). Le paramètre de maille hors plan c a une valeur de 3.872 Å. L'écart relatif du paramètre c avec a_{ref} est de 0.15 %. Dans ce cas il n'y a pas épitaxie donc pas de contraintes de type épitaxiales.

D'autres types de contraintes sont cependant possibles, par exemple, celles dues à une évolution différente des paramètres de maille de MgO et $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ entre la température de dépôt et la température ambiante. Cette différence est égale au produit de la différence des coefficients de dilatation thermique $\Delta\alpha = \alpha_{LSMO} - \alpha_{MGO}$ (où $\alpha_{LSMO} = 12.3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (Hamouche *et al.*, 1989)⁵ et $\alpha_{MGO} = 12.8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) par la différence de température entre l'ambiante et la température de dépôt $\Delta T = 750 K$. Le film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ subit donc une contrainte extensive très faible $\epsilon_{\parallel} = \Delta\alpha \cdot \Delta T = 0.09 \%$. L'allongement perpendiculaire calculé est $\epsilon_{\perp} = -0.3 \%$. On tombe sur une contradiction car on trouve que le volume du film diminue sous l'effet d'une contrainte biaxiale en tension.

On peut proposer que a_{ref} ou α_{LSMO} ne sont pas les valeurs correspondantes pour nos films ou alors que la magnétostriction de volume n'est pas négligeable.

⁵la valeur du coefficient de dilatation thermique a été calculée comme la différence de paramètre de maille entre la température de dépôt et l'ambiante. Il devrait donc inclure l'effet dû à la magnétostriction de volume si la T_c est au-dessus de 300 K. Hamouche *et al.* (1989) ne s'intéressent pas au magnétisme, on ne connaît donc pas la T_c de leurs échantillons.

Si l'erreur vient seulement de a_{ref} , en supposant un coefficient de Poisson de 0.41 on trouve que le paramètre de maille de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ a_{ref} est 3.865 Å.

Si l'erreur vient seulement de la valeur du coefficient de dilatation thermique du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, on trouve que ce coefficient devrait être $\approx 18 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Si on suppose par contre qu'il faut ajouter l'effet d'un terme de magnétostriction de volume, si par exemple l'échantillon étudié par Hamouche *et al.* (1989) n'est pas magnétique à l'ambiante, il faudrait alors que la magnétostriction de volume soit de -0.4% . C'est 4 fois plus grand que ce qui a pu être observé pour d'autres manganites.

Il peut aussi y avoir une combinaison des trois possibilités dont les effets peuvent s'additionner. Par la suite nous allons pouvoir tester si a_{ref} convient pour expliquer les déformations épitaxiales pour les films déposés sur $SrTiO_3$ et $LaAlO_3$.

2.2.3 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$

Tous les substrats $SrTiO_3$ utilisés sont orientés (00l). Les mesures de diffraction X sur les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ déposés sur $SrTiO_3$ montrent tous une texture (00l). Aucun autre pic n'est visible. Les pics de diffraction en géométrie $\theta - 2\theta$ correspondant au paramètre hors-plan (c) des films montrent cependant un décalage par rapport à la valeur attendue pour le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif pour les films les plus minces. Pour l'étude de ce décalage, il paraît approprié de choisir un angle le plus grand possible car la sensibilité de détermination du paramètre de maille c est maximale. Sur le diffractomètre utilisé, le dernier pic accessible est le (004) qui se trouve à $2\theta \approx 105^\circ$. Pour une incertitude en angle qui vaut $\approx 0.01^\circ$ (les pics 004 du $SrTiO_3$ permettent de se calibrer), l'incertitude de détermination sur le paramètre c est $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ Å. L'incertitude sur les déformations est donc essentiellement l'incertitude du paramètre de maille de référence du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ qui a été estimé à $3 \cdot 10^{-3}$ Å.

La figure 2.4 montre un spectre de diffraction X limité aux pics (004) d'un film contraint de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$. Les pics (004) du substrat et du film contiennent en fait deux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ séparées de 0.38° . Les deux grands pics sont ceux du substrat et le petit pic dans lequel on distingue les deux raies K_{α} est celui du film. On observe un décalage des pics du $SrTiO_3$ de l'ordre de 0.1° par rapport à la position attendue. Il correspond à une translation angulaire entre différents balayages. Ce décalage est corrigé en recalant les pics de $SrTiO_3$ sur leur valeur de référence par une translation de la courbe en angle 2θ . Les pics de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ apparaissent pour des angles plus importants que ceux attendus pour le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif, ce qui signifie que le paramètre c du film est plus petit que celui du massif. On obtient un paramètre de maille c du film qui vaut 3.836 Å. La même étude du pic (004) pour différentes épaisseurs de films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ montre qu'ils possèdent un paramètre de maille constant jusqu'à une épaisseur de 100 nm (cf figure 2.5).

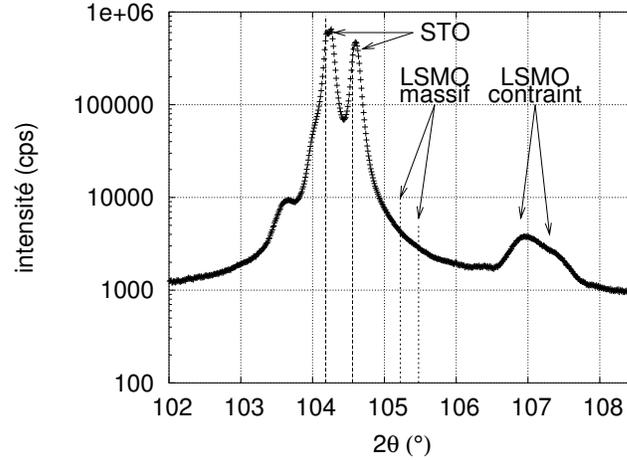


Figure 2.4 – Spectre de diffraction X des pics (004) du $SrTiO_3$ et d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ contraint d'épaisseur 60 nm (les positions des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ de $SrTiO_3$ (004) et de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (004) massifs sont données par les traits verticaux en pointillés).

Relaxation

Au-dessus de 100 nm, le pic (004) du film se modifie et on observe alors une séparation en deux composantes correspondant à deux paramètres de maille distincts dont l'un reste totalement contraint et l'autre relaxe vers le paramètre de maille du massif comme on le met en évidence pour un film d'épaisseur 300 nm (cf figure 2.6). Il n'est pas sûr que la relaxation soit totale pour une épaisseur de film de 300 nm car nous n'avons pas mesuré de saturation du paramètre c avant cette épaisseur.

Supposons que l'épaisseur de la relaxation l_{relax} est donnée par une énergie élastique totale critique E_{relax} . Comme la déformation perpendiculaire est proportionnelle à la déformation parallèle, l'énergie élastique est proportionnelle au carré de la déformation parallèle. Elle est aussi proportionnelle à l'épaisseur du film tant qu'il n'est pas relaxé. Si l'hypothèse est vérifiée, le produit de l_{relax} par ϵ_{\parallel}^2 doit être constant. Dans ce cas, on trouve que $l_{relax} \cdot \epsilon_{\parallel}^2 = 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$.

Pour les films d'épaisseur inférieure à 100 nm, la contrainte est homogène, on peut donc comparer le paramètre de maille observé à celui obtenu via l'équation 2.13. Les résultats de diffraction X nous donnent $\epsilon_{\perp} = \frac{3.836-3.878}{3.878} = -1.1 \%$ et $\epsilon_{\parallel} = \frac{3.905-3.878}{3.878} = 0.7 \%$. Ce qui donne un coefficient de Poisson de 0.26. Cette valeur est significativement différente du coefficient de Poisson du massif (0.41). On peut calculer la déformation perpendiculaire attendue pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ayant un coefficient de Poisson de 0.41 à partir de l'équation 2.20. On obtient $\epsilon_{\perp \text{ calc}} = -0.5 \%$. Cette déformation correspondrait à un paramètre $c = 3.858 \text{ \AA}$ et en terme d'angle de diffraction 2θ du pic (004) à 105.99° pour la raie $K_{\alpha 1}$ et à 106.38° pour la raie $K_{\alpha 2}$. Ceci n'est pas compatible avec les angles où sont observées ces raies sur les films contraints. Il y a essentiellement deux sources d'erreurs possibles, soit la valeur de référence du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ n'est pas la « bonne » valeur, soit

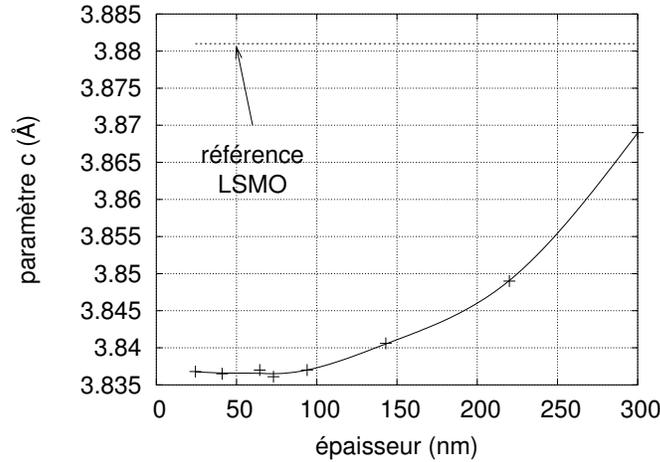


Figure 2.5 – Paramètres de maille c des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en fonction de l'épaisseur des films.

les constantes élastiques ne sont pas « bonnes ».

Si on fait l'hypothèse que la source principale d'erreur est la valeur de référence du paramètre de maille $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, les résultats correspondraient pour une valeur de référence de 3.865 Å. Cette valeur est similaire à la valeur du paramètre c du film sur MgO (3.865 Å). C'est-à-dire que pour cette valeur supposée de a_{ref} , on trouverait un coefficient de Poisson de 0.41 pour le film.

Si l'erreur provient plutôt de « mauvaises » constantes élastiques, une possibilité est de vouloir considérer les constantes élastiques mesurées pour un cristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (Hazama *et al.*, 2000) mais qui, dans ce cas, sont déterminées en symétrie rhomboédrique. Dans ce cas, on peut seulement utiliser la constante élastique de volume c^α qui vaut 428 GPa. Les autres modes ne peuvent pas être extrapolés à la symétrie cubique. Au lieu de 0.41, on trouve alors 0.38 pour le coefficient de Poisson.

So *et al.* (2003) ont mesuré les constantes élastiques de films de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ pour des épaisseurs indiquant que les films sont probablement déjà fortement relaxés. Les films considérés dans cet article ont des épaisseurs de 200 et 400 nm c'est beaucoup plus que l'épaisseur à partir de laquelle Anna Llobet, dans sa thèse, (cf Ranno *et al.*, 2002) ont observé la relaxation dans ce type de films (≈ 60 nm), cependant la relaxation peut être dépendante des conditions de croissance. Les constantes élastiques sont mesurées par spectroscopie de résonance ultrason. Leurs mesures ont une signature isotrope. Il y a donc 2 constantes élastiques indépendantes $c^\alpha \approx 460$ GPa et $c^\gamma = c^\epsilon \approx 100$ GPa ce qui correspond à un coefficient de Poisson de 0.35. On remarque que le coefficient de Poisson est significativement plus faible que pour le massif comme le coefficient de Poisson déterminé plus haut (0.26).

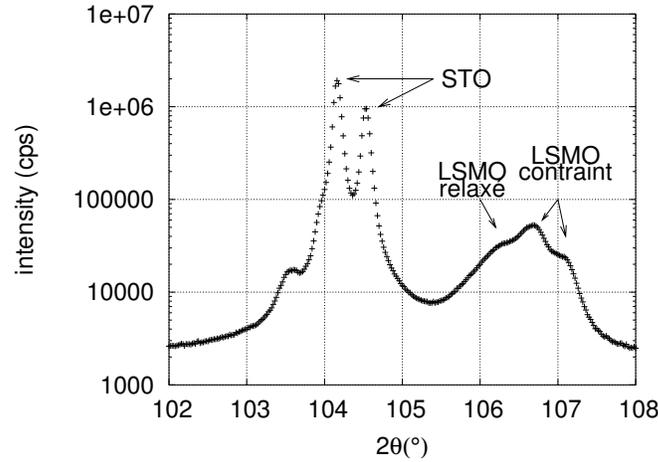


Figure 2.6 – Spectre de diffraction X des pics (004) du $SrTiO_3$ et d’un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ partiellement relaxé d’épaisseur 260 nm.

Les deux hypothèses, un paramètre de maille du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ modifié ou un coefficient de Poisson plus faible, peuvent donc expliquer les mesures des déformations de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$. Il s’agit peut-être aussi d’une combinaison des deux. Il paraît cependant plus facile de justifier que c’est un problème dû à a_{ref} .

2.2.4 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$

Une partie de cette étude a été effectuée lors du stage de DEA de Raluca Tiron.

Comme dans la partie précédente, tous les substrats $LaAlO_3$ utilisés sont de coupe (001). Les mesures de diffraction X sur les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ déposés sur $LaAlO_3$ montrent tous une texture (001). La déformation est aussi étudiée à partir des pics pérovskites (004) du substrat et du film.

Comme $LaAlO_3$ a un paramètre de maille plus petit que $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, il exerce une contrainte compressive planaire si le film n’est pas relaxé, ce qui entraîne l’augmentation du paramètre de maille perpendiculaire c du film. On attend un décalage des pics (001) du film par rapport au massif vers les petits angles. Le désaccord de paramètre de maille de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ avec $LaAlO_3$ étant plus important qu’avec $SrTiO_3$, on s’attend aussi à une relaxation plus rapide.

Relaxation

Si on reprend l’hypothèse que la relaxation apparaît pour une énergie totale élastique critique E_{relax} , on a précédemment montré que le produit de l_{relax} par $\epsilon_{||}^2$ était constant et valait $7.2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ pour un film contraint sur $SrTiO_3$. Comme ici $\epsilon_{||} = -2.27 \%$, on attend la relaxation pour une épaisseur de 14 nm.

Comme pour l'étude sur $SrTiO_3$, l'étude de ces déformations a été faite à partir du pic (004). Sur la figure 2.7, on voit les pics de diffraction (004) d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ d'épaisseur 140 nm. On trouve que le pic du film est très large ($\approx 2^\circ$) par rapport à un élargissement dû à un effet de taille finie (par exemple la raie $K_{\alpha 1}$ a une largeur de $\approx 0.1^\circ$ pour une taille 140 nm et la distance entre les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ vaut 0.38°).

Le pic s'étend vers les angles les plus importants jusqu'à contenir les raies de référence du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. On déduit donc qu'une partie du film est totalement relaxée. La partie du pic du film aux plus petits angles correspond à une partie du film contraint.

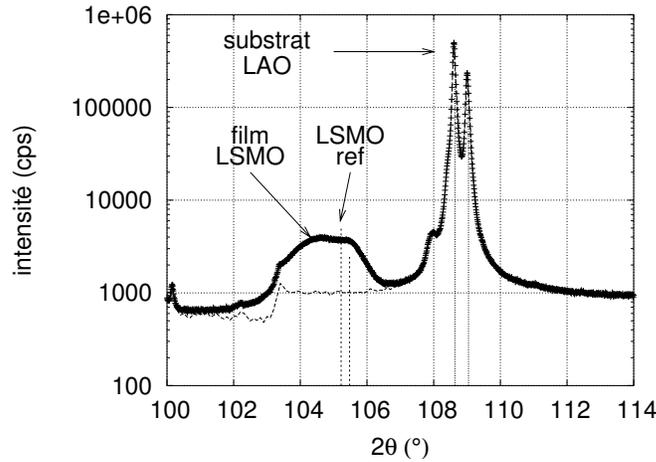


Figure 2.7 – Spectres de diffraction X autour du pic (004) pérovskite d'un substrat de $LaAlO_3$ et d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ partiellement contraint d'épaisseur 140 nm (les pics de référence de $LaAlO_3$ et $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif sont donnés sous forme de traits verticaux).

On remarque que les pics du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ tombent malencontreusement près du seuil d'absorption du nickel (filtre de Ni du diffractomètre de rayons X) ce qui rend plus difficile le dépouillement surtout pour les films minces. La première méthode utilisée est de soustraire au spectre de diffraction X du film le spectre d'un substrat de $LaAlO_3$ nu. Le résultat est montré pour plusieurs films de différentes épaisseurs dans la figure 2.8.

La forme des pics des films de 140 et 280 nm ne peut pas être expliquée avec un seul paramètre c . Il y a soit une distribution de paramètres c , soit plusieurs couches de paramètres c différents dans ces films. Dans ces deux films les contraintes ne sont pas homogènes. Les couches de 70 et 45 nm sont aussi relaxées puisque le pic du film de 10 nm est plus contraint. Le paramètre de maille du film dans le plan doit être plus grand que celui du substrat. Il faut regarder en détail le spectre de diffraction du film le plus mince car la détermination de son paramètre de maille perpendiculaire c n'est pas le plus évident.

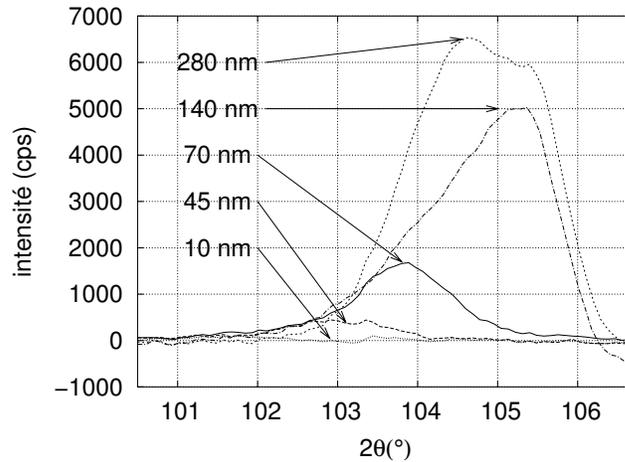


Figure 2.8 – Spectres de diffraction X montrant les pics pérovskites (004) corrigés de films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ de différentes épaisseurs (la correction est faite en soustrayant le signal d'un substrat de $LaAlO_3$ à celui d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/LaAlO_3$).

Film tout contraint

Sur la figure 2.9, on montre le spectre de diffraction de ce film avec un ajustement d'une gaussienne pour le pic du film. Sur cette figure on voit le seuil d'absorption du filtre de Ni à environ 103° , à 102.1° on observe un pic mince dont la largeur est très inférieure à celle possible pour le film et à 100° deux pics dont la largeur est aussi trop petite pour qu'ils soient dûs au film. Ces pics sont des signaux du substrat à des longueurs d'onde parasites de la source qui n'est pas totalement filtrée par le Nickel. Le pic (004) du film lui est plus large. On le trouve à $102.15 \pm 0.10^\circ$. Le pic a une largeur qui correspond à une épaisseur de $10.1 \pm 0.4 \text{ nm}$. Pour le film tout contraint, on trouve un paramètre $c = 3.960 \pm 0.003 \text{ \AA}$. $\epsilon_{\perp} = \frac{3.960 - 3.878}{3.878} = 2.11 \pm 0.08 \%$ et $\epsilon_{\parallel} = \frac{3.79 - 3.878}{3.878} = -2.27 \pm 0.08 \%$. On en déduit un coefficient de Poisson de 0.35 ± 0.10 .

2.2.5 Apport de l'étude combinée des déformations sur $SrTiO_3$ et $LaAlO_3$

Comme on possède les résultats des déformations observées pour deux contraintes opposées et que les déformations ne dépendent que de deux « constantes », le coefficient de Poisson et le paramètre de maille de référence du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, on peut déterminer ces deux paramètres en ignorant les valeurs extraites de la littérature car il est possible que d'une référence à une autre la stœchiométrie en oxygène puisse être différente.

Cette approche peut-être aussi vue comme une synthèse des déformations sur $SrTiO_3$ et $LaAlO_3$. On fait donc l'hypothèse que le coefficient de Poisson et le paramètre de maille de référence du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sont les mêmes pour les films sous contraintes compressives ou extensives fortes, on obtient d'après l'équation 2.21 (page 29) :

$$v = \text{constante} \Leftrightarrow \frac{c - a_{ref}}{a_{sub} - a_{ref}} = \text{constante}$$

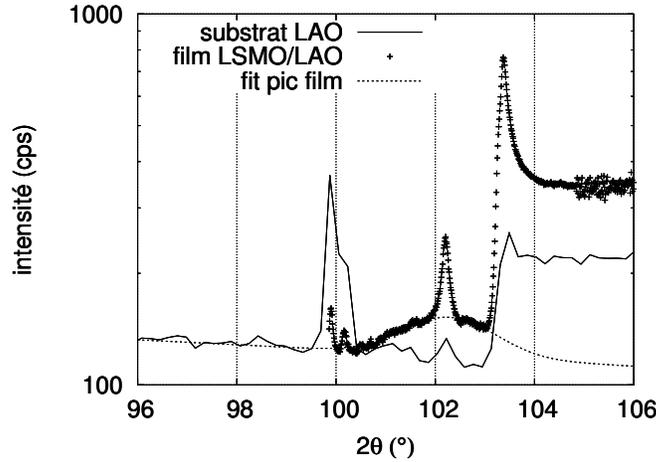


Figure 2.9 – Spectres de diffraction X montrant le pic pérovskite (004) d’un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ d’épaisseur 10 nm et ajustement du pic du film par une gaussienne.

On peut donc en déduire rapidement a_{ref} tel que le coefficient de Poisson est conservé, on trouve : $\nu = 0.32 \pm 0.09$ et $a_{ref} = 3.872 \text{ \AA}$. On peut donc réécrire le tableau 2.2 de la page 32 en utilisant la valeur du paramètre de maille dans cette seconde approche.

Tableau 2.3 – Structure, paramètres de mailles des différents substrats et déformations planaires biaxiales induites dans le cas d’une épitaxie avec comme paramètre de référence pour $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, celui résultant exclusivement des mesures des déformations sur $SrTiO_3$ et $LaAlO_3$.

matériau	structure	paramètres de maille (Å)	$\epsilon_{ }$ en % (cf équation 2.15)
$SrTiO_3$	pérovskite	3.905	$+0.85 \pm 0.08$
	cubique		
$LaAlO_3$	perovskite	3.79	-2.11 ± 0.08
	pseudo-cubique		
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	pérovskite	3.872 ± 0.003	0
	pseudo-cubique		

Les résultats de la dernière approche sont préférables à la première car ils sont donnés par des expériences où les conditions de dépôts sont identiques. On peut supposer que la stœchiométrie en oxygène est similaire dans les deux cas. On trouve dans les deux approches un coefficient de Poisson plus petit que celui déterminé sur le monocristal de $La_{0.87}Sr_{0.13}MnO_3$. On peut noter aussi que le coefficient de Poisson est proche de celui obtenu sur des films de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ partiellement contraints (So *et al.*, 2003).

Réutilisons maintenant rapidement la valeur de $a_{ref} = 3.872$ et $\nu = 0.32$ pour le cas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO . Il reste alors deux hypothèses possibles. Si on suppose que

2.3 Modifications des propriétés magnétiques

$\alpha_{LSMO} = 12.3 \cdot 10^{-6}/K$, on trouve que $\lambda^{\alpha,0} = -0.17 \%$. Si on suppose que $\lambda^{\alpha,0}$ est nulle, on aurait alors $\alpha_{LSMO} = 16 \cdot 10^{-6}/K$. Pour distinguer les deux hypothèses, il faudrait mesurer le paramètre c du film en fonction de la température, en traversant la T_c du film ce qui pourrait permettre de quantifier l'effet de la magnétostriction de volume.

2.3 Modifications des propriétés magnétiques

2.3.1 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2.2, les films sur MgO sont assez peu contraints donc on attend peu d'effet sur le magnétisme du film. Des mesures de cycles d'aimantation par VSM hors du plan du film montrent que le plan du film est de facile aimantation. On obtient l'aimantation spontanée à partir de cycles d'aimantation planaire en extrapolant la partie linéaire en champ nul pour s'affranchir du paramagnétisme du MgO . Les échantillons (de 10 par 10 mm) étant d'une surface trop importante par rapport au bobine de mesure du VSM utilisé, le moment magnétique donné par le VSM n'est pas une mesure absolue du moment magnétique du film. Les films de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ayant une T_c supérieure à 330 K ont un dopage $x = 0.3 \pm 0.1$ (cf diagramme de phase de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, figure 1.5 à la page 9) donc une aimantation qui ne peut être que de l'ordre de $3.7 \pm 0.1 \mu_B/\text{maille}$. On peut donc normaliser les courbes d'aimantation à basse température de façon à ce que l'aimantation corresponde à $3.7 \mu_B/\text{maille}$.

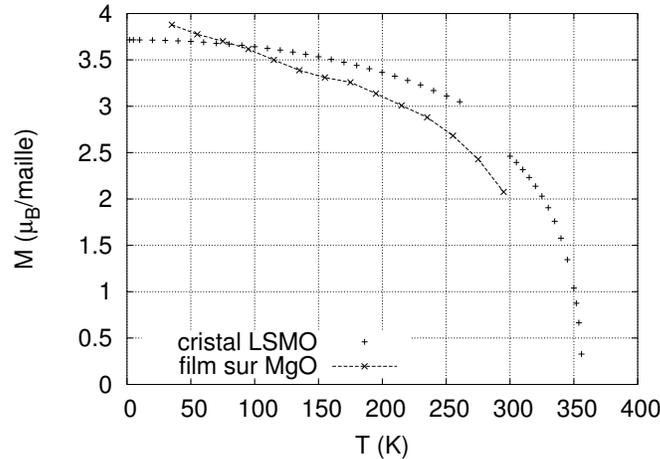


Figure 2.10 – Dépendance thermique de l'aimantation en magnéton de Bohr par maille pérovskite d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO dans le plan et celle d'un monocristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Sur la figure 2.10 on montre la dépendance thermique de l'aimantation spontanée obtenue à partir des cycles d'aimantation planaire. Il y a une anomalie de la courbe d'aimantation du film vers 120 K. L'aimantation augmente de manière brutale vers cette température. Le film n'est donc pas homogène du point de vue de son magnétisme. Pour ce film la normalisation à $3.7 \mu_B$ à température nulle a donc été effectuée en extrapolant à partir des points de mesures ayant une températures au dessus de l'anomalie ce qui explique

pourquoi l'aimantation vaut plus de $3.7 \mu_B$ en-dessous de $70 K$ (ce qui n'est pas possible pour $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) mais ce qui nous intéresse ici est la partie haute température.

Pour un film non-contraint et qui n'a pas d'anisotropie magnétocristalline ou de surface, il est possible de mesurer l'aimantation du film en faisant un cycle d'aimantation selon la perpendiculaire. Dans cette géométrie, le champ de saturation de l'aimantation est égal à l'aimantation du film.

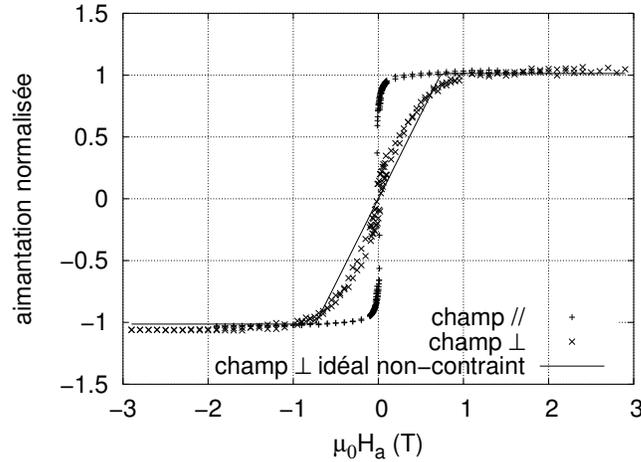


Figure 2.11 – Cycle d'aimantation expérimentaux parallèle et perpendiculaire au plan du film d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO tout contraint à $15 K$ et en trait continu cycle en perpendiculaire attendu pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ non contraint parfaitement orienté dans le champ.

Sur la figure 2.11 sont superposés deux cycles expérimentaux d'aimantation, un en perpendiculaire de difficile aimantation et un en parallèle de facile aimantation. Le troisième cycle, en trait continu, est le cycle idéal attendu pour un film mesuré exactement en perpendiculaire dont le champ de saturation H_{sat} est simplement égal à l'aimantation du film, c'est-à-dire tel que $\mu_0 H_{sat} = 0.74 T$.

Sur ces mesures il est difficile d'extraire précisément le champ de saturation du cycle d'aimantation en perpendiculaire car le cycle est très arrondi. La cause probable de cet arrondissement est que le champ n'est pas parfaitement aligné selon la perpendiculaire de l'échantillon. On peut dire que le champ de saturation du film en perpendiculaire est proche de la valeur H_{sat} telle que $\mu_0 H_{sat} = 0.74 T$, en comparant le cycle expérimental en perpendiculaire avec celui attendu dans le cas d'un alignement parfait. Ceci appuie le fait que le film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO doit être peu contraint $\epsilon_{\parallel} \approx < 0.1 \%$. Pour un paramètre de maille de référence $a_{ref} = 3.872 \text{ \AA}$ et $\nu = 0.32$, on trouve $\epsilon_{\parallel} = 0.15 \%$. Si on tient compte de la variation de volume pour calculer l'aimantation Si on considère que le système reste ferromagnétique avec $3.7 \mu_B/\text{maille}$ alors M change car le volume de la maille augmente. (cf équation 2.22 de la page 29). On trouve une modification de l'aimantation

2.3 Modifications des propriétés magnétiques

faible car $\epsilon_\alpha = \epsilon_\perp + 2\epsilon_\parallel = 0.1 \%$. La variation d'aimantation est donc de l'ordre de 0.1 % (négligeable).

2.3.2 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$

2.3.2.1 Variation de T_c (LSMO/STO)

La première propriété magnétique que l'on peut vouloir regarder pour des films fortement contraints est la température de Curie. On peut comparer les résultats des films sous contraintes épitaxiales à ceux des monocristaux sous pression hydrostatique. Nous supposons que la différence de T_c entre un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ et un cristal est due seulement aux déformations subies par le film. L'origine d'une T_c modifiée pourrait aussi venir de défauts cristallographiques dans le film. Comme nous travaillons avec des films pseudomorphes, on supposera que la densité de défauts cristallographiques n'entraîne pas de baisse de T_c . Il reste aussi le problème de la stœchiométrie en oxygène des films par rapport aux cristaux massifs. Ce problème est traité au chapitre 4 (à partir de la page 109).

Nos mesures d'aimantation sur film ne dépassent pas 300 K. Pour estimer la température de Curie, on utilise comme référence un cristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ayant une T_c de 360 K.

Sur la figure 2.12, on montre l'aimantation de films épitaxiés sur $SrTiO_3$ et du monocristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en fonction de la température. On voit que les dépendances thermiques de l'aimantation des films et du monocristal sont similaires (si on oublie l'anomalie pour le film vers 120 K). De la différence d'aimantation réduite à 300 K on obtient la T_c des films en supposant que la courbe $M(\frac{T}{T_c})$ est universelle pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

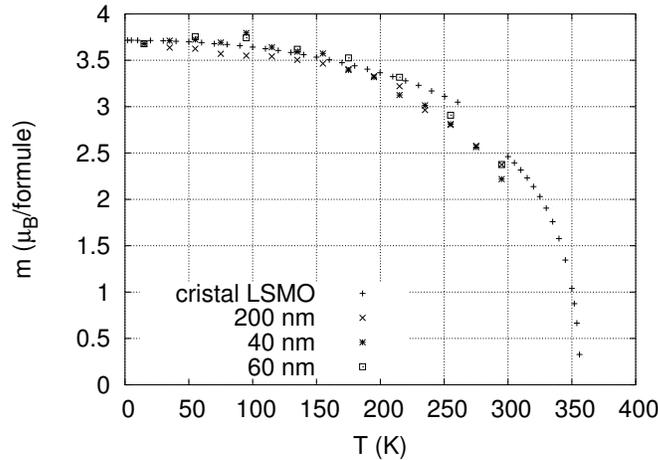


Figure 2.12 – Dépendance en température de l'aimantation des film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ et $LaAlO_3$ et d'un monocristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

De cette façon, on ne trouve pas de différence très nette de T_c entre un film contraint (60 nm) et un film partiellement relaxé (200 nm). Il y a par contre une différence de

température de Curie relative $\Delta T/T_c$ de $\approx -6 \%$ par rapport au cristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Pour le film pseudomorphe sur $SrTiO_3$ on a $\epsilon_\alpha = 0.0077$ et $\epsilon_\gamma = 0.0178$. Les films contraints sur $SrTiO_3$ sont soumis à la fois à une déformation biaxiale et à une déformation volumique. On peut reformuler la différence de T_c d'un film contraint par rapport à un monocristal (non-contraint) comme somme de deux termes dépendant des coefficients α et Δ (les deux coefficients sont définis par les équations 2.2 page 19) :

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = \alpha \epsilon_\alpha + \Delta \epsilon_\gamma^2 \quad (2.28)$$

Si on suppose que le coefficient α du film est identique à celui déduit des mesures de variations de T_c sous pression hydrostatique, on peut évaluer le terme volumique avec $\alpha = -3$ ce qui donne -2.3% pour la variation relative de T_c pour la seule variation de volume observée sur le film. Étant donné que la déformation quadratique au carré est $\epsilon_\gamma^2 = 3.1 \cdot 10^{-4}$, on trouve $\Delta \approx -120$.

Si par contre on suppose que α n'est pas *a priori* identique à celui déduit des mesures sous pression hydrostatique⁶ alors on peut seulement écrire l'équation suivante :

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = 0.0077 \alpha + 3.1 \cdot 10^{-4} \Delta = -6 \% \quad (2.29)$$

L'équation 2.29, n'est pas suffisante pour déterminer les coefficients α et Δ . On peut tout de même borner ces coefficients. Une borne est donnée par la physique. α est sûrement négatif car si le volume diminue, la T_c augmente. Δ est aussi négatif car la déformation quadratique entraîne une levée de dégénérescence des électrons e_g qui se localisent et donnent un double-échange moins fort. On trouve un minorant pour le deux coefficients en supposant que la baisse de T_c de 6% est seulement due à un des deux termes : $-7.8 < \alpha < 0$ et $-194 < \Delta < 0$. On pourra par la suite calculer la variation de T_c induite pour les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ ce qui donnera une seconde équation permettant de déterminer α et Δ . Les ordres de grandeur trouvés permettent de les comparer aux prédictions théoriques. Millis *et al.* (1998) ont prédit que la dépendance de la T_c sur la déformation biaxiale doit être plus forte d'un ordre de grandeur que 120. On peut comprendre cet écart car Δ y est calculé à partir de la discontinuité de la dérivée de la constante élastique quadratique en fonction de la température dc^γ/dT autour de T_c d'un cristal de $La_{0.87}Sr_{0.13}MnO_3$ observée dans la référence (Darling *et al.*, 1998) (Δ est proportionnel à la discontinuité de dc^γ/dT à T_c). Dans le cas d'un cristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ il semble que les anomalies des constantes élastiques à T_c sont plus petites donc on peut attendre un coefficient Δ plus faible que dans le cas de $La_{0.87}Sr_{0.13}MnO_3$.

⁶Le calcul de α n'a pas été direct. Il a nécessité l'utilisation d'une constante élastique (c^α) provenant d'un résultat indépendant et d'un cristal de composition légèrement différente.

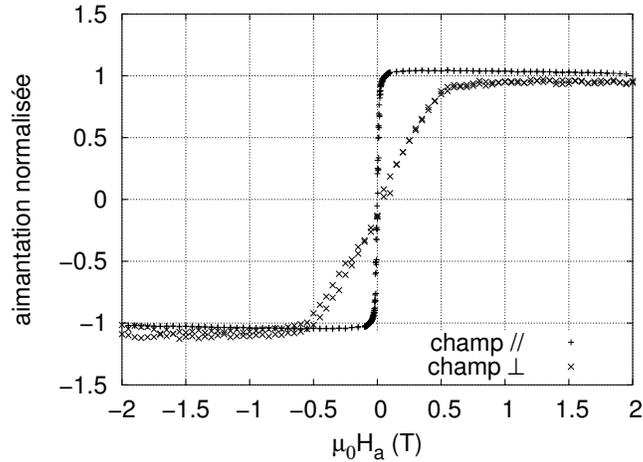


Figure 2.13 – Cycle d'aimantation à 295 K parallèle et perpendiculaire au plan du film d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ tout contraint.

2.3.2.2 Anisotropie magnétique (LSMO/STO)

Sur la figure 2.13, on voit le cycle d'aimantation à 295 K d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ tout contraint selon une direction planaire et perpendiculaire au plan du film. On voit que le plan du film est de facile aimantation. Selon la direction perpendiculaire, on observe essentiellement deux régimes. Une zone bas champ où l'aimantation n'est pas saturée et où la projection de l'aimantation selon z est proportionnelle au champ appliqué. Le champ de saturation vaut H_{sat} tel que $\mu_0 H_{sat} = 0.5 T$ ce qui correspond à un moment magnétique de 68 % de $3.7\mu_B/maille$ si on suppose que le champ de saturation est dû seulement à un effet de champ démagnétisant. C'est proche de l'aimantation relative déterminée à partir du moment magnétique du film à saturation qui donne 59 % de $3.7\mu_B/maille$.

Sur la figure 2.14, on voit le cycle d'aimantation du même film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ selon une direction planaire et perpendiculaire au plan du film à 15 K. On n'observe pas de différence notable sur le cycle d'aimantation planaire entre 300 K et 15 K. Le cycle d'aimantation perpendiculaire à 15 K a la même forme qu'à 300 K. Le champ de saturation perpendiculaire H_{sat} à 15 K est beaucoup plus fort qu'à 300 K. Il vaut H_{sat} avec $\mu_0 H_{sat} = 1.56 T$ à 15 K. L'aimantation à saturation M_{sat} du film à 15 K est telle que $\mu_0 M_{sat} = 0.74 T$. Le champ de saturation en perpendiculaire a donc augmenté beaucoup plus que l'aimantation à saturation. Il existe un champ d'anisotropie supplémentaire qui atteint le champ H_{aniso} tel que $\mu_0 H_{aniso} = 0.82 T$ à 15 K soit $\approx 10\%$ de plus que l'aimantation à saturation du film à la même température.

Sur la figure 2.15, est représentée la dépendance thermique de l'aimantation à saturation d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ uniformément contraint sur $SrTiO_3$ et de son champ de saturation en perpendiculaire. On observe une augmentation du champ de saturation du film en perpendiculaire plus rapide que celle de l'aimantation spontanée à mesure que la température baisse.

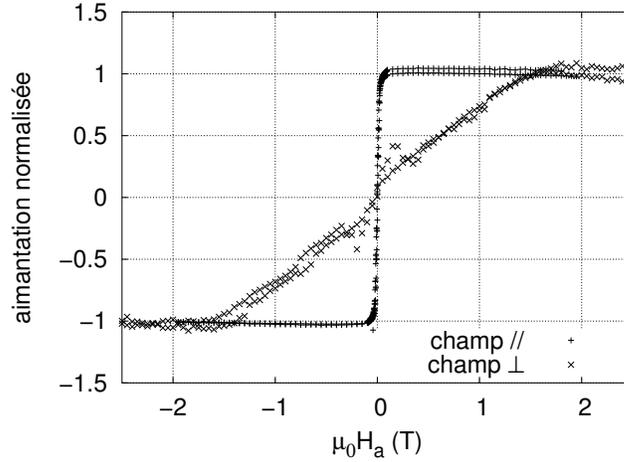


Figure 2.14 – Cycle d’aimantation parallèle et perpendiculaire au plan du film d’un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ tout contraint à 15 K.

L’origine la plus probable d’un champ d’anisotropie supplémentaire et important a été décrite dans la partie 2.1.9 (page 29). L’origine est de type magnétoélastique et est liée à la magnétostriction du matériau. Dans la partie 2.1.9, on a calculé ce champ d’anisotropie. On peut réécrire la valeur de ce champ à partir des constantes accessibles, on a alors :

$$H_{sat} = \frac{-2c^\gamma \lambda^\gamma \epsilon_{\parallel}}{\mu_0 M_{sat}} \frac{\nu + 1}{2\nu} \quad (2.30)$$

Pour déterminer le champ d’anisotropie à partir de l’équation précédente, nous avons besoin de la valeur de certaines constantes. Les valeurs des constantes utilisées sont :

$$\begin{aligned} \nu &= 0.32 && \text{cf partie 2.2.5 page 39} \\ c^\gamma &= 68.6 \text{ GPa} && \text{cf tableau 2.1 page 21} \\ \mu_0 &= 4\pi 10^{-7} \text{ H/m} \\ \epsilon_{\parallel} &= 0.85 \% && \text{cf tableau 2.3 page 40} \\ \mu_0 M_{sat} &= \frac{3}{4} \text{ T} \end{aligned}$$

Le coefficient de Poisson et les constantes élastiques sont considérés constants. Les constantes élastiques mesurées sur monocristaux de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sont modifiées d’environ 10 % entre 300 K et 10 K (Hazama *et al.*, 2000). Le coefficient de Poisson varie moins fortement que les constantes élastiques car il est issu du rapport de constantes élastiques qui ont des variations thermiques similaires. L’aimantation à saturation M_{sat} est tirée des valeurs expérimentales de l’aimantation d’un film uniformément contraint de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$. Comme les différentes valeurs expérimentales de M_{sat} et H_{sat} , sont obtenues pour des températures différentes, elles ont été déduites en interpolant leurs valeurs à des températures identiques. Les valeurs ont été interpolées par des courbes lisses apparaissant sur la figure 2.15. À priori ces deux valeurs devrait être « lisses » à moins qu’il existe une transition cristallographique du film à basse température non observée sur les monocristaux et qui aurait des effets notables sur les propriétés du film. Aucune mesure ne

2.3 Modifications des propriétés magnétiques

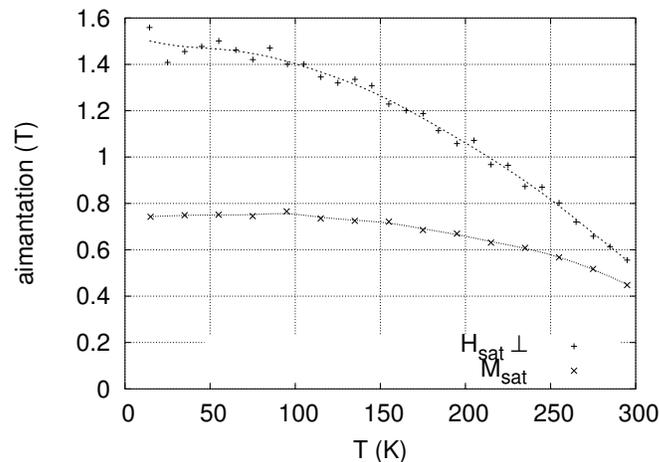


Figure 2.15 – Dépendance thermique de l’aimantation à saturation d’un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ uniformément contraint sur $SrTiO_3$ et de son champ de saturation en perpendiculaire.

nous invite à penser qu’une telle transition existe à basse température. Ce lissage est donc pleinement justifié, les écarts devant être du bruit expérimental. La constante quadratique de magnétostriction λ^2 est celle mesurée sur un cristal de $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ à partir des mesures montrées sur la figure 2.3 (page 26).

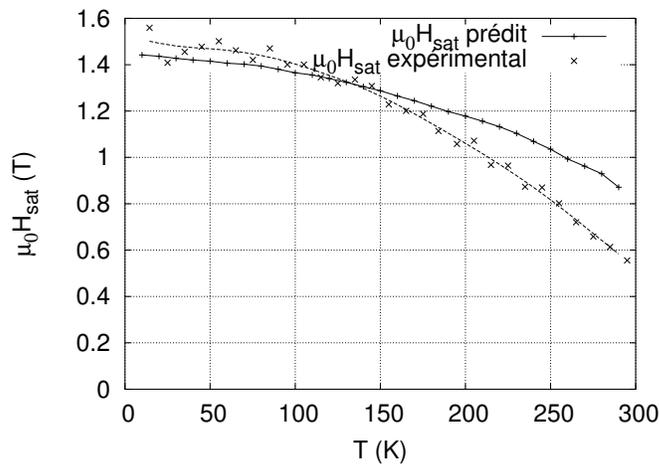


Figure 2.16 – Dépendance thermique du champ de saturation perpendiculaire d’un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ uniformément contraint sur $SrTiO_3$ et champ de saturation en perpendiculaire prédit par effet magnétoélastique.

Sur la figure 2.16, on montre le champ d’anisotropie calculé avec l’équation 2.30 (page 46). On trouve que l’ordre de grandeur est bon. À basse température, le champ d’anisotropie expérimentale est 5 % plus fort que le champ d’anisotropie obtenu par effet magnétoélas-

tique. Si on applique une homothétie de -19% sur la température utilisée pour le champ d'anisotropie obtenu par effet magnétoélastique, c'est-à-dire qu'on réduit la T_c du cristal de 19% , alors les courbes expérimentales et calculées se superposent parfaitement. Une partie de cette différence peut-être attribuée au fait que la valeur de la magnétostriction utilisée pour calculer le champ d'anisotropie n'inclue pas les effets de la T_c réduite du film donc la dépendance thermique pourrait être 6% plus rapide en température. La variation relative réelle de T_c par rapport au cristal déduite est dans ce cas $-19 + 6 = -13\%$.

On trouve donc une dépendance thermique du champ d'anisotropie qui chute plus vite que l'aimantation du film. L'écart observé est de $\approx 7\%$. On atteint les limites du calcul magnétoélastique proposé (équation 2.30) car la constante élastique c^α a été supposée constante alors que sa variation peut atteindre $\approx 10\%$ entre 0 K et 300 K (Hazama *et al.*, 2000). Ceci correspond environ au désaccord observé donc on peut conclure que le calcul magnétoélastique rend bien compte du champ de saturation en perpendiculaire.

Prédiction pour l'anisotropie de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/LaAlO_3$

Le calcul magnétoélastique étant valable pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ contraint sur $SrTiO_3$, il devrait aussi l'être pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ contraint sur $LaAlO_3$. Pour appliquer le calcul des anisotropies, aux déformations sur $LaAlO_3$, supposons que l'aimantation spontanée du film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ est préservée. Dans ce cas seul la déformation modifie le champ d'anisotropie. Le module du champ d'anisotropie est proportionnel à ϵ_{\parallel} , on a $H_{aniso(LAO)} = H_{aniso(LSMO)} * \epsilon_{\parallel(LAO)} / \epsilon_{\parallel(STO)}$ ce qui donne un facteur 2.5 supplémentaire au champ d'anisotropie magnétoélastique et un signe opposé pour un film épitaxié sur $LaAlO_3$ par rapport à un film épitaxié sur $SrTiO_3$.

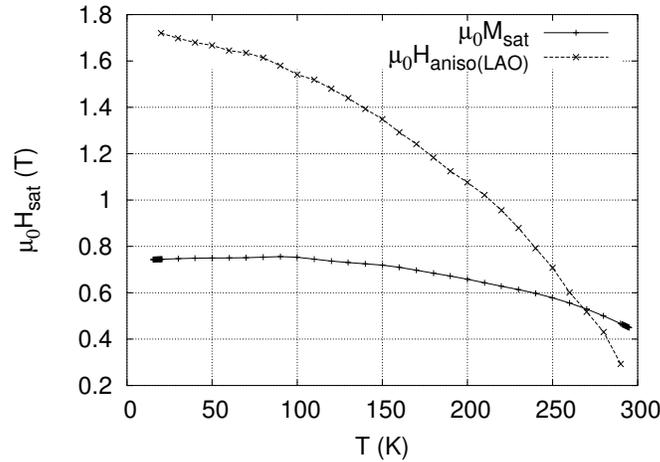


Figure 2.17 – Dépendance thermique du (module du) champ de saturation perpendiculaire prédit pour le film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ de 10 nm par effet magnétoélastique et aimantation spontanée d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$.

2.3 Modifications des propriétés magnétiques

Sur la figure 2.17, on voit le champ d'anisotropie prédit et l'aimantation spontanée de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Le champ d'anisotropie est en module plus grand que le champ démagnétisant à basse température. Ça signifie que l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan du film. Une transition aimantation perpendiculaire/aimantation planaire est prédite à 265 K lorsque le champ d'anisotropie est égale à l'aimantation. Lorsque l'anisotropie est perpendiculaire et si l'aimantation reste uniforme à tout champ, le champ d'anisotropie H_{aniso} permet de calculer le champ coercitif de Stoner-Wohlfahrt d'un cycle d'aimantation. Ceci sera discuté dans la prochaine section 2.3.3.

La forme du cycle en perpendiculaire (figure 2.14 page 46) permet d'estimer les valeurs respectives des constantes magnétocristallines. Si on reprend l'expression de l'anisotropie d'un cristal tétragonal (cf équation 2.6), on considère trois constantes d'anisotropie. La première K_1 est celle que l'on obtient par calcul magnétoélastique. Nous avons négligé l'effet de la seconde constante d'anisotropie K_2 . Nous pouvons le justifier car si cette anisotropie était de l'ordre de K_1 , on n'observerait pas une susceptibilité constante en perpendiculaire jusqu'au champ de saturation. Le cycle d'aimantation selon z serait arrondi. On a donc $K_2 \ll K_1$. Pour les mêmes raisons on a $K_3 \ll K_1$. L'énergie magnétocristalline planaire est $E_{mél} = K_3 \cos 4\phi$.

Les extréma de $E_{mél}$ dans le plan du film sont en $\phi = 0 \text{ modulo } \pi/4$. Si K_3 est positif, les axes de facile aimantation sont selon les directions (110) et (1-10) et les axes difficiles selon les axes (100) et (010). Les mesures de cycle d'aimantation dans les directions planaire (100) et (110) montrent qu'il existe effectivement une différence entre ces deux directions du point de vue magnétique (cf figure 2.18).

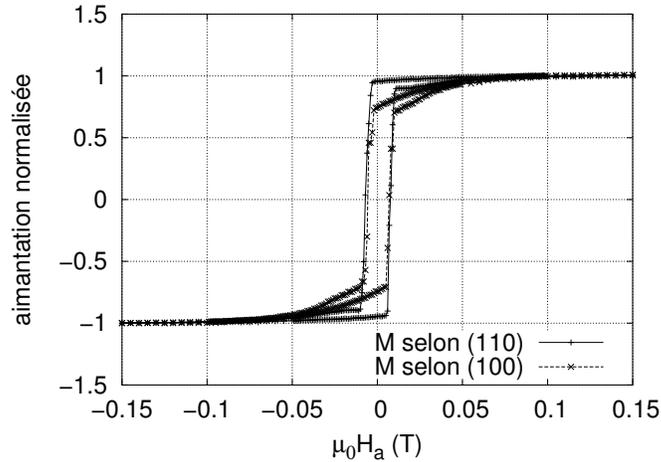


Figure 2.18 – Cycles d'aimantation planaire d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ uniformément contraint dans deux direction cristallographique (100) et (110).

Selon (110) on observe un cycle carré qui indique que c'est une direction de facile aimantation. Selon cette direction l'aimantation rémanente est 96 % de l'aimantation spontanée. L'axe (100) est de difficile aimantation. Selon cette direction, l'aimantation rémanente est

de 71 % soit $1/\sqrt{2}$ de l'aimantation spontanée. Dans les deux directions, les champs coercitifs sont proches et valent 7 mT . On note que le champ coercitif selon (110) est légèrement plus faible. L'écart entre les deux champ coercitifs $\mu_0 H_c$ est $\approx 1 \text{ mT}$ ce qui est le pas expérimental de champ utilisé. Cet écart n'est donc pas significatif. Les caractéristiques précédentes sont celles attendues pour une anisotropie d'ordre 4 en $K_3 \cos 4\phi$ dans le plan de la couche. C'est-à-dire un cycle carré selon (110) la direction de facile aimantation. Selon la direction difficile (100), la règle des phases en champ très faible s'applique et l'aimantation reste selon l'axe facile (110), c'est-à-dire que l'aimantation rémanente selon l'axe difficile vaut $\cos 45^\circ = 1/\sqrt{2}$ de l'aimantation spontanée et le champ coercitif n'est pas modifié. On peut donc calculer la constante d'anisotropie K_3 à 15 K à partir du champ H_a pour lequel les deux courbes d'aimantation de la figure 2.18 se rejoignent car $H_a = \frac{K_3}{4} / \mu_0 M_{sat}$. Si on suppose que l'anisotropie planaire n'est pas d'origine magnétoélastique, on peut identifier le terme $K_3 \cos(4\phi)$ avec le premier terme d'anisotropie en symétrie cubique $K_{1_{cubique}}$ (voir équation 2.5). On trouve K_3 s'identifie $-8K_{1_{cubique}}$ car $\cos(4\phi) - 1 = -8\alpha_1^2 \alpha_2^2$. Le champ d'anisotropie H_a est tel que $\mu_0 H_a \approx 60 \text{ mT}$ donc $K_{1_{cubique}} \approx 18 \text{ kJ/m}^3$. Cette valeur est très similaire à celle observée sur monocristaux par (Perekalina *et al.*, 1990) et différente de celle de (Suzuki *et al.*, 1998). Dans le cas des monocristaux, la symétrie observée était par contre d'ordre 2. Ici bien qu'elle soit d'ordre 4 elle n'est pas significativement plus petite que dans les monocristaux. Il est difficile de dire plus sur la comparaison de l'anisotropie planaire des films avec celle des monocristaux du fait du fort désaccord entre les ordres de grandeur des anisotropies et du problème de symétrie non résolu sur les mesures sur monocristaux.

La symétrie d'ordre 4 dans le plan des films peut-être due soit à la symétrie tétragonale des films soit au fait qu'il existe 4 domaines de macles possédant une distorsion de type rhombohédrique. Tous les résultats obtenus précédemment s'expliquent parfaitement bien avec une symétrie purement tétragonale mais la possibilité qu'une distorsion rhombohédrique puisse créer un axe d'anisotropie selon les grandes diagonales du cube pérovskite n'a pas été exclue. Si on suppose que pour le monocristal l'anisotropie magnétocristalline est due à la déformation rhombohédrique, l'axe de facile aimantation est soit l'axe de haute symétrie rhombohédrique soit dans le plan perpendiculaire à cet axe. Les mesures sur monocristaux montrent que le champ d'anisotropie est dans le domaine $6 - 200 \text{ mT}$. Dans le cas d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ uniformément contraint sur $SrTiO_3$, le champ d'anisotropie d'origine magnétoélastique créé selon z vaut 800 mT . Il y a au moins un facteur 4 entre ces deux champs d'anisotropie.

L'anisotropie planaire des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ uniformément contraints n'est pas une anisotropie donnée par 4 domaines rhombohédriques, l'effet du champ d'anisotropie d'origine magnétoélastique étant dominant, mais n'exclue pas l'existence d'une distorsion rhombohédrique des films.

2.3.3 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$

Dans cette partie un unique film est considéré, le film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ de 10 nm d'épaisseur, les autres films plus épais étant partiellement relaxés.

2.3 Modifications des propriétés magnétiques

2.3.3.1 Variation de T_c ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/LaAlO_3$)

L'aimantation à saturation du film sur $LaAlO_3$ calculée à partir du moment magnétique à saturation de cycle d'aimantation perpendiculaire correspondrait seulement à $2.7 \mu_B/\text{maille}$ à basse température (voir figure 2.19). Ce calcul n'est plus valable car cette valeur éloignée des $3.7 \mu_B/\text{maille}$ n'est pas compatible avec une T_c élevée pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. On doit considérer que l'aimantation vaut $3.7 \mu_B/\text{maille}$ et que si l'incertitude portant sur l'épaisseur ne permet pas d'expliquer cet écart, alors c'est que l'aimantation du film n'est pas uniforme et plus faible au niveau des interfaces. Comme l'épaisseur de ce film par rayons X est de 10.1 nm , c'est-à-dire l'épaisseur attendue, il est possible d'expliquer la petite valeur de l'aimantation moyenne calculée plus haut par rapport au massif en considérant qu'il existe des zones magnétiquement perturbées près des interfaces.

Pour comprendre ce qui se passe au niveau des interfaces, il est nécessaire de mesurer le magnétisme avec une technique sensible au profil d'aimantation, par exemple par réflectométrie de neutrons. Ce problème, le magnétisme des interfaces, est étudié dans le chapitre 4 à partir de la page 109.

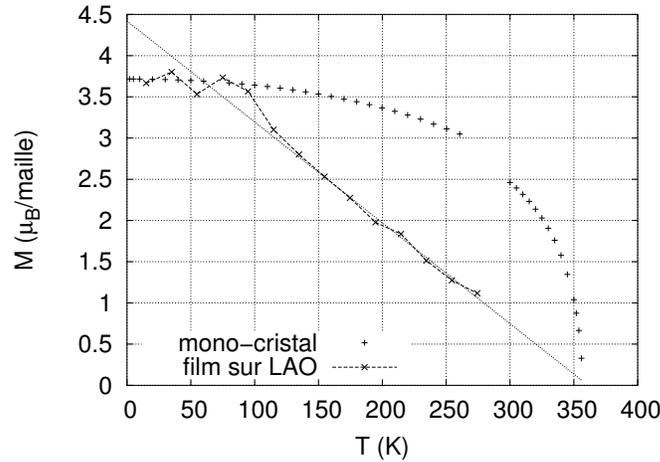


Figure 2.19 – Dépendance thermique de l'aimantation spontanée d'un film contraint de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ de 10 nm et d'un monocristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Sur la figure 2.19 on voit que la dépendance thermique obtenue est différente de celle d'un monocristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ et des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$. L'aimantation n'est pas modifiée fortement en-dessous de 100 K . Au-dessus de 100 K l'aimantation chute plus fortement et est linéaire en température. La dépendance thermique trouvée n'a pas un comportement normal. Si malgré tout, on extrapole la courbe à haute température, on trouve que l'aimantation spontanée s'annulerait à 355 K . On trouve une T_c égale à celle du cristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. On peut comparer ce résultat à l'effet seul du coefficient α sur la variation de T_c prédite connaissant les déformations du film. Les déformations du film sont $\epsilon_{\perp} = +2.27 \%$ $\epsilon_{\parallel} = -2.11 \%$ donc $\epsilon_{\alpha} = -0.0196$ et $\epsilon_{\gamma} = -4.39$. Pour un $\alpha \approx -3.1$, la diminution du volume du film entraîne une augmentation relative de T_c qui

vaut $\approx 6\%$. Cette valeur rend moins étonnant le fait que la T_c de ce film très contraint ne soit pas modifiée par rapport au cristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ bien que les déformations soient importantes. On peut finalement écrire une équation pour les coefficients α et Δ qui est la suivante :

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = -0.0196 \alpha + 1.92 \cdot 10^{-3} \Delta = 0 \% \quad (2.31)$$

Avec les deux équations 2.29 (page 44) et 2.31, on obtient un système de deux équations à deux inconnues. On trouve comme solution $\alpha = -5.5$ et $\Delta = -56$. On trouve pour α le même ordre de grandeur que le α déduit des mesures sur monocristaux sous pression hydrostatique. Le coefficient Δ est au moins d'un ordre de grandeur inférieur à celui prédit par Millis (Millis *et al.*, 1998).

2.3.3.2 Anisotropie magnétique ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/LaAlO_3$)

Pour le film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ d'épaisseur 10 nm , on voit sur la figure 2.20 que le cycle d'aimantation en perpendiculaire est un cycle ouvert. L'aimantation rémanente est de 60% .

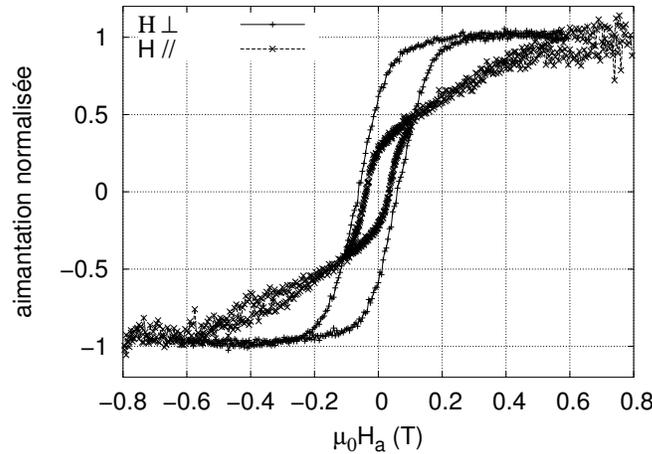


Figure 2.20 – Cycles d'aimantation perpendiculaire et planaire d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ de 10 nm à 15 K .

À partir des cycles d'aimantation à différentes températures, on peut extraire le champ coercitif du film en fonction de la température. La figure 2.21 montre la dépendance thermique du champ coercitif. Le champ coercitif H_c à basse température est très inférieur à celui de Stoner-Wohlfahrt (H_a) tracé sur la figure 2.17, ce qui est attendu car l'hypothèse d'une aimantation \vec{M} uniforme est non réaliste sur une surface de l'ordre de 1 cm^2 . Le calcul du champ d'anisotropie reste valable mais ce n'est pas lui qui détermine le champ

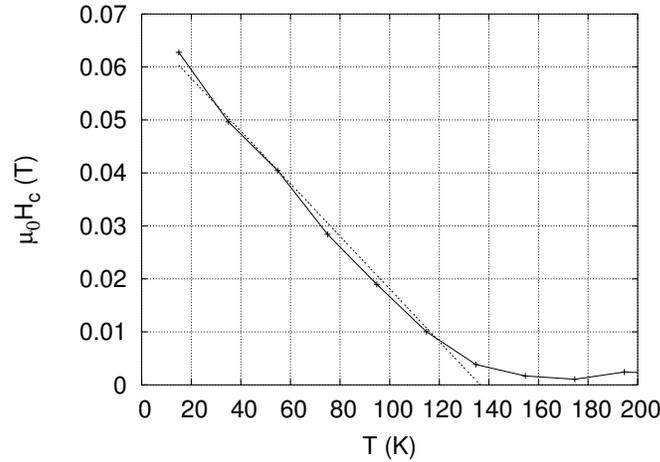


Figure 2.21 – Dépendance thermique du champ coercitif d’un cycle d’aimantation perpendiculaire d’un film contraint de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ de 10 nm.

coercitif. Lorsqu’il devient nul, l’anisotropie passe de perpendiculaire à planaire. Sur la figure 2.21, on voit que la champ coercitif en perpendiculaire diminue approximativement linéairement à basse température. Si on ajuste une droite sur la partie basse température, on trouve qu’elle coupe l’axe des abscisses à 136 K. L’anisotropie est encore hors du plan jusqu’à cette température et passe planaire à plus haute température. Cette conclusion est compatible avec l’observation récente de domaines en bandes à 300 K sur des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ partiellement relaxés (Dho *et al.*, 2003). Ce type de structure magnétique peut être observé dans les couches dont l’anisotropie est quasiment perpendiculaire ($H_{aniso} \approx M$).

Le modèle magnétoélastique prévoit une aimantation perpendiculaire à basse température et planaire à haute température et avant T_c . Il prévoit par contre que l’anisotropie repasse planaire à 265 K (cf figure 2.17 page 48). Il y a donc un écart non négligeable entre cette prédiction et l’observation expérimentale. Dans le cas $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/LaAlO_3$ les anisotropies observées sont liées à la différence entre le champ d’anisotropie H_{aniso} et l’aimantation M , l’incertitude relative sur cette différence est donc plus importante que dans le cas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ pour lequel les effets sont liés à la somme $H_{aniso} + M$. Une des causes du désaccord quantitatif peut donc être issue de l’utilisation de paramètres provenant de différents échantillons (films, cristaux) pour faire l’application numérique. Une autre cause possible de désaccord pourrait venir de l’état de contrainte du film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ qui n’est pas aussi bien connu que dans le cas du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$. Pour mieux connaître l’état de contrainte des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ il faudrait étudier une série de films ayant des épaisseurs inférieures à 10 nm.

Jusqu’ici la discussion n’a porté que sur les cycles d’aimantation en perpendiculaire. Sur la figure 2.20, le cycle d’aimantation avec champ appliqué planaire est aussi tracé, on observe une ouverture de cycle à bas champ et une rémanence de 30%. Les mesures sont

fortement bruitées mais l'aimantation semble se saturer vers un champ magnétique H tel que $\mu_0 H = 0.6 T$. Pour expliquer à la fois les cycles d'aimantation avec champ appliqué planaire et perpendiculaire, on peut proposer deux explications :

- l'anisotropie du film est perpendiculaire, le film s'organise en domaine de tailles de l'ordre de l'épaisseur du film et l'aimantation se stabilise dans une direction penchée différente de l'axe perpendiculaire ou
- l'anisotropie du film est perpendiculaire, le film s'organise en domaine de tailles de l'ordre de l'épaisseur du film et il existe en plus du terme d'anisotropie perpendiculaire un terme d'ordre supérieur qui favorise un équilibre de l'aimantation penché par rapport à la perpendiculaire.

Pour trancher entre ces deux possibilités, il faudrait étudier le micromagnétisme des films. Il serait donc nécessaire d'effectuer de l'imagerie magnétique à basse température. L'étude en fonction de la température pourrait être aussi très intéressante puisqu'avec un seul échantillon on pourrait étudier le micromagnétisme de ce film en faisant varier le rapport H_{aniso}/M de manière continue (autour de 1) sans changer d'échantillon.

Jusqu'ici les mesures de déformations ont été des mesures macroscopiques. Étant donné que dans les études sur massifs les paramètres microscopiques comme, par exemple, l'angle $Mn-O-Mn$ et la distance moyenne $\langle Mn-O \rangle$ semblent jouer un rôle important, il paraît important d'ajouter aux mesures macroscopiques de déformations sur films des mesures de structure locale. En particulier la diffraction X permet de mesurer quantitativement les variations de paramètres de maille et donc de distance $Mn-Mn$ mais ne donne pas d'information sur l'évolution des distances $Mn-O$. Deux scénarios sont possibles

1. les distances $Mn-O$ sont modifiées à angle $Mn-O-Mn$ constant, c'est-à-dire qu'il y a une déformation de l'octaèdre
2. modification des angles $Mn-O-Mn$ à distance $Mn-O$ constante, c'est-à-dire qu'il y a une rotation de l'octaèdre

Cette étude fait l'objet de la partie suivante.

2.4 Mesures de la structure atomique locale d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ soumis à des contraintes épitaxiales

Dans le manganite massif, les paramètres régissant les propriétés magnétiques, la T_c notamment, sont fortement liés à certains paramètres microscopiques, notamment ω , l'angle $Mn-O-Mn$ et la déformation tétragonale de l'octaèdre de Mn (cf équation 2.1 page 18). Pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sous contraintes épitaxiales, il paraît donc aussi important de connaître la structure atomique locale.

Pour mesurer la structure atomique locale, nous avons réalisé des mesures de « polarised x-ray absorption fine structure » (p-XAFS), à la fois dans le régime étendu (EXAFS) et dans le régime proche du seuil d'absorption (XANES). Les mesures ont été effectuées au Laboratório Nacional de Luz Síncrotron à Campinas (LNLS) en collaboration avec N. M. Souza-Neto, A. Y. Ramos et H. C. N. Tolentino.

Contrairement à toutes les autres expériences décrites dans la thèse auxquelles j'ai participé entièrement, pour cette étude je n'ai pas pris part aux expériences de XAFS. Les

expériences de p-XAFS ont été effectuées par les collaborateurs du LNLS lors de plusieurs temps d'utilisation du faisceau (« runs »). Certains résultats de cette étude ont déjà été publiés (Ramos *et al.*, 2003).

2.4.1 X-ray absorption fine structure

Je présente de manière très rapide ce qu'est le XAFS. Pour une introduction du domaine, on peut se reporter à l'introduction de l'article de revue de Rehr & Albers (2000).

Dans une expérience d'absorption X, on envoie un faisceau d'intensité I_0 d'énergie $E = h\nu$ sur une lamelle d'un matériau d'épaisseur x . L'intensité qui a traversé la lamelle est I . Le coefficient d'absorption μ est défini par $I = I_0 e^{-\mu x}$.

Les mesures expérimentales d'absorption X mettent en évidence différentes caractéristiques :

1. une diminution moyenne du coefficient d'absorption quand l'énergie E augmente,
2. la présence de d'augmentations brutales du coefficient d'absorption à certaines énergies appelée seuils ressemblant à des fonctions marches,
3. une structure oscillante au dessus des seuils qui module l'absorption.

La troisième caractéristique est la XAFS. Le spectre XAFS $\chi(E)$ est défini comme étant la partie oscillante normalisée de l'absorption X c'est-à-dire

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0}, \quad (2.32)$$

où μ_0 est le coefficient d'absorption lissé et $\Delta\mu_0$ un coefficient de normalisation souvent assimilé au saut d'absorption au niveau du seuil.

L'utilisation d'une lumière polarisée linéairement dans une expérience de XAFS permet d'être sensible de manière sélective aux propriétés planaires ou perpendiculaires au plan de la couche mince en faisant deux mesures de XAFS avec la direction du vecteur champ électrique respectivement dans le plan et perpendiculairement au plan de la couche.

Pour un seuil K (transition à partir du niveau $1s$) la longueur d'absorption est de l'ordre de $\lambda = 10 \mu m = \frac{1}{\mu}$. En général lorsqu'on veut mesurer l'absorption d'un film, on effectue une mesure indirecte. On mesure la fluorescence de l'échantillon en faisant l'hypothèse que l'intensité de fluorescence est proportionnelle à l'absorption. C'est la technique qui est utilisée ici.

2.4.2 Résultats existant dans la littérature

Quelques études expérimentales de XAFS ont déjà été réalisées pour étudier l'ordre local dans des films de manganite contraints (Miniotas *et al.*, 2001 ; Quian *et al.*, 2001). Il n'y a pas de consensus sur l'origine de la déformation locale dans un film sous contraintes épitaxiales entre la modification de la longueur $Mn-O$ (Quian *et al.*, 2001) ou la variation de l'angle $Mn-O-Mn$ (Miniotas *et al.*, 2001).

2.4.3 Expériences

Le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ a été déposé sur trois substrats, $LaAlO_3$, $SrTiO_3$ et MgO . Les films étudiés ont une épaisseur de 60 nm sauf celui sur $LaAlO_3$ qui a une épaisseur de 45 nm.

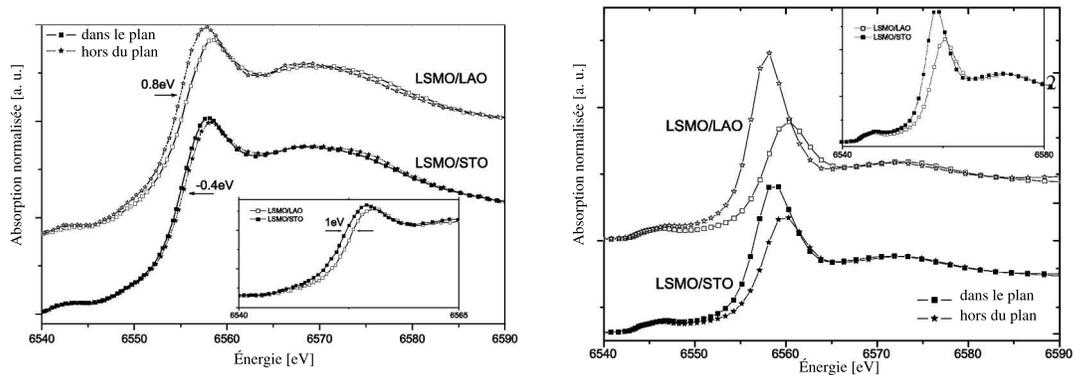
Le film sur $SrTiO_3$ est donc sous contraintes épitaxiales uniformes (en tension) (cf partie 2.2.3 page 34). Le film sur $LaAlO_3$ est sous fortes contraintes compressives (cf graphique 2.8 page 39). Le film sur MgO est très peu contraint (cf partie 2.2.2 page 33). Les films ont été synthétisés par ablation laser au laboratoire en utilisant les conditions décrites dans l'annexe A (page 137).

Les expériences de XAFS ont été effectuées sur la ligne XAS1 du LNLS (Tolentino *et al.*, 2001). Les données ont été acquises au seuil K du Mn (6539 eV) grâce à un monochromateur de Si (111). Les expériences ont été réalisées avec des angles entre la surface du film et la direction du vecteur champ électrique égaux à 5 et 80 degrés. Le spectre XANES a été mesuré dans l'intervalle 6440 – 6700 eV avec des pas en énergie de 0.3 eV. La résolution en énergie pour les mesures XANES sont de 1.60 eV. L'énergie a été vérifiée après chaque spectre en utilisant une feuille de Mn métallique. Le spectre XANES a été normalisé à la valeur de l'absorption 200 – 250 eV au-dessus du seuil ce qui permet de comparer tous les spectres obtenus en intensité et en position. Le spectre d'EXAFS a été enregistré dans l'intervalle 6440 – 7300 eV avec un pas en énergie de 1 eV dans l'intervalle 6540 – 6560 eV et un pas de 2 eV en dehors de cet intervalle.

2.4.4 Résultats et discussion

Mesures de XANES

Le graphique (a) de la figure 2.22 montre les mesures (XANES) au seuil d'absorption K du Mn du film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ (film sous tension) et de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ (film en compression) mesuré avec le champ électrique dans le plan (spectre planaire) et hors du plan de la couche (spectre perpendiculaire).



(a) Spectre XANES au seuil K du Mn pour les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ et sur $LaAlO_3$, dans le plan (carrés) et hors du plan (étoiles). Le graphique incrusté confronte les mesures planaires des deux films.

(b) Calculs XANES *ab initio* de la structure $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ pour un film sous contraintes compressives et en étirement, tenant compte de la distortion tétragonale de l'octaèdre MnO_6 .

Figure 2.22 – Spectres XANES expérimentaux (a) et simulés (b) au seuil K du Mn pour des film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ et $LaAlO_3$ sous contraintes.

Le décalage en énergie au niveau du seuil d'absorption des spectres planaires et perpendiculaires peut-être associé à un changement local de la distance moyenne $Mn - O$. Si on choisit le spectre perpendiculaire comme référence, le décalage négatif en énergie ($-0.4 eV$) du spectre planaire du film en tension ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$) est corrélé avec une distance moyenne $Mn - O$ planaire plus grande que la distance moyenne $Mn - O$ perpendiculaire. Pour le film en compression ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/LaAlO_3$), le décalage en énergie du spectre planaire est positif ($0.8 eV$). Le signe du décalage indique que la distance moyenne $Mn - O$ planaire est inférieure à la distance moyenne $Mn - O$ perpendiculaire.

La comparaison des spectres planaires de deux films montre un décalage de $1 eV$ attestant que la longueur moyenne $Mn - O$ planaire du film sous tension est plus grande que celle du film en compression.

Comme attendu le décalage en énergie du seuil d'absorption planaire du film sous contraintes compressives a un signe opposé à celui du film en tension. De plus l'amplitude de ce décalage est deux fois plus importante pour le film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/LaAlO_3$ ce qui est du même ordre de grandeur que le rapport entre leur déformation planaire. Ceci indique que la contrainte est principalement accommodée par la déformation de l'octaèdre sans modification de l'angle $Mn - O - Mn$.

Les collaborateurs du LNLS ont réalisé des simulations *ab initio* des spectres XANES en utilisant le code Feff82 (Ankudinov *et al.*, 2002). Les calculs ont été effectués sur des « clusters » de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en considérant un octaèdre $Mn - O_6$ isotrope et distordu. Dans le cas isotrope, la ligne principale n'est pas modifiée en configuration planaire et perpendiculaire. Pour que la ligne principale soit modifiée, il faut considérer un octaèdre $Mn - O_6$ distordu.

Le graphique (b) de la figure 2.22 montre les spectres obtenus à partir de ces calculs *ab initio* pour la structure $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ dans un film en compression et un film sous tension en appliquant une distortion tétragonale à l'octaèdre $Mn - O_6$ correspondant à la distortion des paramètres de mailles.

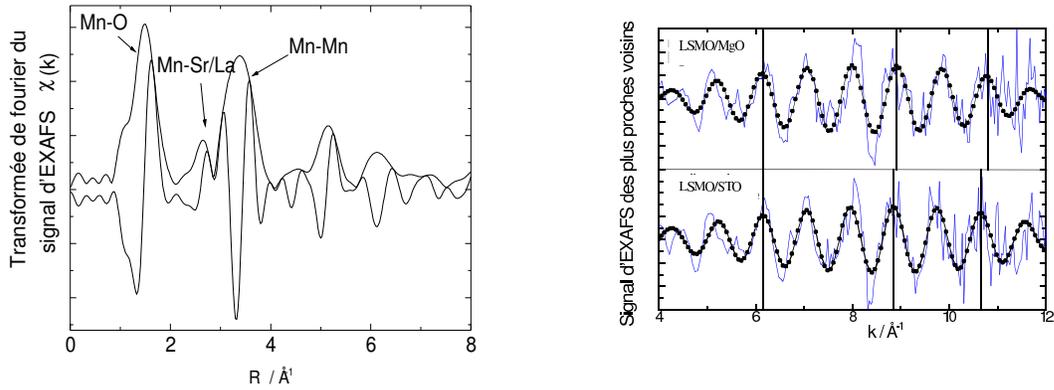
Les structures calculées reproduisent bien les caractéristiques principales des données expérimentales. L'amplitude des spectres calculés sont plus importants dû probablement au fait que les simulations ne tiennent pas compte d'une dispersion des longueurs $Mn - O$. Même pour un $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ relaxé l'octaèdre n'est pas exactement régulier, il y a déjà une dispersion des longueurs $Mn - O$.

Mesures d'EXAFS

Pour les mesures d'EXAFS, je présente seulement les résultats obtenus avec les films sur $SrTiO_3$ et MgO . Pour les films sur $LaAlO_3$, le signal utile ne représente qu'une petite partie du signal mesuré à cause de la fluorescence L_γ du La du substrat qui s'ajoute à la raie K_α du Mn^7 .

Sur le graphique (a) de la figure 2.23, on voit la transformée de Fourier du signal d'EXAFS $\chi(k)$ multipliée par k^2 de l'échantillon dont le film est sous tension ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$). On observe différents pics relativement bien séparés qui peuvent être attribués aux différents atomes diffuseurs voisins du manganèse. En effectuant la transformée de Fourier inverse de la transformée de Fourier du signal d'EXAFS filtré des hautes fréquences, il

⁷Il y a une différence de $100 eV$ entre les deux raies (L_γ du La et K_α du Mn) et le détecteur de fluorescence a une résolution en énergie de $200 eV$.



(a) Transformée de Fourier du signal d'EXAFS planaire $\chi(k)$ du film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ multipliée par k^2

(b) Signal d'EXAFS planaire filtré des hautes fréquences et pour les distances $R > 3 \text{ \AA}$

Figure 2.23 – EXAFS au seuil K du *Mn* pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ sous contraintes épitaxiales uniformes.

est possible d'avoir une information sélective sur les différentes distances de la structure locale. Sur le graphique (b) de la figure 2.23, on voit la transformée de Fourier inverse de la transformée de Fourier du signal d'EXAFS planaire $\chi(k)$ filtré pour $R > 3 \text{ \AA}$ (c'est-à-dire que le pic *Mn* – *Mn* est sélectionné) pour le film sous tension ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$) et le film peu contraint ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/MgO$). Le trait fin correspond au signal non-filtré, les points au signal filtré et les traits en gras à des courbes ajustées. On remarque le bon accord entre les points expérimentaux et les courbes ajustées. On remarque que les oscillations du signal d'EXAFS du film sous tension sont plus rapides. Cette différence est associée avec une longueur *Mn* – *Mn* planaire plus importante pour le film sous tension. L'écart relatif est de 0.64 % ce qui est du même ordre de grandeur que celui déduit des mesures de diffraction X (0.76 %).

Il faut noter que pour que l'ajustement des courbes soit bon, il est nécessaire de considérer deux distances *Mn* – *O* distinctes dans le plan. La distance moyenne *Mn* – *O* planaire trouvée pour le film sous tension est supérieure à celle du film peu contraint.

L'augmentation de la distance moyenne *Mn* – *O* planaire est du même ordre de grandeur que l'augmentation de la distance *Mn* – *Mn* planaire. Les mesures d'EXAFS mettent donc en évidence une distorsion de l'octaèdre MnO_6 comme c'est le cas pour les mesures de XANES. On n'observe donc pas de variation de l'angle *Mn* – *O* – *Mn* significative.

Pour du massif, les mesures de diffraction neutronique ont montré qu'une pression hydrostatique diminuait les distances *Mn* – *O* à angle constant *Mn* – *O* – *Mn* alors qu'une pression chimique modifie les angles *Mn* – *O* – *Mn* à distances *Mn* – *O* fixées. L'application d'une contrainte épitaxiale serait donc plutôt du type « hydrostatique » .

Dans ce chapitre, nous avons jusqu'ici étudié les déformations des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sous contraintes et les effets de ces déformations sur les propriétés magnétiques des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Ceci nous a notamment amené à déterminer l'anisotropie planaire d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Cette connaissance peut être utilisée pour mesurer la magnétorésistance anisotrope (AMR) d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en permettant une séparation du signal d'AMR de celui de CMR. Ces mesures de magnéto-transport sont discutées dans la partie suivante.

2.5 Mesure de l'AMR d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$

2.5.1 Introduction

Mesurer l'AMR d'un manganite n'est pas chose facile, surtout près de T_c car la CMR devient très importante. Dans la littérature, il existe déjà quelques résultats publiés. Tous les résultats montrent une dépendance thermique de l'AMR très similaire à celle de la CMR. Dans ces publications, l'amplitude de l'AMR s'échelonne de $\approx 0.1\%$ à quelques pour-cents.

Pour séparer l'AMR de la CMR, nous avons utilisé un film dont l'anisotropie planaire est bien connue et dont la rémanence est de 100 % selon les directions de facile aimantation. Nous avons aussi utilisé la définition usuelle de l'AMR qui est la suivante

$$AMR = \frac{\rho_{//} - \rho_{\perp}}{\rho_m} \quad (2.33)$$

où $\rho_{//}$ est la résistivité de l'échantillon lorsque le courant électrique est dans la même direction que l'aimantation du matériau, ρ_{\perp} est la résistivité lorsque le courant électrique et l'aimantation de l'échantillon sont perpendiculaires et $\rho_m = \frac{1}{3}\rho_{//} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}$ est la résistivité moyenne. Les aimantations sont les aimantations spontanées à champ appliquée nul.

2.5.2 Expériences

Un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ d'épaisseur 60 nm a été déposé par ablation laser sur $SrTiO_3$ en utilisant les conditions décrites dans l'annexe A (page 137). Le film sur $SrTiO_3$ possède des contraintes épitaxiales uniformes (cf partie 2.2.3 page 34). Les propriétés de cet échantillon homogène sont donc des propriétés « intrinsèques ».

De plus, le film a un micromagnétisme « contrôlé ». L'anisotropie planaire de ce film a été étudié précédemment (cf figure 2.18 page 49). Nous avons vu que l'anisotropie du film dans le plan est d'ordre 4, que le champ d'anisotropie vaut ≈ 60 mT et que l'axe de facile aimantation est selon [110]. Les mesures de transport ont été faites en 4 contacts. La direction du courant était selon les axes [100] ou [010]. Le champ magnétique est appliqué selon [100]. Dans cette géométrie, l'aimantation est à 45° des lignes de courant à champ appliqué nul.

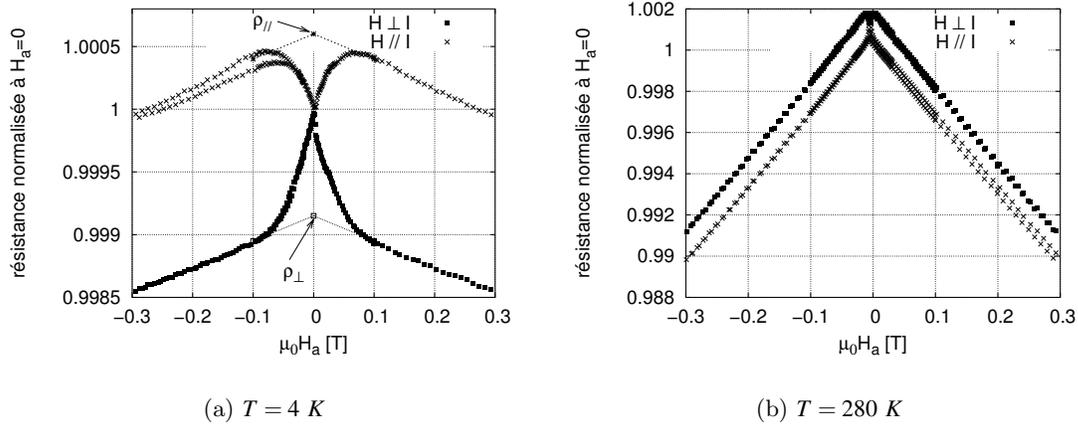


Figure 2.24 – Courbes de magnéto-résistances planaires en configurations courant parallèle et perpendiculaire au champ appliqué à basse (a) et haute température (b).

2.5.3 Résultats et Discussion

La figure 2.24 montre les magnéto-résistances planaires du film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ dans les configurations courant parallèle et perpendiculaire au champ appliqué à 4 K (graphique (a)) et à 280 K (graphique (b)).

On remarque tout d'abord que le signe de l'AMR est négatif ($R_{I\perp B} > R_{I\parallel B}$) ce qui est contraire au signe usuel de l'AMR des matériaux ferromagnétiques 3d comme Co , Ni ou le permalloy. Ziese & Sena (1998) ont dérivé une expression de l'AMR s'appliquant aux manganites à valence mixte qui permet d'expliquer le signe négatif de l'AMR. Leur modèle est basé sur la diffusion d'onde plane par les électrons 3d du Mn . Il inclut le champ cristallin et l'échange. Le traitement en ondes planes des électrons est une approximation forte.

Sur le cycle à 4 K, il faut appliquer le champ d'anisotropie valant $\approx 60 \text{ mT}$ dans le plan pour aligner l'aimantation selon les directions difficiles. La résistance à champ nul est la même pour les deux géométries (\vec{M} est à 45° du courant)

Pour obtenir ρ_{\parallel} et ρ_{\perp} on fait une extrapolation à champ appliqué nul (cf graphique (a) de la figure 2.24). Ainsi on peut calculer l'AMR du film à partir de l'équation 2.33. On peut remarquer que $\rho(H=0) = \frac{\rho_{\parallel}(H=0)_{extrapolée} + \rho_{\perp}(H=0)_{extrapolée}}{2}$

Sur le graphique (b) de la figure 2.24 on voit que la CMR devient prépondérante à une température bien inférieure à T_c et que l'extrapolation à champ nul est nécessaire pour obtenir l'AMR du film selon sa définition exacte.

La figure 2.25 montre les évolutions comparées de la CMR et de l'AMR en fonction de la température.

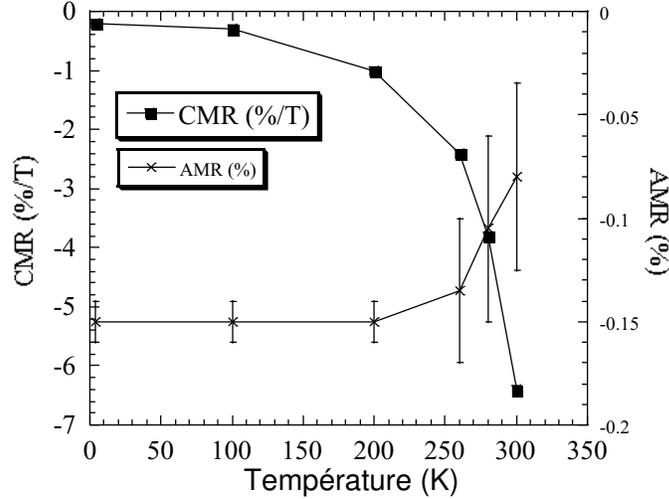


Figure 2.25 – Dépendance thermique de la *CMR* et de l'*AMR* d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ uniformément contraint.

La dépendance thermique de l'*AMR* est tout à fait différente de celle de la *CMR*. Comme attendu, la *CMR* augmente fortement lorsqu'on se rapproche de T_c . La *CMR* est $-0.2\%/T$ à 4 K , augmente en valeur absolue à mesure que la température augmente pour atteindre la valeur de $-6\%/T$ à 300 K . L'*AMR*, par contre, diminue en valeur absolue lorsque la température augmente. L'*AMR* vaut -0.15% à basse température. Elle garde cette valeur jusqu'à 200 K . À plus haute température l'*AMR* diminue en valeur absolue et vaut -0.08% à 300 K . La T_c de ce film est $\approx 320 - 340\text{ K}$.

Ce résultat, la diminution de l'*AMR* lorsque la température augmente, est contraire aux résultats précédemment publiés qui trouvent que l'*AMR* admet un pic à T_c (voir par exemple O'Donnell *et al.*, 1998b).

Nous pensons que les mesures d'*AMR* publiées, réalisées à un champ appliqué non nul entraînent un mélange de l'*AMR* avec la *CMR*. Beaucoup d'auteurs appliquent un champ « suffisamment » fort pour aligner \vec{M} et \vec{H}_a et mesurent $R(\theta)$ où θ est l'angle entre \vec{H}_a , qui est appliqué généralement dans le plan de l'échantillon, et le courant.

Essaons de concilier les anciens résultats aux notre en faisant l'expérience suivante. On place notre échantillon dans un champ magnétique H tel que $\mu_0 H = 0.1\text{ T}$. On fait tourner le champ magnétique et on fait l'acquisition de la résistance en fonction de l'angle entre le courant et le champ appliqué. On comprend en examinant le graphique (b) de la figure 2.24 que « l'*AMR* » déduite d'une mesure faite à un champ magnétique H tel que $\mu_0 H = 0.1\text{ T}$ sera déterminée avec une résistivité moyenne réduite ρ'_m incluant l'effet de *CMR*. L'*AMR* sera surestimée. Si on suppose que la *CMR* est isotrope, la surestimation de l'*AMR* est proportionnelle à

$$\frac{\rho_m}{\rho'_m} = \frac{1}{1 - \mu_0 H_a |CMR|}$$

où la *CMR* est donnée en %/T. On comprend avec cet exemple comment l'*AMR* peut inclure une contribution de *CMR* si la « résistance moyenne ρ_m » est évalué à champ fini.

Cependant, l'amplitude de « l'*AMR* » observée par O'Donnell *et al.* (1998b) diminue lorsque le champ appliqué augmente à température constante.

De plus si on fait une application numérique avec une *CMR* de 20 %/T à T_c et un champ magnétique H tel que $\mu_0 H = 0.1 T$, en supposant une *AMR* réelle de 0.1 %T, on trouve que l'« *AMR* » mesurée à un champ magnétique H tel que $\mu_0 H = 0.1 T$ est augmentée de seulement 0.2%. Avec ce calcul, il n'est pas possible d'obtenir une « *AMR* » de l'ordre du pour-cent dans un champ magnétique H tel que $\mu_0 H = 0.1 T$.

Pour justifier des courbes publiées, on peut aussi invoquer l'effet d'un mauvais alignement du champ avec le plan de l'échantillon. Cette étude suggère plusieurs perspectives afin de réconcilier toutes les mesures publiées.

- l'étude de l'isotropie de la *CMR*,
- l'étude des différences entre $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ et $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (les publications n'utilisent pas toutes les mêmes matériaux néanmoins l'*AMR* est nulle pour $T > T_c$!).

2.6 Conclusions

Anisotropie magnétique induite par les déformations épitaxiales des films

Le calcul mêlant élasticité et effets magnétoélastiques linéaires supposant des matériaux cubiques est développé pour expliquer les propriétés d'anisotropie magnétiques des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ épitaxiaux uniformément contraints sur $SrTiO_3$ (film en tension) et $LaAlO_3$ (film en compression). La dépendance thermique de l'anisotropie du film en tension est quantitativement interprétée dans la gamme de température 0 – 300 K à partir de constantes de magnétostriction mesurées sur monocristaux d'un composé similaire ($La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$).

Le calcul reste valable pour le film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$. Il prédit que l'aimantation est perpendiculaire à basse température et passe planaire à haute température. La prédiction n'est plus aussi quantitative que dans le premier cas. Le plus probable est que le désaccord quantitatif soit dû à l'utilisation de paramètres provenant de différents échantillons et d'une incertitude relative plus forte que dans le cas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ (dans le cas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$ les propriétés d'anisotropie magnétiques totales sont liées à la différence entre le champ d'anisotropie H_{aniso} et l'aimantation M ($H_{aniso} - M$) alors que pour $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ c'est la somme $H_{aniso} + M$ qui intervient).

Les cycles d'aimantation planaire et perpendiculaire à 15 K indiquent que l'aimantation est penchée par rapport à la perpendiculaire. Deux explications sont possibles :

- soit l'anisotropie magnétoélastique est perpendiculaire et le film s'organise en domaines magnétiques suffisamment petits avec des aimantations penchées par rapport à la perpendiculaire pour gagner de l'énergie dipolaire,

– soit les mêmes types de configuration pour gagner de l'énergie dipolaire et, en plus, en énergie magnétocristalline s'il existe un terme d'anisotropie autre que celui de l'effet magnétoélastique linéaire qui favorise une aimantation penchée.

Pour trancher, il serait nécessaire d'effectuer de l'imagerie magnétique à basse température. Une étude en fonction de la température serait intéressante puisqu'avec un échantillon unique on pourrait étudier le micromagnétisme en faisant varier le rapport H_{aniso}/M de manière continue autour de 1.

Effet de la contrainte épitaxiale sur la T_c

La composante volumique de la variation de T_c des films est du même ordre de grandeur que celle déduite de mesures de variation de T_c sous pression dans le massif. La variation de T_c sous déformation anisotrope montre des écarts quantitatifs importants par rapport à la prédiction de Millis *et al.* (1998). La variation de T_c induite par la déformation quadratique devrait être au moins un ordre de grandeur plus importante dans les manganites pour être compatible avec la prédiction de Millis *et al.* (1998).

Mesure de structure locale d'un film contraint

Les mesures de XANES et EXAFS effectuées montrent que la contrainte entraîne principalement une déformation anisotrope de l'octaèdre de $Mn - O_6$ pour les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ contraints sur $SrTiO_3$ et $LaAlO_3$. Ces mesures suggèrent que la modification de l'angle $Mn - O - Mn$ est moins importante que la déformation de l'octaèdre $Mn - O_6$ mais elles n'ont pas permis de donner une réponse quantitative évaluant les contributions respectives des deux effets et une étude de diffraction X (Rietveld) sur un film pourrait être envisagée pour répondre à la question.

Mesure de l'AMR d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$

Les mesures publiées d'AMR sur manganite montrent une augmentation de l'AMR près de T_c , une dépendance thermique tout à fait similaire à la CMR. En appliquant la définition usuelle de l'AMR, c'est-à-dire à partir des résistivités à $H = 0$ dans les configurations $M \parallel I$ et $M \perp I$, et en utilisant des films dont l'anisotropie planaire est connue on montre que l'AMR vaut -0.15% à basse température et diminue en se rapprochant de T_c .

Les variations de magnétisme et du transport intrinsèques ont été caractérisées en détail lors de cette étude. Ce ne sont que des perturbations à l'état des manganites relaxés et on verra dans le chapitre suivant que l'effet des contraintes épitaxiales n'est pas suffisant pour dominer le transport dans des structures tunnel épitaxiales qui par nature consistent en des empilements de matériaux légèrement contraints.

Chapitre 3

Transport tunnel dans des hétérostructures à base de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Le transport tunnel dépendant du spin dans les manganites est dans un premier temps étudié dans des systèmes granulaires. Dans ce type de systèmes, les joints de grains jouent le rôle de barrières isolantes. Par rapport aux monocristaux dans lesquels on observe la CMR, une magnéto-résistance haut champ qui ne sature pas, on observe en plus une magnéto-résistance à bas champ, c'est-à-dire pour des champs magnétiques proches des champs coercitifs de ces systèmes.

Ces types de systèmes se trouvent soit sous forme de poudres (Balcells *et al.*, 1998) ou de films polycristallins (Ranno *et al.*, 1999). Des résultats tout à fait similaires sont obtenus en utilisant des films épitaxiés sur bicristaux de $SrTiO_3$ (Todd *et al.*, 1999 ; Westerburg *et al.*, 1999). Les bicristaux utilisés sont des substrats de $SrTiO_3$ (001) composés de deux zones cristallographiques tournées d'un angle, dans les articles cités ces angles valent 24, 37 et 45°. Le film de manganite épitaxié sur le bicristal de $SrTiO_3$ possède les mêmes zones cristallographiques que le substrat. Il existe donc une interface où se rejoignent ces deux zones cristallographiques, cette interface est isolante. Une forte magnéto-résistance bas champ est aussi mise en évidence quand on mesure le transport à travers cette interface.

Un défaut de ce type de systèmes est à la fois leur géométrie qui est compliquée et la micro-structure des interfaces qui est difficile à déterminer. De ce fait l'interprétation physique des propriétés de transport n'est pas facilitée et de nombreuses modélisations peuvent s'adapter (Sun & Li, 2001 ; Garcia-Hernandez *et al.*, 2000 ; Helman & Abeles, 1976) (respectivement super-paramagnétisme, blocage de coulomb, effet tunnel polarisé) mais peuvent être difficiles à distinguer ou à mettre en défaut.

Dans ce chapitre sont présentées des propriétés de transport tunnel à travers des jonctions épitaxiales ferromagnétique/isolant/ferromagnétique (F/I/F) tout oxyde où l'électrode ferromagnétique est $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ et des jonctions hybrides associant une électrode de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ avec une électrode de $Co_{0.88}Fe_{0.12}$. Les jonctions tout oxyde ont

été préparées à partir de super-réseaux épitaxiés optimisés pour leur qualité structurale et cristallographique et déposés par MOCVD (metal-organic chemical vapour deposition) au LMGP (Laboratoire Matériaux et Génie Physique, École Nationale Supérieure de Physique de Grenoble).

Les résultats obtenus sur ces jonctions pourront être comparés aux mesures de transport sur manganites granulaires.

Les résultats obtenus sur les jonctions hybrides mettent en évidence l'utilité d'une bonne connaissance de l'anisotropie planaire d'un film de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* dans l'interprétation d'une expérience de transport polarisé à travers des interfaces.

J'introduirai tout d'abord l'effet tunnel et la magnétorésistance tunnel. Je présenterai quelques modèles existants qui décrivent les dépendances thermiques possibles de ces deux effets. Je présenterai les techniques utilisées pour préparer les jonctions pour leurs mesures en configuration CPP. Je parlerai brièvement des problèmes possibles lors de mesures de transport en configuration CPP.

Ensuite je passerai à la partie présentant les résultats expérimentaux. Je commencerai par une partie caractérisation permettant de mettre en évidence les propriétés intrinsèques des super-réseaux. Je présenterai et discuterai les résultats expérimentaux de transport et magnéto-transport en configuration CPP. Je finirai en mettant en évidence la grande similarité entre les propriétés de magnéto-transport CPP obtenues dans les jonctions tunnel formées dans les super-réseaux épitaxiaux *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃* et celles observées sur les systèmes granulaires. Cette similarité apporte une contrainte supplémentaire sur les modèles décrivant le magnéto-transport dans les systèmes granulaires. Je pencherai pour un modèle qui permet d'expliquer au mieux les propriétés de magnéto-transport observées dans les deux types de systèmes et j'exclurai ceux qui semblent être trop spécifiques ne s'appliquant qu'à un seul type de système.

À la fin du chapitre je discuterai les mesures de magnéto-transport sur les jonctions hybrides en tenant compte du magnétisme des électrodes. Les dépendances thermiques de ces mesures seront aussi abordées.

3.1 Introduction : Effet tunnel dans des jonctions métal/isolant/métal

Lorsque deux électrodes métalliques sont séparées par une couche isolante suffisamment fine (de l'ordre du *nm*), la probabilité qu'un électron traverse la barrière isolante par effet tunnel devient non nulle. Pour une barrière de potentiel de hauteur moyenne ϕ et d'épaisseur d , cette probabilité est donnée par :

$$\tau \approx \exp\left(-c\sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}d\right) \quad (3.1)$$

3.1 Introduction : Effet tunnel dans des jonctions métal/isolant/métal

- où c est une constante de l'ordre de l'unité qui dépend de la forme du potentiel et des fonctions d'ondes des électrons,
- m est la masse effective de l'électron dans la barrière et
- \hbar est la constante de Planck.

En fonction de la forme de la barrière, il est possible de dériver différentes expressions reliant la densité de courant tunnel à la tension de polarisation. En général pour dériver une expression de courant tunnel, on considère une barrière isolante plane et sans rugosité et on suppose que les interfaces de la barrière isolante sont des équipotentielles. Pour chaque type de situations, il s'agit de considérer des formes de barrières différentes pour calculer le courant tunnel qui traverse la barrière tunnel. Sur la figure 3.1, on montre trois formes de barrières possibles pour une tension de polarisation nulle correspondant à des situations différentes. Une barrière rectangulaire pour une barrière entourée d'électrodes métalliques similaires (Simmons, 1963b), une barrière trapézoïdale pour une barrière entourée d'électrodes métalliques distinctes (il existe un champ électrique intrinsèque dans la barrière $F_i = \frac{\Psi_2 - \Psi_1}{ed}$ qui peut être important si la différence entre les travaux de sortie Ψ_1 et Ψ_2 des électrodes 1 et 2 est importante (Simmons, 1963c,a)), une barrière hyperbolique (ou parabolique) si la barrière est fine car il faut tenir compte de l'effet de charge image (Simmons, 1963b ; Sheng, 1980). Les paramètres qui donnent la forme des potentiels et qui apparaissent sur la figure sont Ψ , Ψ_1 et Ψ_2 , les travaux de sortie des électrodes. η , η_1 et η_2 sont les niveaux de Fermi des électrodes. E_g est le gap de l'isolant.

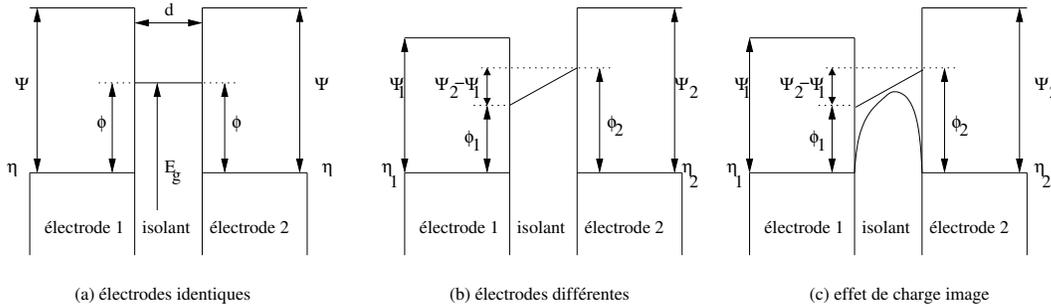


Figure 3.1 – Différentes formes de barrières de potentiel possibles pour des jonctions métal/isolant/métal selon les situations. (a) forme de barrière de potentiel d'une jonction symétrique comportant deux électrodes identiques séparées par une couche isolante, (b) forme de barrière de potentiel d'une jonction asymétrique comportant deux électrodes différentes séparées par une couche isolante, (c) forme de barrière de potentiel (hyperbolique ou parabolique) lorsque l'on tient compte de l'effet de charge image pour des électrodes différentes séparées par une couche isolante (l'effet est important pour les barrières de basse énergie et les barrières ayant une faible constante diélectrique).

3.1.1 Calcul semi-classique de la densité de courant tunnel à travers une couche mince isolante

Dans l'approximation semi-classique WKB¹ d'une jonction tunnel métal/isolant/métal, on suppose que le problème est unidimensionnel (barrière isolante uniforme) et on cherche les états stationnaires. De plus, l'électron est supposé classique sauf dans la région interdite classiquement (dans l'isolant). Il possède une probabilité de traverser l'isolant dont l'ordre de grandeur est donné par l'équation 3.1.

Pour un système métal-isolant-métal la densité de courant est donnée par :

$$j = \frac{2e}{h} \sum_{k_t} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m[\phi(x, V) - E_x]} dx\right) N_1(E) N_2(E - eV) [f(E) - f(E - eV)] dE_x \quad (3.2)$$

où k_t est la composante du vecteur d'onde transverse, d est l'épaisseur de la barrière, $\phi(x, V)$ est le potentiel de barrière à la position x et pour la tension appliquée V ,

$f(E)$ est la distribution de Fermi ,

m est la masse de l'électron,

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck,

E_x est l'énergie totale dans la direction perpendiculaire à la barrière.

$N_i(E)$ est la densité d'état dans l'électrode i

Un défaut de cette expression du courant tunnel est qu'elle dépend de la densité d'état des électrodes via l'énergie de Fermi η car le potentiel de barrière s'écrit $\phi(x, V) = E_g - \eta$ (E_g étant l'énergie du gap de l'isolant) si on néglige l'effet de charge image. Elle n'est pas directement adaptable au cas d'électrodes ferromagnétiques pour lesquelles on doit considérer une densité d'état au niveau de Fermi qui dépend du spin.

Expression du courant tunnel à faible tension de polarisation

Il est possible d'obtenir une expression analytique de la densité de courant tunnel dans l'approximation WKB pour des électrodes similaires sans tenir compte de l'effet de charge image.

Simmons (1963d) a trouvé une fonction approximative reliant la densité de courant j et la tension de polarisation V valable pour $V \ll \phi$ où ϕ est la hauteur de barrière à polarisation nulle telle que :

$$j = \beta(V + \gamma V^3) \quad (3.3)$$

où $\beta = \frac{3}{2} \frac{e^2 \sqrt{2m\phi}}{h^2 d} \exp(-A\sqrt{\phi})$ et

$$\gamma = \frac{(Ae)^2}{96\phi} - \frac{Ae^2}{32\sqrt{\phi^3}}$$

avec $A = \frac{4\pi\sqrt{2m}}{h} d$

On remarque que β et γ dépendent seulement de la forme de la barrière de potentiel.

¹Wentzel-Kramers-Brillouin

Dépendance thermique du courant tunnel

L'effet tunnel au premier ordre n'est pas dépendant de la température, tant que l'élargissement thermique de la distribution de Fermi des électrodes ne permet pas aux électrons de passer par dessus la barrière. On peut calculer la dépendance thermique de la conductance tunnel à faible tension de polarisation à partir des calculs de type WKB. L'augmentation de la conductance tunnel en fonction de la température est due à l'élargissement de la distribution de Fermi. En supposant que la majorité du courant est due aux électrons près du niveau de Fermi et en faisant un développement limité de l'énergie de l'électron près de l'énergie de Fermi on trouve que la conductance tunnel dans le régime basse tension linéaire vaut (Stratton, 1962) :

$$\frac{G(T)}{G(0)} = 1 + C^2 T^2 \quad (3.4)$$

où C dépend seulement de d l'épaisseur de la barrière isolante en nm et ϕ la hauteur de barrière en eV , l'expression de C en K^{-1} est donnée par $C = 2.3 \times 10^{-4} d / \sqrt{\phi}$. L'expression est valable à basse température tant que $T \ll e\phi/k_B$. Cette expression décrit seulement l'effet tunnel élastique direct. La dépendance thermique peut être aussi due à un effet tunnel inélastique assisté par exemple par phonons, magnons, états de surface ou via états localisés dans la barrière.

Effet de la non-uniformité de l'épaisseur de la barrière isolante sur la caractéristique courant-tension

Pour une jonction d'épaisseur parfaitement uniforme d et une jonction non-uniforme d'épaisseur moyenne identique le désaccord entre les courbes I-V expérimentales et calculées (équation 3.3) peut être très important (Chow, 1963). La densité de courant mesurée peut être plusieurs ordres de grandeur différente de la densité de courant prévue et dépendre fortement de la tension de polarisation à cause de la dépendance exponentielle du courant tunnel en fonction de l'épaisseur de barrière.

3.1.2 La magnéto-résistance tunnel

Considérons maintenant que les deux électrodes métalliques formant la jonction tunnel sont ferromagnétiques. En jouant sur divers paramètres (épaisseur, nature des électrodes, couche de blocage...), il est possible de préparer des couches de coercitivités différentes. Dans ce cas, on peut en fonction du champ appliqué passer d'une configuration magnétique des électrodes parallèles ($\uparrow\uparrow$) ou anti-parallèles ($\uparrow\downarrow$) l'une par rapport à l'autre. Ces deux configurations peuvent avoir des résistances différentes notées $R_{\uparrow\uparrow}$ et $R_{\uparrow\downarrow}$. La variation relative de résistance entre ces deux états définit la magnéto-résistance tunnel (TMR) :

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_{\uparrow\uparrow} - G_{\uparrow\downarrow}}{G_{\uparrow\downarrow}} \quad (3.5)$$

Il existe un autre coefficient communément utilisé pour quantifier cette magnéto-résistance tunnel appelé MR de jonction tunnel (JMR) :

$$JMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\downarrow}} = \frac{G_{\uparrow\uparrow} - G_{\uparrow\downarrow}}{G_{\uparrow\uparrow}} \quad (3.6)$$

Une troisième notation symétrique pourrait être utilisée

$$TMR2 = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{\frac{1}{2}(R_{\uparrow\downarrow} + R_{\uparrow\uparrow})} = \frac{G_{\uparrow\uparrow} - G_{\uparrow\downarrow}}{\frac{1}{2}(G_{\uparrow\uparrow} + G_{\uparrow\downarrow})} \quad (3.7)$$

Pour des magnétorésistances de l'ordre de 10 %, les trois définitions donnent des valeurs similaires.

Modèle de Jullière

Dans l'expression précédente (équation 3.2 page 68) la distribution de Fermi utilisée ne dépend pas du spin. Cette expression ne permet pas directement de décrire une magnétorésistance tunnel.

Pour expliquer la magnétorésistance d'un sandwich ferromagnétique-isolant-ferromagnétique (*Fe/Ge/Co*) qu'il a été le premier à mettre en évidence, Jullière (Jullière, 1975) a fait l'hypothèse que le courant tunnel pour chaque canal de spin est proportionnel à des « densités d'état tunnel effective » comme dans le cas de jonctions de type ferromagnétique/isolant/supraconducteur (Tedrow & Meservey, 1971). Ces densités « densités d'état tunnel effectives » correspondraient aux densités d'état dépendant du spin au niveau de Fermi N_{\uparrow} et N_{\downarrow} . Le changement de conductance ΔG entre la configuration magnétique parallèle et antiparallèle est :

$$\frac{\Delta G}{G_{\uparrow\uparrow}} = JMR = \frac{2PP'}{1 + PP'} \quad (3.8)$$

où P et P' sont les polarisations de spin des densités d'état électroniques des deux électrodes ferromagnétiques au niveau de Fermi avec :

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (3.9)$$

L'expression empirique de la JMR donnée par Jullière est basée sur l'hypothèse que le courant tunnel est proportionnel à des « densités d'état tunnel effectives », d'après l'expression du courant tunnel par l'approche WKB (équation 3.2), le courant tunnel n'est pas proportionnel à la densité d'état des électrodes. Pour introduire de manière plus rigoureuse la notion de polarisation des électrodes décrivant le courant tunnel dépendant du spin, une approche différente est requise. Une description quantique du système peut permettre d'introduire de manière formelle la notion de polarisation.

Description quantique d'une jonction tunnel F/I/F

Une description quantique du système F/I/F permet d'introduire la dépendance en spin de façon microscopique et non phénoménologique. Par contre cette approche ne donne pas la dépendance complète (à haute tension) en tension de polarisation du courant tunnel.

Slonczewski (1989) a dérivé le courant tunnel dépendant du spin traversant une jonction F/I/F en supposant que la jonction F/I/F est décrite par l'hamiltonien $(\mathcal{H}_0 - \mathbf{h} \cdot \hat{\sigma})$ où $\mathcal{H}_0 = -(\hbar^2/2m_\alpha)\nabla^2 + U_\alpha$ où l'indice $\alpha = 1, 2, 3$ désigne les trois zones formant la jonction, respectivement l'électrode de gauche, la barrière tunnel et l'électrode de droite, \mathbf{h} désigne le champ moléculaire, $\hat{\sigma}$ la matrice de Pauli et les m_i désignent les masses effectives de l'électron². Le potentiel de barrière est supposé rectangulaire ce qui signifie que cet hamiltonien décrit seulement la réponse linéaire du système à faible tension.

En supposant que le moment parallèle à la jonction k_{\parallel} est conservé, on obtient la conductance G du système qui dépend de θ l'angle entre les aimantations des deux électrodes ferromagnétiques. Ici on se limite au cas où les deux électrodes ferromagnétiques sont supposées avoir des électrons de conduction de masses effectives identiques $m_1 = m_3$:

$$G(\theta) = G_{FIF}[1 + P_{FI}^2 \cos(\theta)] \quad (3.10)$$

$$G_{FIF} = \frac{e^2 \kappa_0}{\pi \hbar \pi d} \left[\frac{\kappa_0(k_{\uparrow} + k_{\downarrow})(\kappa_0^2 + m_2 k_{\uparrow} k_{\downarrow})}{(\kappa_0^2 + m_2^2 k_{\uparrow}^2)(\kappa_0^2 + m_2^2 k_{\downarrow}^2)} \right]^2 e^{-2\kappa_0 d} \quad (3.11)$$

$$P_{FI} = \frac{k_{\uparrow} - k_{\downarrow}}{k_{\uparrow} + k_{\downarrow}} \frac{\kappa_0^2 - m_2^2 k_{\uparrow} k_{\downarrow}}{\kappa_0^2 + m_2^2 k_{\uparrow} k_{\downarrow}} \quad (3.12)$$

Ici, k_{\uparrow} et k_{\downarrow} sont les vecteurs d'onde de Fermi dans les sous-bandes de spin up et down et $\kappa_0 = \sqrt{2m_2(U_2 - E)/\hbar^2}$ où E est l'énergie au-dessus du niveau de Fermi à laquelle les électrons tunnelent. Le résultat est que la polarisation P_{FI} dépend maintenant aussi de la hauteur de barrière via κ_0 . La polarisation P_{FI} contient deux termes : le premier correspond au terme proposé par Jullière, le second terme met en évidence une dépendance de la polarisation en fonction de la hauteur de barrière via κ_0 . Pour une barrière isolante suffisamment haute telle que $\kappa_0 \gg m_2 \sqrt{k_{\uparrow} k_{\downarrow}}$, P_{FI} se réduit à l'expression de Jullière. Si la barrière est moins haute telle que $\kappa_0 \approx m_2 \sqrt{k_{\uparrow} k_{\downarrow}}$, la polarisation P_{FI} diminue fortement. L'équation 3.10 donne aussi la dépendance du courant tunnel en fonction de θ , l'angle entre les aimantations des deux électrodes ferromagnétiques.

En calculant la magnetoconductance exacte pour des électrons libres, Mac Laren *et al.* (1997) ont montré que pour une barrière basse ($< 0.1V$) même si la polarisation est proche de 100 %, la *TMR* peut être fortement réduite.

²l'inclusion d'une masse effective différente m_α pour les trois zones de la jonction est due à Bratkovsky (1997).

Certains résultats expérimentaux montrent que la polarisation P_{FI} est une propriété spécifique de l'interface formée par une électrode avec la barrière isolante (De Teresa *et al.*, 1999). Des calculs de structure de bande menés sur des structures complètes $Co/SrTiO_3/Co$ mettent en évidence la possibilité d'induire une aimantation sur un Ti d'interface via un oxygène ce qui pourrait modifier la TMR de manière importante (Oleinik *et al.*, 2002).

Dépendance thermique de la magnétorésistance tunnel (TMR)

Le modèle précédant considère un modèle de transport tunnel purement élastique et ne met pas en jeu d'absorptions ou de créations d'excitations dans la jonction. Si la température n'est pas nulle, la magnétorésistance peut varier à cause d'une variation de la polarisation des électrodes ou de l'activation des mécanismes tunnel inélastiques faisant intervenir soit des excitations magnétiques soit non-magnétiques soit des états localisés dans la barrière.

Ce qui donne au moins trois origines pouvant induire une dépendance thermique de la TMR (Moodera & Mathon, 1999) :

- la réduction de la polarisation du ferromagnétique (effet tunnel élastique),
- l'existence d'un canal de conduction supplémentaire par effet tunnel inélastique avec excitation magnétique,
- l'existence d'un canal supplémentaire de conduction non-polarisée en spin G_{NPS} (effet tunnel inélastique).

Pour le premier mécanisme, si on suppose un schéma de bande rigide et que la diminution de l'aimantation est due à une fluctuation de l'axe de quantification de l'aimantation (à cause des ondes de spins), on en déduit que la polarisation dans le massif (au sens de Jullière) varie de la même façon que son aimantation. Sachant que le transport tunnel s'effectue avec les électrons de surface, la polarisation mesurée par une expérience de TMR est la polarisation de surface donc elle est d'après ce premier mécanisme proportionnelle à l'aimantation de surface. On peut donc déduire une dépendance thermique de la polarisation en $(k_B T/J)^{3/2}$ dans un modèle « Heisenberg » de spin localisés. Expérimentalement si la TMR est due à ce mécanisme, on doit avoir $\Delta G(T) \searrow$ quand $T \nearrow$. S'il n'y a pas simultanément un autre mécanisme d'activation thermique, on peut avoir simultanément la conductance moyenne $G_{moy} = \frac{G_{\uparrow\uparrow} + G_{\uparrow\downarrow}}{2}$ qui ne varie pas avec T c'est-à-dire que $G_{\uparrow\uparrow}$ diminue et $G_{\uparrow\downarrow}$ augmente. Ce comportement correspond assez précisément à ce qui a pu être observé à une seule reprise dans des jonctions $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/NdGaO_3/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (Jo *et al.*, 2000).

Pour le second type de mécanisme, l'électron traverse la barrière par effet tunnel inélastique avec émission d'une excitation magnétique. Une des possibilités est de considérer un électron qui traverse par effet tunnel en venant de l'électrode de gauche et qui dans l'électrode de droite crée une excitation magnétique (Guinea, 1998). Si on se place à tension de polarisation nulle et à une température T non nulle, les électrons passent par effet tunnel à travers la barrière sur une hauteur de l'ordre de $k_B T$, cette contribution inélastique est

3.2 Les jonctions tunnel vues du point de vue expérimental

proportionnelle au nombre total de niveaux d'excitations d'énergie inférieure à $k_B T$ dans l'électrode de droite dans lesquelles l'électron peut arriver.

Par exemple, si on considère des magnons dont la densité d'énergie varie en \sqrt{E} , on trouve que la conductance à tension de polarisation nulle est proportionnelle à $(k_B T)^{3/2}$.

Cet effet engendre la même dépendance thermique sur la TMR que le terme dû à la baisse de l'aimantation mais par contre ici le mécanisme s'accompagne simultanément d'une augmentation de la conductivité moyenne G_{moy} ce qui n'est pas normalement le cas du premier mécanisme considéré.

Pour le troisième mécanisme, c'est l'existence d'un canal supplémentaire de conduction non-polarisée en spin G_{NPS} qui s'ajoute à la conductance tunnel directe (équation 3.10) qui diminue la TMR (Shang He *et al.*, 1998).

$$G(\theta) = G_{FIF}[1 + P_{FI}^2 \cos(\theta)] + G_{NPS} \quad (3.13)$$

Un exemple possible de conductance non-polarisée en spin est une conductance par sauts via N états résonnants à l'intérieur de la barrière. La dépendance thermique de ce type de conduction est proportionnelle à T^γ où $\gamma = N - [2/(N + 1)]$ (Glazman & Matveev, 1988). Pour $N = 1$, $\gamma = 0$ et pour $N = 2$, $\gamma = 4/3$.

Dans le cas où G_{NPS} est activé thermiquement, la TMR diminue sans que $\Delta G(T)$ ne varie avec la température (si G_{FIF} ne varie pas). La TMR diminue du seul fait de l'augmentation de la conductance moyenne $\frac{G_{\uparrow\uparrow} + G_{\downarrow\downarrow}}{2}$.

D'autres mécanismes peuvent intervenir dans l'effet tunnel et modifier les dépendances thermiques, notamment le blocage de Coulomb. Ce mécanisme fait intervenir une échelle d'énergie $E_c \approx \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 R}$ (e étant la charge élémentaire et ϵ la permittivité) qui correspond à l'énergie de l'ajout d'un électron dans une électrode sphérique de rayon R , significative pour des particules de taille de l'ordre du nanomètre.

Pour des températures de l'ordre de $10\% E_c/k_B$ la conductance et la MR sont modifiées de manière drastique (Takahashi & Maekawa, 1998).

3.2 Les jonctions tunnel vues du point de vue expérimental

3.2.1 Préparation des jonctions pour des mesures en perpendiculaire (CPP)

Les multicouches en manganites étant préparées à des température de l'ordre de 1000 K , les jonctions ne peuvent pas être préparées par technique de lift-off ni par masquage in-situ. Les multicouches qui ont été étudiées étant des échantillons uniques, une technologie simple a été utilisée pour préparer les jonctions. Les jonctions ont été préparées pour pouvoir être contactées sur leur sommet par micro-soudure.

La lithographie est faite avec les équipements de Nanofab, la plate-forme de nanofabrication commune du polygone CNRS-Grenoble. Les étapes de résinage, d'insolation UV et de révélation sont réalisées dans la salle blanche de Nanofab. La gravure sèche à l'argon est faite dans un bâti dédié à cet usage au Laboratoire Louis Néel ainsi que la gravure chimique. Le micro-contactage est fait avec une micro-soudeuse de Nanofab en utilisant des fils d'aluminium de 30 μm de diamètre.

Jonctions tout oxyde :

Pour les jonctions tout oxyde, la préparation des jonctions est limitée à une seule étape de lithographie/gravure. Le but de la mise en forme est de faire des piliers dont la section est au minimum $\approx 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ pour pouvoir prendre 2 contacts sur le dessus du pilier par micro-soudure.

La résine utilisée est la S1818 à 1.8 μm d'épaisseur (procédé standard de Nanofab). La résine est positive (ce qui est insolé s'en va à la révélation) donc on insole avec un masque où les piliers sont imprimés et le reste du masque est transparent. Après révélation, il reste des carrés de résine. Si l'épaisseur de jonction à graver est importante, on peut ajouter une option de durcissement de résine (3 minutes supplémentaires à 130°) pour augmenter la résistance de la résine à la gravure ionique à l'argon. Ensuite on effectue la gravure ionique à l'argon.

La gravure est effectuée avec des ions *Ar* d'énergie 600 eV. Lors de la gravure, l'échantillon est refroidi par l'arrière à l'aide d'un circuit d'eau. Le temps de gravure est donné par une calibration faite sur d'autres échantillons. L'ordre de grandeur du temps de gravure est la dizaine de minute. Les vitesses de gravure respectives de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* et *SrTiO₃* sont 5.4 nm/mn et 4.6 nm/mn pour les conditions de gravures utilisées. On arrête la gravure en sur-gravant légèrement dans l'électrode du fond de façon à être sûr que la barrière est bien gravée. La résine est alors retirée soit avec de l'acétone soit avec du microposit remover si la résine est plus récalcitrante à la dissolution. Ensuite les contacts sont faits à la micro-soudeuse sur le dessus de la jonction et sur l'électrode du fond.

Jonctions hybrides manganite isolant métal ferromagnétique 3d :

(*La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃/Co_{0.88}Fe_{0.12}* par exemple)

Le processus de fabrication est très similaire. La seule modification par rapport aux jonctions tout oxyde est la technique de gravure. La gravure est faite par attaque chimique sélective. L'acide nitrique $\approx 20 \text{ \%mol}$ attaque le métal (*Co_{0.88}Fe_{0.12}*) mais pas le manganite. Les contacts sont aussi pris de la même façon. Pour avoir des contacts ohmiques sur l'électrode inférieure, il faut traverser la barrière isolante soit lors de la micro-soudure soit en « claquant » les contacts en faisant passer un courant suffisant entre ces deux contacts.

« petites » jonctions :

Pour les « petites » jonctions (pas micro-soudable directement), il faut ajouter quelques étapes supplémentaires pour descendre à des tailles de jonctions de l'ordre du μm . Après

3.2 Les jonctions tunnel vues du point de vue expérimental

avoir formé les piliers, on remplit de SiO_2 par sputtering la zone gravée pour revenir au niveau de l'électrode supérieure. On retire la résine (acétone ou microposit remover optionnellement dans un bac à ultrason). Ensuite on effectue un dépôt de plots d'or en lift-off par dessus les jonctions. Le masque utilisé est inversé par rapport au précédent avec des carrés plus grands et suffisamment grand pour pouvoir prendre des contacts dessus. Après avoir transféré ce masque sur l'échantillon, on dépose par ablation laser de l'or (ou une bicouche Ti/Au pour une meilleure adhérence) au-dessus du manganite de l'électrode supérieure. On peut effectuer le lift-off de la couche dernièrement déposée. C'est-à-dire que l'or qui se trouve sur la résine est retiré en même temps que la résine est retirée par de l'acétone et dans un bac à ultra-son pour aider le lift-off de l'or. Les contacts peuvent être pris par micro-soudure ou avec de la laque d'argent. De grosses jonctions « claquables » peuvent être utilisées pour servir d'électrode inférieure.

3.2.2 Problèmes potentiels de la mesure d'une jonction liés à la distribution de courant (« current crowding »)

Pour des mesures de transport de jonctions tunnel en configuration courant perpendiculaire au plan (CPP), l'utilisation de la méthode de mesure en quatre contacts ne garantit pas nécessairement de mesurer directement la résistance intrinsèque de la jonction. Lors de la mesure d'une jonction tunnel en CPP, on mesure la résistance intrinsèque de jonction R_J et en série une contribution des électrodes dans le pilier R_P . Un premier critère pour ne mesurer seulement la résistance de jonction, c'est-à-dire $R_P \ll R_J$, est que la résistivité de la jonction soit très supérieure à celle des électrodes. Pour une barrière isolante, ce critère est en général respecté.

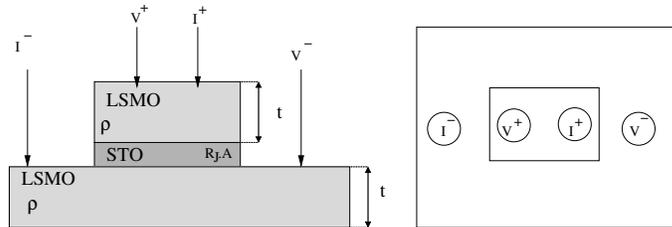


Figure 3.2 – géométrie d'une jonction, R_J est la résistance de la jonction, \mathcal{A} est la surface de la jonction, t est l'épaisseur des électrodes, ρ la résistivité des électrodes.

Pour mesurer seulement la résistance de jonction, il faut remplir un autre critère plus restrictif. La résistance par carré des électrodes ($R_{\square} = \rho/t$) doit être négligeable par rapport à la « résistance » de la jonction tunnel.

On considère une jonction tunnel de section carrée (d'aire \mathcal{A}) et dont la coupe transversale est montrée dans la figure 3.2. Cette forme correspond à la forme des jonctions mesurées qui seront discutées dans la partie expérimentale. La jonction possède deux électrodes de formes différentes que nous considérerons de résistivités identiques ρ . On définit la résistance réelle de la jonction (pour une tension donnée) R_J comme la résistance mesurée aux bornes de la jonction dans le cas où les deux interfaces de la jonction sont des

équipotentiellles. De la configuration des contacts donnée dans la figure 3.2 on déduit la résistance mesurée $R_m = \frac{V_+ - V_-}{I}$ où I est le courant injecté dans la jonction passant par les contacts I_+ et I_- .

La résistance de l'électrode supérieure dans sa largeur totale est indépendante de la surface et vaut R_{\square} . La résistance de la barrière pour une jonction sans défauts diminue en inverse de sa section \mathcal{A} . Il existe une section de jonction limite pour laquelle la résistance longitudinale des électrodes ρ/t est proche de la résistance de la barrière R_J .

Nous allons regarder ce qui peut se passer dans chacune des électrodes pour les différentes situations dont les limites sont fixées par le rapport des résistivités ρ/t et de la barrière R_J .

Nous verrons qu'il existe deux types d'artefacts pouvant perturber la mesure d'une jonction CPP. Ces artefacts sont désignés par le terme anglais de « current crowding ». Commençons par étudier le cas de l'électrode supérieure pour laquelle un seul de ces artefacts existe.

Électrode supérieure

Si $\rho/t \ll R_J$, il n'y a pas d'artefact de mesure du côté de l'électrode supérieure car la chute de potentiel est concentrée sur la jonction. Les deux interfaces de la barrière sont des équipotentiellles.

Si la condition précédente n'est pas réalisée, le courant ne rentre pas uniformément dans la jonction c'est-à-dire que les interfaces de la barrière tunnel avec les électrodes ne sont pas des équipotentiellles. À la limite de la barrière fortement transparente où $\rho/t \gg R_J$ la résistance mesurée est l'opposée de la résistance longitudinale $\approx -\rho/t$.

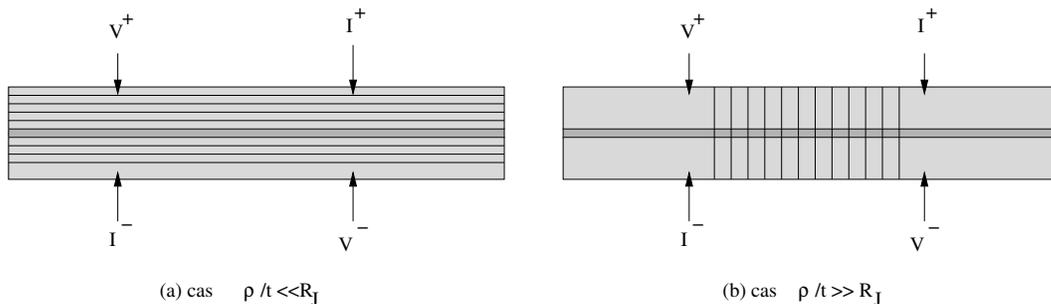


Figure 3.3 – Schémas des équipotentiellles dans une jonction comportant deux électrodes symétriques ne dépassant pas de la barrière dans deux cas limites, (a) cas où la résistance longitudinale des électrodes est très supérieure à celle de la jonction ($\rho/t \gg R_J$) (b) cas où la résistance longitudinale des électrodes est très inférieure à celle de la jonction ($\rho/t \ll R_J$).

3.2 Les jonctions tunnel vues du point de vue expérimental

Les deux cas extrêmes sont montrés sur la figure 3.3. Sur cette figure, les équipotentielles sont dessinées de manière schématique (les jonctions sont supposées être très plates et la déformations des équipotentielles près des contacts de courant n'est pas dessinée). Dans ces deux cas, les équipotentielles sont essentiellement soit parallèles à la jonction (cas (a)) soit perpendiculaires à la jonction (cas (b)). Pour des jonctions tunnel évidemment l'essentiel du courant qui traverse une jonction a une direction perpendiculaire à la jonction cet effet est négligé dans le cas (b) car il entraînerait seulement un léger décalage des équipotentielles de part et d'autre de la jonction.

On comprend qu'entre les deux limites $\rho/t \ll R_J$ et $\rho/t \gg R_J$, les équipotentielles seront en biais (en dehors de la barrière tunnel) et la résistance mesurée peut être différente de R_J . L'effet est de diminuer la résistance mesurée R_m par rapport à R_J , la résistance de la jonction dans le cas où les bornes de la barrière forment des équipotentielles avec cette configuration de contacts. Si les contacts de tension sont permutés, la résistance est par contre augmentée.

Pour $R_J \gg \rho/t$ on trouve que la perturbation de la résistance mesurée est $R_m \approx R_J(1 - \frac{\rho/t}{3R_J})$ dans une géométrie un peu différente où les électrodes ont la même largeur que la jonction tunnel mais avec des contacts déportés de part et d'autre de la surface de la jonction (Pedersen & Vernon Jr, 1967) (géométrie des électrodes en bandes croisées).

Dans notre cas les contacts ne sont pas déportés sur les côtés. Ils sont seulement décalés par rapport au centre de la jonction. Si elle existe, la modification de la résistance mesurée par rapport à la résistance réelle de la jonction doit être du même ordre de grandeur que celle du cas traité dans la référence (Pedersen & Vernon Jr, 1967) i. e. entraîner une diminution artificielle de la résistance proportionnelle à ρ/t .

Électrode inférieure

Pour l'électrode inférieure, il peut exister un artefact de mesure qui s'ajoute à celui décrit précédemment pour l'électrode supérieure (Chen *et al.*, 2002). Si on calcule le potentiel 2D de l'électrode inférieure en utilisant la loi d'Ohm et de conservation de la charge, on peut montrer que les équipotentielles 2D de l'électrode inférieure sont approximativement circulaire autour de la jonction (cf figure 3.4). On mesure donc une résistance supplémentaire R_{supp} en série avec la jonction car il existe une chute de potentiel de part et d'autre de la jonction.

Cette résistance dépend du rapport entre la largeur de l'électrode inférieure L et la largeur de la jonction \sqrt{A} . Si les contacts de mesures sont pris très loin de la jonction, on trouve $R_{supp} \approx 0.1 \times \rho/t \times \ln(L/\sqrt{A})$. Si la condition $R_J \gg \rho/t$ est vérifiée, cet effet est aussi négligeable ($R_{supp} \ll R_J$).

L'effet peut être supprimé en effectuant des tranchées dans cette électrode de part et d'autre de la jonction (Gijs *et al.*, 1993) de sorte que les lignes de courant ne puissent pas boucler en dehors de la surface de la jonction. C'est pourquoi cet effet n'intervient pas pour l'électrode supérieure qui a la même surface que la jonction.

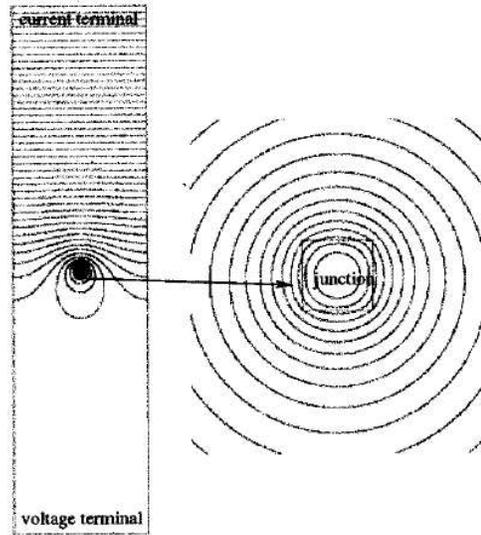


Figure 3.4 – Équipotentiels obtenues à partir d’une simulation en éléments finis à 2D dans une électrode rectangulaire de 120 par 480 μm pour une jonction de section $\mathcal{A} = 1 \mu m^2$ et une résistance $R_J \mathcal{A} = 20 \Omega \mu m^2$ d’après Chen *et al.* (2002).

Modifications possibles de la magnétorésistance mesurée :

Le premier effet diminuant la résistance mesurée (pouvant même changer son signe!), la magnétorésistance peut-être augmentée artificiellement (Moodera *et al.*, 1996) car le dénominateur donnant la magnétorésistance diminue.

Le second effet augmente la résistance mesurée. Le terme supplémentaire n’étant pas magnétorésistif, il a pour effet de diminuer la magnétorésistance mesurée (Chen *et al.*, 2002). Quand ces deux situations sont rencontrées, la magnétorésistance mesurée ne reflète pas les propriétés intrinsèques de magnétorésistance tunnel.

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$)₁₅ sur $LaAlO_3$

Les jonctions qui sont étudiées sont issues de multicouches préparées par MOCVD par des collaborateurs du LMGP (groupe de C. Dubourdieu, thèse de M. Rosina). Les multicouches $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3-SrTiO_3$ ont été optimisées pour obtenir une structure permettant de mettre en évidence des propriétés de super-réseaux. Les super-réseaux permettant une caractérisation poussée des couches, ils nous ont apparu être des échantillons très intéressants pour mener une étude de transport tunnel dépendant du spin à travers les couches de $SrTiO_3$.

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau

$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}/LaAlO_3$

3.3.1 Propriétés des super-réseaux avant gravure

Les super-réseaux ont été préparés par « pulsed liquid injection metal-organic chemical vapour deposition » (PLIMOCVD) (Séateur *et al.*, 1993, n.d.) par C. Dubourdiou et M. Rosina du LMGP. La technique permet notamment un excellent contrôle des épaisseurs des différentes couches du super-réseau en comptant le nombre de gouttes injectées. La température de dépôt est 973 K , la pression totale 666 Pa et la pression partielle d'oxygène 333 Pa . Après dépôt les super-réseaux sont recuits in-situ à 1073 K sous 1 atm d'oxygène pendant 15 minutes. Les collaborateurs du LMGP ont préparé une série d'hétérostructures ayant une épaisseur constante de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ de 10 nm et une épaisseur variable de $SrTiO_3$ de 1.9 à 8 nm . Ces hétérostructures contiennent 15 répétitions de bicouche $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3-SrTiO_3$ pour avoir une structure de super-réseau.

Dans cette partie nous considérons deux échantillons, l'échantillon « 1 » ($LSMO\ 10.3\text{ nm}/STO\ 6.2\text{ nm}$)₁₅ et l'échantillon « 2 » ($LSMO\ 10.3\text{ nm}/STO\ 1.9\text{ nm}$)₁₅. L'échantillon 2 a été mis en forme par lithographie pour être mesuré en configuration CPP, 2 piliers ont été formés pour permettre de mesurer les jonctions traversées dans chacun de ces piliers. La hauteur des piliers est $26 \pm 6\text{ nm}$ de sorte que 2 ± 1 jonctions sont traversées dans chaque pilier. La surface des jonctions est $\mathcal{A} = 500 \times 500\ \mu\text{m}^2$.

Propriétés cristallographiques

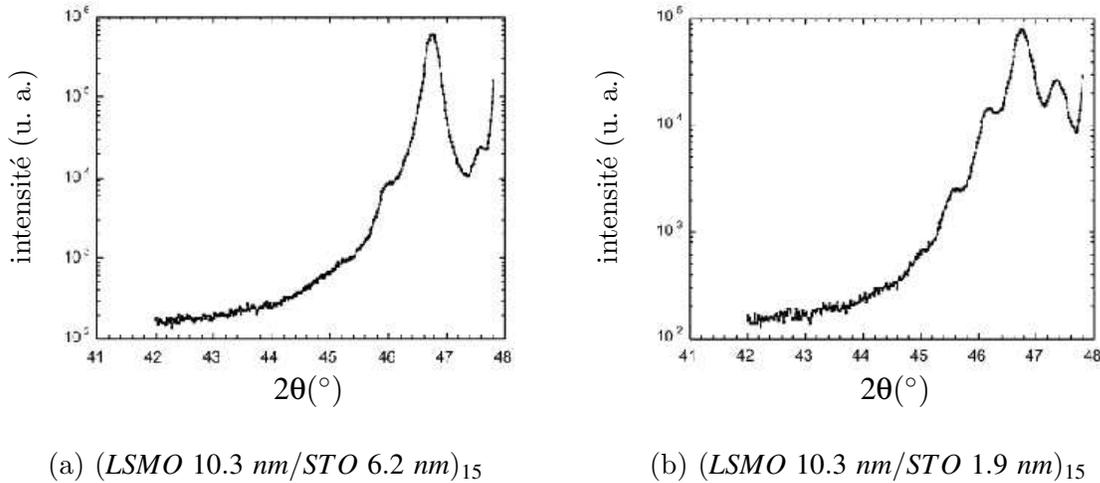


Figure 3.5 – scans $\theta/2\theta$ des super-réseaux $(LSMO\ 10.3\text{ nm}/STO\ 6.2\text{ nm})_{15}$ (échantillon 1) et $(LSMO\ 10.3\text{ nm}/STO\ 1.9\text{ nm})_{15}$ (échantillon 2) déposés sur $LaAlO_3$ autour de la réflexion (002) du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Sur la figure 3.5, on voit les scans de diffraction $\theta/2\theta$ des super-réseaux 1 et 2 autour de la réflexion (002) du super-réseau. La réflexion (002) du super-réseau met en évidence un pic central et des pics satellites. Les pics satellites sont caractéristiques de la structure en super-réseau. La position des pics satellites permet de calculer la période du super-réseau.

Les super-réseaux ont aussi été étudiés par des expériences de diffraction haute résolution au synchrotron (Dubourdiu *et al.*, 2001). L'observation des franges de Lauë donne l'épaisseur de la couche. Celle-ci correspond exactement à l'épaisseur calculée par le produit de la période par le nombre de répétitions. Les épaisseurs de toute la série d'échantillons peuvent donc être mesurées précisément et retranscrites en nombre de gouttes injectées. Les collaborateurs du LMGP montrent que la vitesse de dépôt est reproductible et linéaire en fonction du nombre de gouttes (Dubourdiu *et al.*, 2001). Chaque goutte correspond à une quantité de matière équivalente à une épaisseur de 1.31 Å pour *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* et de 0.45 Å pour *SrTiO₃*, la technique est donc adaptée à la croissance de couches d'oxydes ultra-minces.

Le paramètre de maille c moyen du super-réseau est 3.881 Å pour l'échantillon 1 et 3.885 Å pour l'échantillon 2. Les super-réseaux sont donc sous contrainte.

La structure atomique des interfaces a été étudiée par TEM haute résolution. Sur la figure 3.6 on voit un cliché réalisé sur un super-réseau ayant des couches de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* et de *SrTiO₃* d'épaisseurs identiques ≈ 2 nm. On voit que les interfaces sont plates et franches à cette échelle. Il existe certaines zones où il y a des précipités en épitaxie dans la matrice qui pourraient être du *SrMnO₃*. À une plus grande échelle, il a été observé une légère ondulation en phase des couches sur certains super-réseaux.

Sur des échantillons préparés par ablation laser au laboratoire sur *SrTiO₃*(001) et *LaAlO₃*(001), on montre que même une contrainte plus importante ne modifie pas significativement les propriétés intrinsèques de magnéto-transport du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*. Ceci fait l'objet du chapitre 2.

Pour confirmer que les propriétés magnétiques et de transport des super-réseaux sont similaires avec celles du matériau massif, des caractérisations magnétiques et de transport ont été menées sur les super-réseaux.

Propriétés magnétiques et électriques dans le plan des super-réseaux

Propriétés magnétiques

Sur la figure 3.7, on voit le cycle d'aimantation des deux super-réseaux à 10 K (graphique (a)) et la dépendance thermique du moment magnétique des deux films sous champ appliqué H_a tel que $\mu_0 H_a = 0.2$ T (graphique (b)).

Pour les deux super-réseaux, la disparition du magnétisme a lieu à une température supérieure à 340 K. Il n'y a pas de super-paramagnétisme dans les super-réseaux. Ils sont ferromagnétiques et ont une T_c proche de celle du massif.

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$)₁₅/ $LaAlO_3$

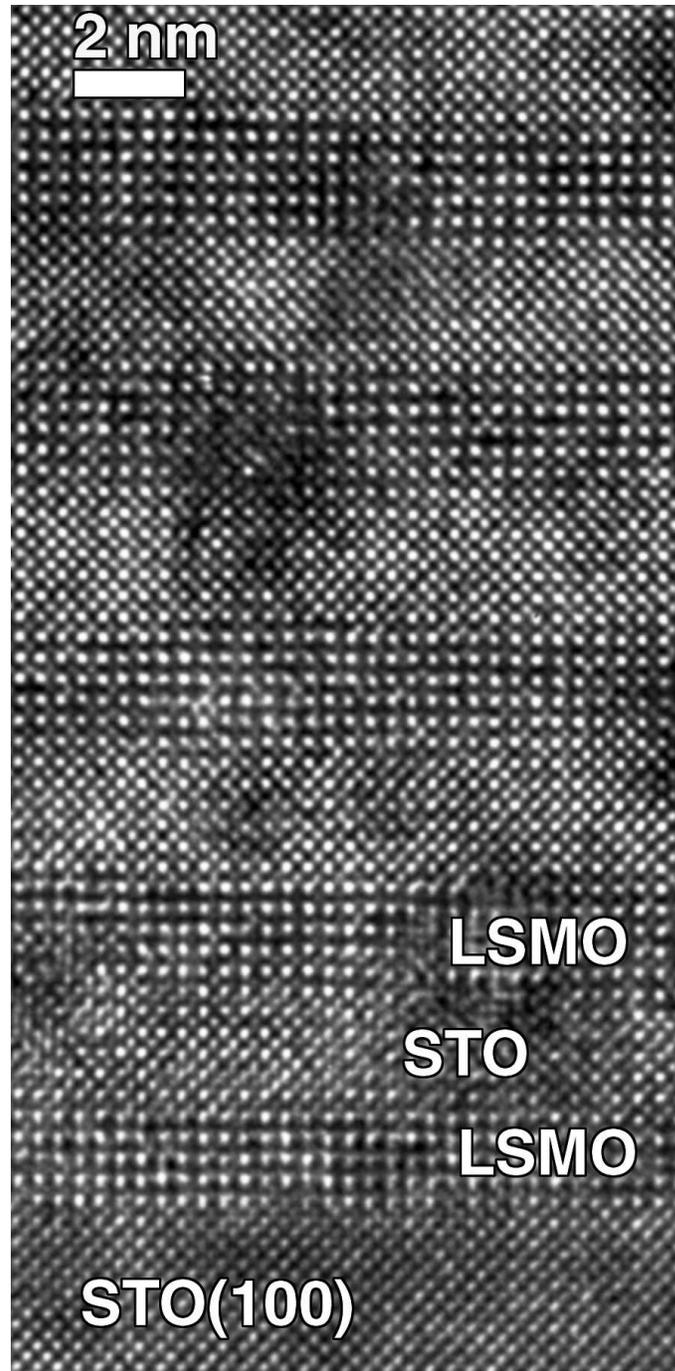


Figure 3.6 – Cliché de TEM haute résolution d’une coupe transversale sur un super-réseau de la série (O. Lebedev et G. Van Tendeloo du RUCA-EMAT, Anvers, Belgique).

Le champ coercitif $\mu_0 H_c$ vaut 17.6 mT pour l’échantillon 1 et 34 mT pour l’échantillon 2. La saturation de l’aimantation est plus difficile pour l’échantillon 2. L’aimantation à champ nul vaut environ 71 % l’aimantation à saturation. Ce cycle ressemble fortement à

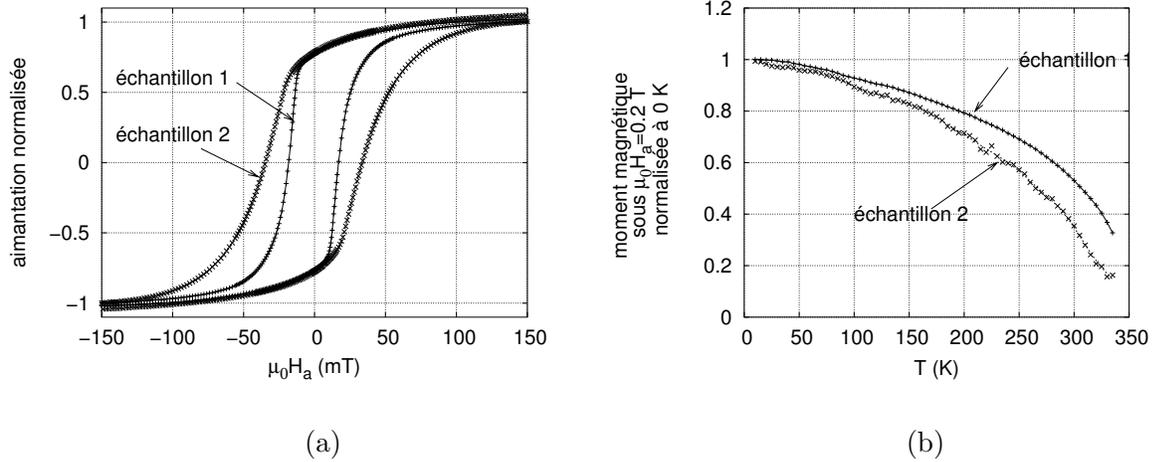


Figure 3.7 – (a) Cycle d'aimantation à 10 K des échantillons 1 et 2 et (b) dépendance thermique du moment magnétique des échantillons 1 et 2 dans un champ appliqué H_a tel que $\mu_0 H_a = 0.2 T$.

celui d'un film contraint de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3(001)$ (voir figure 2.18 page 49). Le film contraint de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3(001)$ possède une anisotropie d'ordre 4 dans le plan de la couche avec un axe de facile aimantation selon les directions de types (110). Il est fortement probable que les super-réseaux possèdent aussi une anisotropie d'ordre 4 dans le plan des couches et que leur axe de facile aimantation soit aussi selon (110).

Propriétés de transport avant gravure dans le plan des couches (CIP)

La dépendance thermique de la résistance CIP de l'échantillon 1 est montrée sur la figure 3.8. On voit que la dépendance thermique est similaire à celle d'un monocristal massif. La résistance a un comportement métallique dans la gamme de température mesurée. Le maximum de résistance attendu vers T_c est au-dessus de 300 K. Le rapport de résistance entre $R(300 K)/R(10 K) = 11.3$ est comparable à la valeur pour un monocristal de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 \approx 15$ d'après Okuda *et al.* (1998).

Si on suppose que le courant passe dans une seule couche de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ du réseau, on déduit que la résistivité est $\approx 20 \mu\Omega.cm$ à basse température ce qui est plus petit que la valeur typiquement observée dans les monocristaux massif de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (Tokura & Tomioka, 1999).

Comme les contacts ont été pris par contact mécanique avec des pointes à ressort, on peut supposer que les pointes sont connectées à plusieurs couches de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ correspondant à une résistivité plus importante compatible avec la résistivité du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif $40 \mu\Omega.cm$ à basse température.

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau

$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}/LaAlO_3$

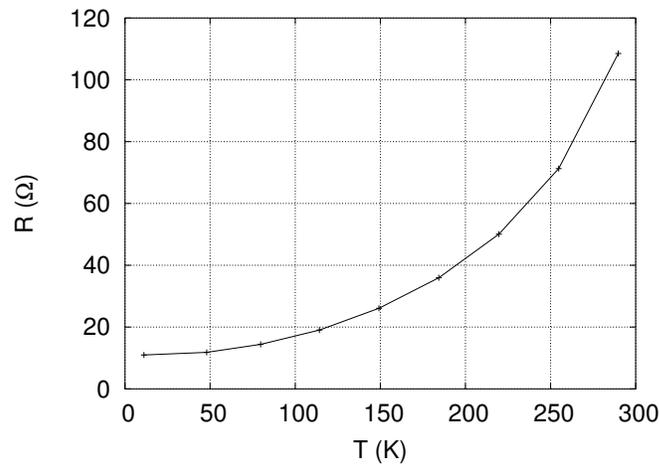


Figure 3.8 – Dépendance thermique de la résistance CIP de l'échantillon 1 ($LSMO$ 10.3 nm/ STO 6.2 nm)₁₅.

Propriétés de magnétotransport CIP

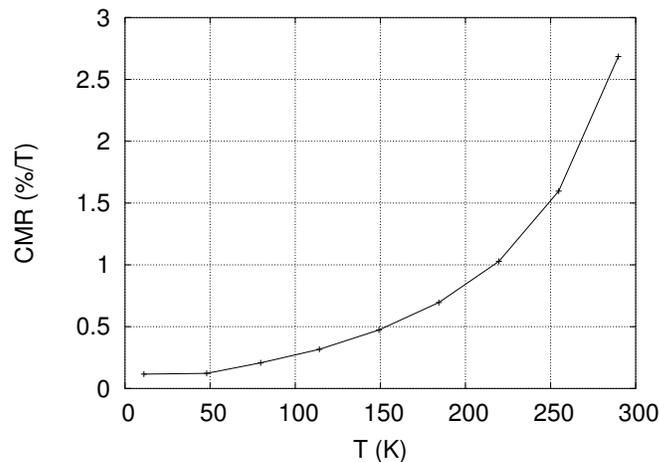


Figure 3.9 – Dépendance thermique de la CMR CIP de l'échantillon 1 ($LSMO$ 10.3 nm/ STO 6.2 nm)₁₅.

Le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ monocristallin possède une propriété intrinsèque de MR à haut champ qui ne sature pas, la CMR (décrite dans la partie 1.2.4 page 9). La CMR admet un maximum proche de la T_c du matériau et est minimale à basse température. On attend donc que la MR haut champ du film atteigne son maximum à une température supérieure à 340 K.

À partir des mesures de cycles de magnétorésistance CIP, on peut calculer la MR à haut champ en ajustant une courbe linéaire en champ sur la conductance en fonction du champ magnétique $\sigma(H) = \sigma_0 + \sigma_1 H$. On peut calculer la CMR en $\%/T$ à partir de sa définition $\frac{R(1\ T) - R(0\ T)}{R(0\ T)} = \frac{-\sigma_1}{\sigma_0 + \sigma_1}$.

Sur la figure 3.9, on montre la CMR CIP de l'échantillon 1 en fonction de la température. La CMR est calculée avec les constantes σ_0 et σ_1 déduites du fit linéaire de la conductance en fonction du champ. La CMR est faible à basse température (0.1 $\%/T$) et augmente jusqu'à la température ambiante. La dépendance thermique et l'ordre de grandeur de la CMR observée est caractéristique d'un *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* monocristallin. Il faut aussi ajouter qu'on n'observe pas de MR à bas champ. C'est ce type de contributions dues à des effets d'interfaces au niveau de joints de grains qui est observé dans des films polycristallins ou des céramiques de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*.

Pour résumer

L'ensemble des propriétés des super-réseaux présentées dans cette partie sont caractéristiques de propriétés intrinsèques d'un film de manganite *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* monocristallin. La contrainte à laquelle est soumise le *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* ne modifie pas de manière importante ni le magnétisme ni le transport. Il faut noter aussi que le *SrTiO₃* est sous contraintes ce qui peut modifier ses propriétés et pourrait influencer sur sa stœchiométrie en oxygène. La température de Curie du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* est supérieure à 340 K, les super-réseaux sont métalliques (en CIP) en-dessous de 300 K et ont une magnétorésistance haut-champ qui a toutes les propriétés attendues d'un monocristal de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* (ne saturant pas en champ et augmentant en s'approchant de la température de Curie).

Ces super-réseaux peuvent donc être mis en forme par lithographie pour mesurer les propriétés de transport à travers les couches de *SrTiO₃*.

3.3.2 Propriétés de transport en CPP après gravure

Les propriétés étudiées à partir d'ici sont des propriétés de transport CPP au travers d'interfaces. Ces propriétés devraient être spécifiques d'une jonction *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* et être distinctes de celles du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* seul, de nouvelles propriétés sont attendues. Elles ne doivent donc plus être directement comparées aux propriétés intrinsèques du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*.

Géométrie de la mesure des jonctions

Le transport a été mesuré dans une configuration symétrique (voir figure 3.10). Les contacts ont été réalisés de façon à ce que la première couche isolante soit traversée et que les contacts soit ohmiques.

En s'appuyant sur ce qui a été présenté dans la partie 3.2.2 (page 75), nous allons donner les critères permettant de savoir si la résistance mesurée correspond bien à la résistance intrinsèque de la jonction notée R_J .

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau

$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}/LaAlO_3$

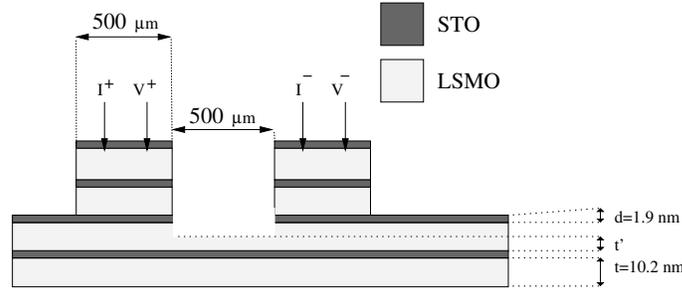


Figure 3.10 – Géométrie et contacts utilisés pour la mesure du courant à travers les interfaces de l'échantillon 2 en CPP. t est l'épaisseur des couches du super-réseau et t' est l'épaisseur restante de la couche supérieure de manganite après gravure.

Vu la symétrie de la géométrie utilisée, si la résistance intrinsèque de jonction est très supérieure à la résistance de l'électrode ($R_J \gg \rho/t$), la résistance mesurée correspond à celle de toutes les jonctions traversées (d'après la partie 3.2.2) à laquelle il faut ajouter la résistance entre piliers de la couche supérieure de manganite (R_{p2p}).

Si on appelle t' l'épaisseur restante de la couche manganite entre les deux piliers, l'ordre de grandeur de la résistance entre piliers est donnée par $R_{p2p} \approx \rho/t'$.

Si on suppose que la gravure s'est arrêtée juste à la fin d'une couche de $SrTiO_3$ sans attaquer la couche de manganite suivante ($t \approx t'$) alors la condition $R_J \gg \rho/t$ est suffisante pour être sûr que le signal mesuré est celui de toutes les jonctions traversées. La résistivité a été évaluée comme $\rho \approx 40 \mu\Omega.cm$ à basse température et $\rho \approx 440 \mu\Omega.cm$ à température ambiante. Étant donné l'épaisseur des couches de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ $t = 10 nm$, on trouve $\rho/t \approx 40 \Omega$ à basse température et $\rho/t \approx 440 \Omega$ à température ambiante.

Si par contre la gravure s'est arrêtée au milieu de la couche c'est-à-dire que $t' < t$, la résistance inter-pilier R_{p2p} peut-être plus grande que ρ/t .

Nous commencerons dans la partie suivante par supposer que $t' \approx t$.

3.3.2.1 Effet de la tension de polarisation sur les propriétés de transport électriques en CPP

Sur l'échantillon 2, les mesures de transport électrique en géométrie CPP (selon la géométrie de la figure 3.10) à basse température montrent une dépendance non-linéaire en fonction de la tension appliquée (figure 3.11). Le caractère non-linéaire est vérifié jusqu'à $50 K$ et la caractéristique I-V (courant-tension de polarisation) est très similaire à $2 K$ et $52 K$. La non-linéarité observée à basse température est consistante avec un mécanisme de transport tunnel. L'identité de la caractéristique I-V quelque soit la température en-dessous de $50 K$ indique que les paramètres régissant le courant tunnel sont conservés et qu'il n'y a pas d'activation thermique en-dessous de $50 K$.

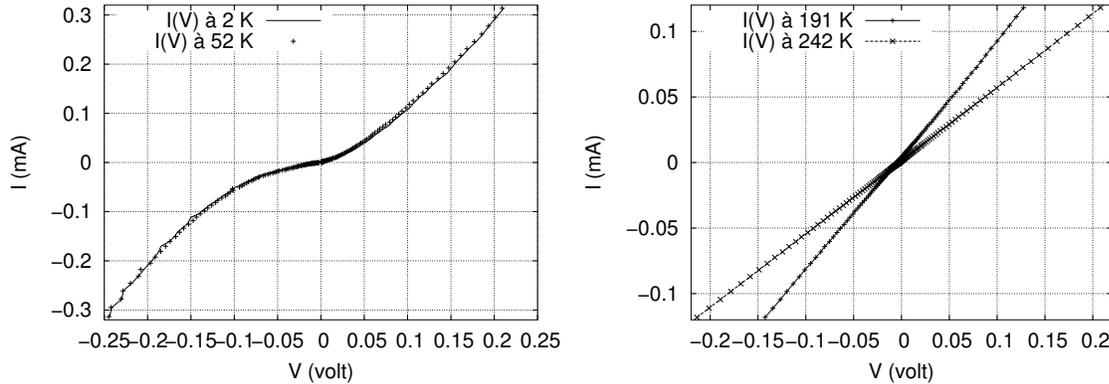


Figure 3.11 – Courbe I-V basse température à 2 et 52 K (à gauche) et haute température à 191 et 242 K (à droite) en configuration CPP de la jonction formée sur l'échantillon 2.

Au dessus de 50 K, la caractéristique I-V se modifie. On voit sur la figure 3.11, qu'à 191 et 242 K la caractéristique I-V est devenue linéaire et dépendante de la température. Pour ces températures, la jonction est ohmique. On trouve qu'entre ces deux températures, la résistance augmente si la température augmente. On a mis en évidence deux régimes de conduction différents en fonction de la température.

Résistance équivalente en fonction de la tension de polarisation

La résistance n'est pas définie à basse température puisque la jonction n'est pas ohmique. On peut cependant calculer une résistance dépendante de la tension de polarisation $R_{V_{pol}} = V_{pol}/I$ pour différentes tensions appliquées. Sur la figure 3.12, on montre la dépendance thermique de ces résistances équivalentes à différentes tensions. On distingue nettement deux régimes en température en-dessous et au-dessus de 170 K.

Régime basse température ($T < 170 K$)

On voit que jusqu'à 10 mV on reste dans le régime de transport tunnel linéaire en tension de polarisation (cf équation 3.3 page 68). Pour ces tensions, la résistance est quasiment constante en dessous de 100 K hormis la remontée en dessous de 10 K. La résistance diminue à plus haute température jusqu'à 170 K.

Pour une tension appliquée de 200 mV, la résistance est quasi-monotone. Elle augmente quand la température augmente sauf autour de 115 K où elle admet un maximum relatif. Étant donné l'hypothèse portant sur l'épaisseur de la couche supérieure de manganite $t' \approx t$, d'après les ordres de grandeur des résistances équivalentes de la jonction, on trouve qu'à basse température ($T < 50K$) ρ/t vaut $\approx 5 \%$ de la résistance équivalente à 200 mV. L'écart entre la résistance mesurée R_m et la résistance équivalente réelle de la jonction

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau

$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}/LaAlO_3$

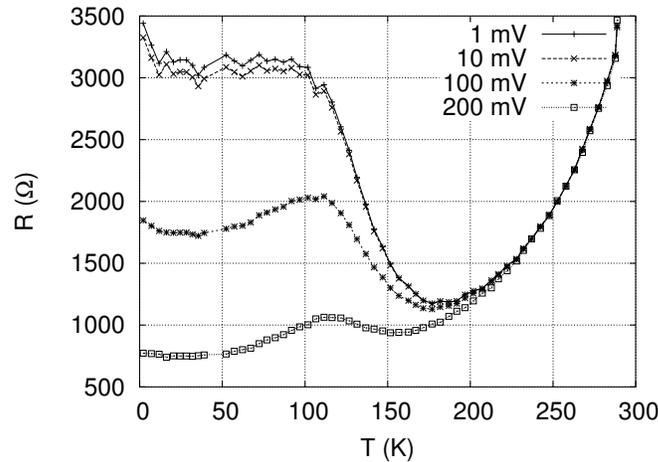


Figure 3.12 – Dépendance thermique de la résistance équivalente en configuration CPP de la jonction pour différentes tensions appliquées (échantillon 2).

R_J est donc inférieure à 5 % pour cette tension qui est le cas le plus défavorable. Pour les tensions inférieures à 10 mV, la différence entre la résistance mesurée et la résistance intrinsèque des jonctions est 4 fois plus petite ($\approx 1\%$). On peut donc comparer la variation de la résistance à faible tension de polarisation avec la dépendance thermique prévue par l'équation 3.4 de la page 69.

De 10 à 100 K on trouve que la résistance à faible tension de polarisation est quasiment constante si on néglige la remontée à basse température, ce qui est compatible avec une hauteur de barrière moyenne d'au moins ≈ 60 mV d'après l'équation 3.4. Si la barrière est plus basse, la dépendance thermique de la résistance à faible tension de polarisation serait plus forte que celle observée.

Au-dessus de 100 K, on doit sortir du régime basse température non activé thermiquement de l'effet tunnel et la résistance à faible tension chute plus rapidement c'est-à-dire que l'on sort du domaine de validité de l'équation 3.4. La hauteur de la barrière est donc inférieure à $1000 * k_B / e \approx 90$ mV.

Ceci n'explique pas par contre l'augmentation de la résistance à basse température ni le maximum relatif observé près de 100 K pour les tensions plus importantes.

Régime haute température ($T > 170$ K)

L'augmentation de la résistance au-dessus de ≈ 170 K n'est pas compatible avec l'effet tunnel direct thermiquement activé. On peut faire l'hypothèse que le manganite devient très résistif et que le manganite dans le pilier contribue significativement à la résistance. Considérons qu'on traverse 4 couches de manganite d'épaisseur t soit une contribution du manganite au plus de $R = 4\rho t / \mathcal{A} = 1\Omega$ en considérant une résistivité qui est celle mesurée

à 300 K en CIP, l'hypothèse est donc rejetée et par conséquent l'hypothèse que l'épaisseur de la couche supérieure de manganite n'a pas été attaquée par la gravure ($t' \approx t$) est aussi mise en défaut.

Faisons un petit commentaire sur la possibilité d'une forte anisotropie de résistivité dans un manganite contraint. Il a été publié récemment que $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ contraint sur $SrTiO_3(001)$ notamment pouvait être isolant à basse température selon l'axe perpendiculaire au plan de la couche et de la contrainte et garder les propriétés métalliques de transport dans le plan de la couche (Klein *et al.*, 2003). Le résultat qui est très surprenant doit être reproduit pour être confirmé. Il y est argumenté que l'anisotropie de transport serait due à un « ordre orbital partiel ». Un des risques de la géométrie qu'ils ont adoptée est de mesurer une résistance en série de la jonction à cause d'un crowding 2D dans les électrodes telle qu'elle a été présentée dans la partie 3.2.2 (page 75) si la résistance CPP est faible, c'est-à-dire ce qui est normalement attendu pour un manganite conducteur. Nous montrons ici que cette hypothèse à caractère général est mise en défaut par un cas sur le composé $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

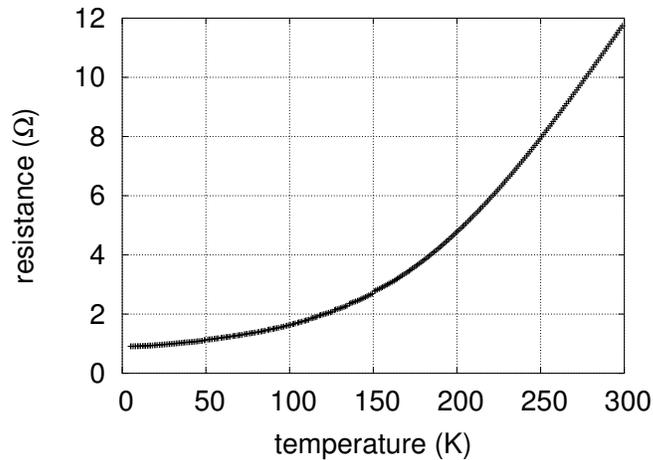


Figure 3.13 – Dépendance thermique de la résistance à faible tension de polarisation (1 mV) CPP d'un pilier de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ de 60 nm de hauteur et de section $500 \times 500 \mu m^2$ avec en série une interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Nb:SrTiO_3$.

Pour vérifier le fait que la résistivité du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ mesurée perpendiculairement à la contrainte biaxiale n'est pas anormalement élevée, on peut regarder comment passe le courant à travers un pilier de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ et une jonction avec un substrat de $SrTiO_3$ conducteur dopé au Nb (dopage au Nb de 0.5%at.). Dans ce cas on mesure à la fois la résistance du pilier de manganite et de l'interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$. Pour une taille de jonction identique à celle des jonctions tunnel de $500 \times 500 \mu m^2$, on trouve que la résistance totale est au maximum celle montrée sur la figure 3.13, soit quelques ohms.

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau

$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}/LaAlO_3$

La résistance trouvée à un comportement métallique. De plus on note que la dépendance thermique est similaire à celle du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ mais aussi à celle du substrat qui a une dépendance thermique similaire. Des mesures de MR jusqu'à un champ magnétique H tel que $\mu_0 H = 3 T$ montrent que la magnétorésistance est nulle, indiquant que la majorité de la résistance mesurée n'est pas du manganite. La résistance du manganite dans le pilier est négligeable et est inférieure à 1Ω . Il n'y a donc pas ici « d'ordre orbital partiel » ni d'anisotropie de résistivité colossale induite par la contrainte.

Revenons aux super-réseaux. Nous avons mis en défaut l'hypothèse que la gravure s'est arrêtée en haut d'une couche de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ($t' \approx t$). Il faut donc faire l'hypothèse que la gravure s'est arrêtée au milieu de la couche supérieure de manganite ($t' < t$). La valeur de l'épaisseur non gravée entre les piliers (t') peut être donnée par la valeur de la CMR en la comparant à la CMR CIP si celle-ci n'a pas été modifiée par la gravure. La CMR mesurée à $300 K$ est de seulement 1% ce qui signifie que la résistance n'est pas entièrement du manganite car la CMR CIP vaut 3% . Il manque donc un facteur 3 à cette valeur pour que les CMR soient compatibles si la T_c n'a pas bougé à cause de la gravure.

Avec une résistivité du manganite $\rho = 50 \mu\Omega.cm$, l'épaisseur correspondante qui annule la CMR est $t' = t/2.2$ soit $\approx 4 nm$.

Ceci permet donc d'effectuer une correction sur la résistance mesurée R_m . Sur la figure 3.14, on montre le résultat obtenu. La correction correspond à la soustraction d'une résistance de 90Ω à basse température ayant même dépendance thermique que la résistance CIP des super-réseaux.

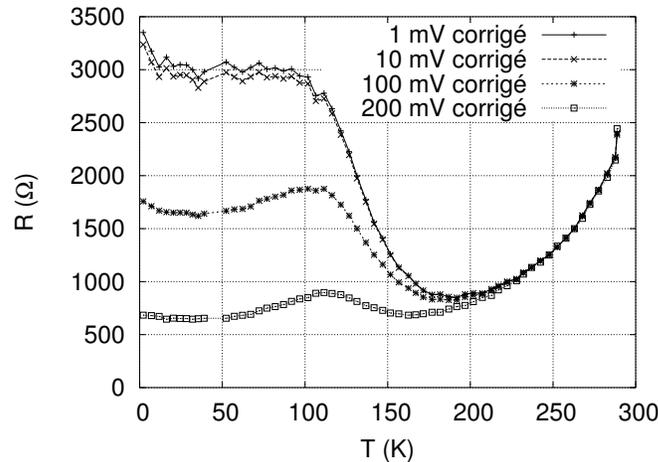


Figure 3.14 – Dépendance thermique de la résistance équivalente en configuration CPP de la jonction pour différentes tensions de polarisations (échantillon 2) après soustraction de la résistance R_{P2P} (estimée à 90Ω à basse température et ayant la même dépendance que le manganite CIP) en série du manganite reliant les deux piliers où se trouvent les jonctions tunnel.

Après correction (cf figure 3.14), la remontée de la résistance à haute température est toujours présente et ne trouve pas d'interprétation raisonnable sauf à penser que la couche

de manganite qui a été gravée a aussi été détériorée. Pour que la résistance à 300 K soit entièrement due à celle du lien entre piliers il faudrait considérer que l'épaisseur restante est $t' \approx 1 \text{ nm}$.

3.3.2.2 Étude des courbes I(V)

Sur les caractéristiques I-V (figure 3.11 page 86) on voit qu'en plus de la non-linéarité, les courbes possèdent une légère asymétrie. Comme la configuration adoptée est symétrique, cet effet n'est pas attendu. Pour que cette asymétrie soit rendue possible, il faut considérer que seulement un pilier contribue à la résistance. L'asymétrie dans un seul pilier est possible du fait de la croissance qui n'est pas symétrique (Pailloux *et al.*, 2002a). Une possibilité est que les travaux de sortie des deux électrodes de manganite soient différents si les surfaces en-dessous et au-dessus du $SrTiO_3$ ne sont pas identiques. Dans ce cas le haut de la barrière isolante serait penchée (cf graphique b de la figure 3.1 page 67).

Nous allons nous intéresser à la hauteur de barrière moyenne, l'asymétrie des courbes courant-tension de polarisation sera donc négligée. Ceci est justifié car une barrière tunnel penchée de hauteur de potentiel moyenne ϕ donne une courbe I(V) asymétrique mais dont la moyenne correspond à la courbe donnée par une barrière tunnel rectangulaire de hauteur ϕ (Simmons, 1963a).

On peut obtenir des ajustements raisonnablement bons des courbes I-V avec l'équation 3.3 ($j = \beta(V + \gamma W^3)$) qui nous permet d'obtenir les paramètres β et γ expérimentaux.

Lorsqu'on trace le paramètre γ de l'équation 3.3 pour différentes valeurs de hauteur de barrière et qu'on le compare au γ expérimental obtenu par fit, on trouve que la hauteur de potentiel correspondante est d'environ 40 meV pour une épaisseur de 1.9 nm (cf figure 3.15).

La hauteur de barrière est légèrement plus faible que celle donnée par la dépendance thermique du courant tunnel à faible tension de polarisation. La valeur de hauteur de barrière peu élevée n'est pas très surprenante du fait que les propriétés de $SrTiO_3$ sont très sensibles au dopage. $SrTiO_3$ peut même être supra-conducteur pour un dopage en niobium inférieur à 1 % (Leitner *et al.*, 2000) à des températures inférieures à 1 K. La faible hauteur de barrière peut aussi être liée au fait que le $SrTiO_3$ est sous contrainte ce qui pourrait aussi influencer sa stoechiométrie en oxygène.

Ceci permet seulement de donner l'ordre de grandeur de la hauteur de barrière car on sort de la limite basse tension de l'équation 3.3. Le paramètre β calculé pour une barrière de 40 mV et une épaisseur de 1.9 nm vaut 1 % celui mesuré expérimentalement. Étant donné la forte sensibilité du courant tunnel en fonction de l'épaisseur de barrière, cet écart n'est pas surprenant même en considérant une faible rugosité.

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau

$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}/LaAlO_3$

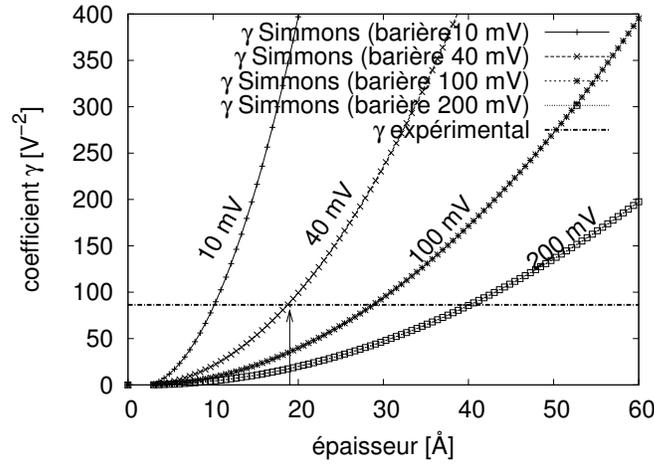


Figure 3.15 – Comparaison du paramètre γ déterminé de la courbe I-V expérimentale à 2 K mesurée en CPP sur la jonction à 2 K (échantillon 2) avec le coefficient γ donné dans la partie 3.1.1 (page 68) en fonction de l'épaisseur de barrière.

On peut atteindre très vite plusieurs ordres de grandeur d'écart entre la conductance à tension de polarisation nulle calculée et expérimentale (Chow, 1963). Dans le cas d'électrodes ferromagnétiques à forte polarisation, un état magnétique multidomaines des électrodes pourrait entraîner une non uniformité de la conductance tunnel à l'échelle des domaines magnétiques. Étant donné que l'épaisseur des couches de manganites dans les super-réseaux est 10 nm, les domaines magnétiques pourraient être inférieurs à 100 nm à 5 K comme observé sur $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/LaAlO_3$ (Liebmann *et al.*, 2003). Dans cette publications les auteurs montrent que les domaines correspondent approximativement à l'épaisseur des couches.

Vu la faible hauteur de barrière effective, à forte tension de polarisation les électrons sont proches voire au-dessus de la barrière. C'est-à-dire qu'un autre mécanisme de transport peut dominer la conduction.

3.3.2.3 Magnétorésistance CPP

Sur la figure 3.16, on voit le cycle de magnétorésistance CPP et le cycle d'aimantation avant gravure à 2 K.

On observe deux pics de résistance à ± 34 mT. Ces deux pics correspondent au champ coercitif $\mu_0 H_c$ de la couche avant gravure. Les couches ayant la même épaisseur, elles ont un champ coercitif identique ou proche.

Étant donné que les tailles de domaines pourraient être nettement inférieures au micron, les couches sont certainement multidomaines au champ coercitif.

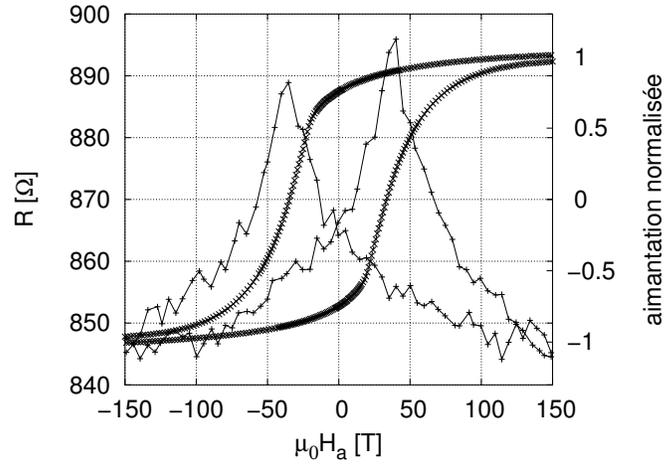


Figure 3.16 – Juxtaposition du cycle d’aimantation planaire de l’échantillon 2 non-gravé avec la magnétorésistance en configuration CPP de la jonction à 2 K (échantillon 2) mesurée en appliquant le champ dans une direction (001).

Nous avons vu précédemment que l’anisotropie planaire étant probablement d’ordre 4. Si on suppose que les couches sont totalement indépendantes (non couplées), l’aimantation est répartie en domaines où l’aimantation est dirigée selon les quatre directions correspondant aux axes faciles. Si on considère une zone où l’aimantation est selon une de ces quatre directions, les probabilités que la couche adjacente soit selon une des quatre directions est identique donc on prévoit une conductance moyenne pour cette zone $G(H_c, M = 0) = 1/4[G(0) + G(\pi/2) + G(\pi) + G(3\pi/4)] = G_{FIF}[1 + 0 \times P_{FI}^2] = G_{FIF}$ en utilisant la conductance tunnel dépendant de l’angle entre les aimantations de deux électrodes (équations 3.10 page 71). Lorsque l’aimantation est saturée on est en configuration parallèle, la conductance vaut donc $G(M = M_{sat}) = G_{\uparrow\uparrow} = G_{FIF}(1 + P_{FI}^2)$. Dans le cas où les couches ne sont pas couplées entre elles la *TMR* est diminuée par rapport à celle mesurée dans le cas où les états parallèles et anti-parallèles sont bien définis.

S’il existe des interactions entre couches de type anti-ferromagnétiques, elles peuvent maximiser le nombre de domaines en configuration anti-ferromagnétique de couches en couches, c’est-à-dire diminuer la conductance au champ coercitif de façon à ce qu’elle se rapproche du cas idéal $G(H_c, M = 0) = G_{\uparrow\downarrow} = G_{FIF}(1 - P_{FI}^2)$.

Si par contre il existe des interactions entre couches qui sont plutôt de types ferromagnétique, ce cas est plus défavorable et la *TMR* sera moins importante que dans le cas sans interactions et la conductance au champ coercitif $G(H_c, M = 0)$ doit être telle que $G_{FIF} < G(H_c, M = 0) < G_{\uparrow\uparrow}$.

Les clichés de TEM montrent qu’il peut exister une rugosité des couches qui est en phase de couches à couches, c’est-à-dire que le couplage de type peau d’orange favorise un état parallèle des couches. La magnétorésistance observée pourrait être diminuée par rapport à

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau

$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}/LaAlO_3$

celle mesurée sur une jonction dont les états parallèles et anti-parallèles sont bien définis. Il faut ajouter à ce qui précède que la faible hauteur de barrière implique une polarisation plus faible d'après l'équation 3.12. La *TMR* observée doit donc être une fraction de la *TMR* qui serait observée si on avait deux états magnétiques parfaitement définis pour la jonction et une barrière tunnel plus haute.

La définition choisie pour la *TMR* est

$$TMR = \frac{R(H_c, M = 0) - R(H = 0)}{R(H = 0)} \quad (3.14)$$

Évolution en température de la *TMR*

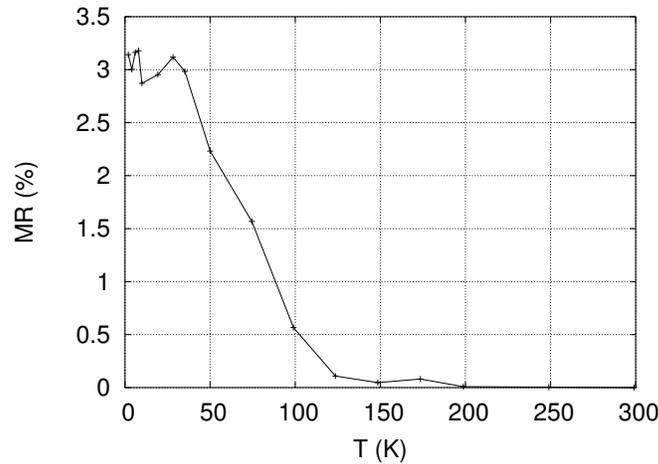


Figure 3.17 – Dépendance thermique de la *TMR* de la jonction LSMO/STO/LSMO (échantillon 2).

Sur la figure 3.17, on voit la dépendance thermique de la *TMR*. On pourrait aussi lui appliquer la correction qui a été faite précédemment, i. e. la soustraction d'une résistance de 90Ω (à basse température) correspondant à l'annulation de la MR haut champ à $300 K$. Cette correction ne change pas la dépendance thermique de la *TMR*. La différence essentielle est que la magnétorésistance est augmentée de 10% quelque soit la température. On trouve que la *TMR* est, à la précision expérimentale, constante en-dessous de $40 K$. De $40 K$ à $120 K$ elle diminue linéairement en température. Au dessus de $120 K$ il n'y a plus de *TMR*.

Pour déterminer l'origine de la diminution de *TMR*, comparer les évolutions de la conductance moyenne $G_{moy} = \frac{1}{2R(H_c, M=0)} + \frac{1}{2R(H=0)}$ et la différence des conductances $\Delta G = \frac{1}{R(H_c, M=0)} - \frac{1}{R(H=0)}$ donne plus d'information que la *TMR* seule car la conductance moyenne G_{moy} est indépendante de la polarisation en spin des interfaces de la jonction selon l'équation 3.10

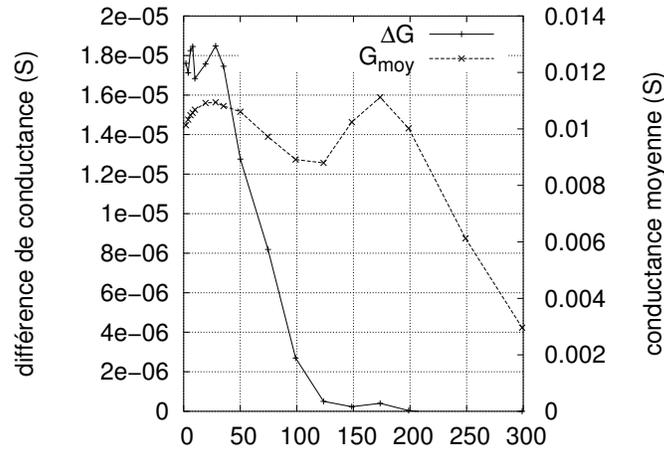


Figure 3.18 – Dépendance thermique de la conductance moyenne $G_{moy} = \frac{1}{2R(H_c, M=0)} + \frac{1}{2R(H=0)}$ et de la différence des conductances $\Delta G = \frac{1}{R(H_c, M=0)} - \frac{1}{R(H=0)}$ en fonction de la température (échantillon 2).

(page 71) dans le cas idéal où les configurations magnétiques parallèles et anti-parallèles sont parfaitement définies, ce qui n'est pas le cas (cf paragraphe précédent).

Ces deux grandeurs sont tracées sur la figure 3.18. On voit que ΔG est \approx constante jusqu'à 40 K et s'annule aux environs de 120 K d'une manière totalement similaire à la *TMR*. Lorsque la chute de ΔG s'effectue, la conductance moyenne G_{moy} diminue. La *TMR* ne diminue donc pas à cause de l'ouverture de canaux supplémentaires de conduction non polarisés en spin qui peuvent être soit via des états localisés dans la barrière soit par un effet tunnel assisté magnon. Dans ces deux cas la conductance moyenne devrait augmenter provoquant la diminution de la *TMR*.

Au contraire la conductance moyenne diminue lorsque la chute de *TMR* est observée. La chute de la *TMR* doit donc être due à une baisse de la polarisation au niveau de l'interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$. La chute de *TMR* trouve peut-être aussi partiellement l'origine de sa diminution du fait de la diminution du champ coercitif. La diminution de celui-ci peut-être en plus de la baisse de polarisation un facteur limitant supplémentaire (Bowen *et al.*, 2003) pour obtenir un signal de *TMR* près de la T_c des électrodes de la jonction tunnel car le champ coercitif des électrodes s'y annule. Dans notre cas, les couches ayant des champs coercitifs identiques le problème de l'état magnétique des couches de manganite a pu se manifester en-dessous de T_c . Le champ coercitif donné par le pic de résistance diminue fortement à basse température entre 0 et 70 K le champ coercitif passe linéairement de 40 à 5 mT. À plus haute température, le champ coercitif prend une pente plus faible mais la disparition des pics de résistance vers 200 K ne permet pas de déterminer le champ coercitif à plus haute température à partir des cycles de magnéto-résistance. La chute de *TMR* a pu être accélérée par la diminution du champ coercitif des couches.

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau

$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}/LaAlO_3$

Évolution thermique de la résistance

Commençons par préciser que la tension de polarisation de la jonction est ici supérieure à la barrière effective déterminée précédemment (40 mV), les variations de résistance peuvent être alors gouvernées par un mécanisme différent que le tunnel élastique.

On peut faire l'hypothèse que le creux de conductance (pic de résistance sur la figure 3.14 page 89) à 120 K serait lié à une propriété de la surface du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Ce pic serait le pendant du pic observé à T_c en CIP correspondant à la transition métal-isolant.

Dans les granulaires, on observe aussi un deuxième pic en-dessous de T_c . On peut voir ce pic de résistance sur la résistance d'un film granulaire de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ déposé sur $Si(001)$ (cf figure 3.19 de la page 97). Ici, la disparition de la TMR est aussi associée à l'occurrence d'un pic de résistance extrinsèque à $\approx 240\text{ K}$. Ce pic apparaît aussi à une température inférieure à la T_c du film car celle-ci est très supérieure à 300 K puisqu'à 300 K l'aimantation spontanée du film vaut encore 58 % sa valeur de basse température.

Il est possible qu'il correspondent à un maximum de fluctuation des spins de surface du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ qui correspondrait par exemple à un point d'inflexion dans la courbe d'aimantation à rémanence de la surface de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ mesurée par Park *et al.* (1998b) (voir figure 1.8 page 13). Dans cette mesure la profondeur sondée est de 5 \AA (libre parcours moyen des photo-électrons), le signal vient donc des deux à trois premières couches. Il est probable que l'aimantation de la dernière couche chute de manière beaucoup plus forte. Pour les mêmes raisons que lors de la transition métal-isolant, la résistance diminuerait lorsque la température passe au-dessus de ce point.

Une autre hypothèse serait que le pic est induit directement par la baisse de polarisation du matériau.

Puisque les jonctions n'ont pas de configurations magnétiques anti-parallèles bien définies et que dans le cycle de magnétorésistance, en descendant d'un fort champ, la résistance augmente avant que le champ s'annule, on en déduit que les domaines ont une certaine tendance à ne pas être alignés parallèlement. Dans le cas d'une anisotropie d'ordre 4 dans le plan des couches, la règle des phases s'applique c'est-à-dire que lorsqu'on vient d'un champ fort et qu'on arrive à champ nul, le film contient des domaines où l'aimantation est dirigée selon les axes de facile aimantation (110). Ceci peut entraîner une diminution du nombre de domaines magnétiques alignés de couches à couches. La conductance mesurée est donc une moyenne pondérée de $G_{\uparrow\uparrow}$ et $G_{\downarrow\uparrow}$, le poids de $G_{\downarrow\uparrow}$ étant plus important à faible champ qu'à fort champ. Quelque soit le couplage entre couches, il est fortement probable qu'un état anti-parallèle parfait ne soit jamais atteint dans les super-réseaux, ce qui implique que G_{moy} est plus proche de $G_{\uparrow\uparrow}$ que de $G_{\downarrow\uparrow}$.

Si la polarisation diminue, la conductance moyenne G_{moy} devrait donc diminuer (comme $\approx 1 + P_{FI}^2$). C'est ce qui est observé à fort bias mais pas à faible bias. Ce résultat est troublant. Il peut s'expliquer au moins des trois façons suivantes :

- soit la polarisation diminue mais le mécanisme n’est pas du tunnel élastique mais un mécanisme s’opposant à la diminution de la conductance moyenne induite par la baisse de polarisation,
- soit l’équation de Slonczewski/Bratkovski qui donne la dépendance de la conductance tunnel en fonction de la polarisation 3.10 (page 71) est mise en défaut,
- soit la polarisation des interfaces *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃* étudiées est réellement faible, ce qui explique que la conductance à faible tension de polarisation n’augmente pas entre 10 et 100 *K*.

Nous avons montré que dans le régime linéaire le transport était du tunnel élastique donc la première hypothèse est rejetée. L’équation de Slonczewski/Bratkovski donnant la dépendance de la conductance tunnel en fonction de la polarisation ne semble pas devoir être très fautive. Il faut en déduire que la polarisation des interfaces *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃* que nous avons regardée est faible. Ce pic n’existe qu’à fort bias, c’est-à-dire quand les électrons tunnelent en haut ou passent par-dessus la barrière. Une possibilité pour expliquer une faible polarisation est qu’elle soit due à une petite valeur de κ_0 dans le régime tunnel (cf équation 3.12 (page 71)).

Ajoutons que le pic qui pose une difficulté ici n’est pas unique puisqu’il est retrouvé avec une intensité variable et à des températures différentes dans d’autres jonctions tunnel *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* à magnétorésistance élevée (Noh *et al.*, 2001 ; Sun *et al.*, 1998).

Dans le régime haute température, l’augmentation de résistance au-dessus de 180 *K* et jusqu’à la température ambiante correspond au bas du pic de résistance de la transition métal-isolant intrinsèque de l’intérieur du film. Cette description s’apparente au cas des granulaires où le pic de la transition métal-isolant est aussi observé.

Localisation à basse température

À très basse température on observe une remontée de la résistance. Cette localisation à basse température est aussi observée dans les systèmes granulaires.

Dans notre cas, expliquer la localisation à basse température à partir d’un blocage de Coulomb n’est pas acceptable si on suppose que ce sont les électrodes qui se chargent (l’effet pourrait exister ici car les électrodes sont enfermées entre deux couches de *SrTiO₃*). Avec cette géométrie, l’augmentation d’énergie électrostatique E_c d’une couche de manganite d’épaisseur t de section \mathcal{A} est $E = \frac{e^2 t}{\mathcal{A} \epsilon_0}$.

Les effets devraient apparaître pour des températures de l’ordre de $E_c/k_B \approx 10^{-6}$ *K*. On n’attend donc pas d’effet de type blocage de Coulomb de ce type. Il reste bien sûr une localisation plus traditionnellement considérée, i. e. la possibilité de la présence d’îlots métalliques dans la barrière de la taille de l’ordre du nanomètre étant donné l’épaisseur de barrière de 1.9 *nm*. Dans la couche isolante, il n’y a pas d’atomes magnétiques comme on en trouve dans les joints de grains des matériaux granulaires, ce qui signifie qu’on ne peut pas invoquer un magnétisme de la couche isolante ou une forte densité d’impuretés magnétiques

3.3 Jonctions tunnel dans un super-réseau

$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}/LaAlO_3$

dans la barrière qui serait un paramètre clef permettant d'expliquer le magnéto-transport à travers $SrTiO_3$.

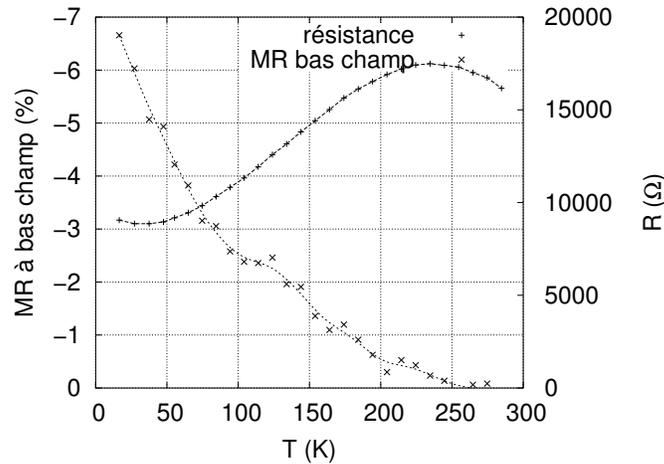


Figure 3.19 – résistance et MR bas champ d'un film granulaire de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $Si(001)$.

Comparaison avec les granulaires

On trouve une grande similitude entre les propriétés de transport dans les systèmes granulaires et les multicouches épitaxiales étudiées ici. Les points communs sont

- la chute rapide de la magnétorésistance avec la température ($T \ll T_c$),
- l'existence d'un pic de résistance à une température de l'ordre de $T_c/2$,
- l'augmentation de résistance à basse température.

Il apparaît donc nécessaire qu'un modèle expliquant les propriétés de magnéto-transport des systèmes granulaires permette aussi d'expliquer celles des multicouches épitaxiales étudiées dans ce chapitre. Ceci implique des contraintes supplémentaires aux modèles « granulaires » .

Au début du chapitre j'ai choisi de citer 3 modèles « granulaires » . Ces modèles s'appuient sur différentes hypothèses : le super-paramagnétisme (Sun & Li, 2001), le blocage de Coulomb (Garcia-Hernandez *et al.*, 2000) et l'effet tunnel polarisé (Helman & Abeles, 1976).

Examinons ces trois hypothèses en ajoutant les contraintes supplémentaires dues aux propriétés des multicouches épitaxiales.

Le super-paramagnétisme des électrodes n'est pas pertinent et doit être exclu puisque qu'on observe un ferromagnétisme tout à fait comparable au manganite massif dans les super-réseaux. Pour ce qui est d'un super-paramagnétisme magnétisme dans les barrières, l'adaptation du modèle au $SrTiO_3$ et aux joints de grains des granulaires paraît peu probable. De plus, le mécanisme devrait ne pas être fortement dépendant de la nature de la barrière.

Passons au modèle de type Coulomb. Pour qu'il s'applique, il doit être valable indépendamment de la nature de la barrière isolante ($SrTiO_3$ ici et joints de grains des systèmes

granulaires). Ceci paraît encore une fois peu probable notamment si la densité d'impuretés magnétiques dans la barrière est un paramètre important du modèle. Dans les barrières de *SrTiO₃*, la densité d'impuretés magnétiques est nettement inférieure à celle des joints de grains des systèmes granulaires qui par nature sont entièrement remplis d'impuretés magnétiques.

L'hypothèse la plus probable pour un modèle granulaire reste donc celle d'un effet tunnel polarisé.

3.4 Transport CPP dans d'autres jonctions tout oxyde

Jonctions dans des tricouches à électrodes ferromagnétiques de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* séparées par une couche de *SrTiO₃*

Nous avons envisagé de mesurer des jonctions dans des tri-couches ayant des couches de manganites d'épaisseurs différentes pour lesquelles ces couches se retournent à des champs distincts. Les tri-couches *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* (60 nm)/*SrTiO₃*/*La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* (40 nm) ont été préparées par nos collaborateurs du LMPG avec des épaisseurs de *SrTiO₃* variant entre 2 et 8 nm. Elles ont été lithographiées à différentes tailles de section, de 500 × 500 à 10 × 10 μm².

Nous les avons mises en forme pour les mesurer en configuration CPP mais aucune magnétorésistance n'a été mise en évidence sur les jonctions ainsi préparées.

Jonctions dans des super-réseaux de tricouches à électrodes ferromagnétiques de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* séparées par une couche de *SrTiO₃*

Nous avons envisagé de mesurer des jonctions dans des super-réseaux contenant des électrodes de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* ayant deux épaisseurs distinctes. L'empilement consiste en une répétition de la séquence suivante : couche fine de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*, couche de *SrTiO₃*, couche épaisse de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*, couche de *SrTiO₃*.

L'utilisation de deux épaisseurs distinctes permet d'obtenir en différents point d'un cycle magnétique les configurations des électrodes parallèles et anti-parallèles entre elles de proche en proche.

Nous les avons aussi mises en forme pour les mesurer en configuration CPP mais aucune magnétorésistance n'a été mise en évidence sur les jonctions ainsi faites.

Nous avons aussi préparé d'autres types de jonctions au laboratoire.

3.5 Jonctions hybrides *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*/*SrTiO₃*/*Co_{0.88}Fe_{0.12}*

Les jonctions hybrides ont été préparées par ablation laser au laboratoire (cf annexe A). Certaines jonctions ont montré des résultats aux perspectives intéressantes en associant métaux 3d avec *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*.

3.5.1 Préparation des jonctions

Les jonctions ont été préparées in-situ par ablation laser sur substrat de $MgO(001)$. Un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ a d'abord été déposé à 1023 K sous 40 Pa de dioxygène pur. Le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ a ensuite été recuit à 1123 K pendant environ 30 mn . Pendant le recuit, la réflectivité du film est mesurée grâce à un laser rouge (670 nm), la fin du recuit correspond à la stabilisation de la réflectivité du film. Le film de $SrTiO_3$ a été déposé dans les mêmes conditions que le film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Le film est ensuite refroidi sous 0.5 bar d' O_2 pur à raison de $15^\circ/min$. Le film de $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ a été déposé à température ambiante. L'épaisseur déposée correspond à la saturation de la réflectivité, c'est-à-dire $\approx 30\text{ nm}$. Les jonctions étudiées ont des tailles de $200 * 400\ \mu m^2$.

3.5.2 Magnétorésistance à bas champ des deux électrodes

Les propriétés de magnétorésistance à bas champ du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ont été présentées dans la partie 2.5 (à partir de la page 59). On trouve essentiellement une magnétorésistance due à l'AMR du manganite valant -0.15% à basse température.

Les propriétés de magnétorésistance à bas champ du $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ préparé par ablation laser ont été étudiées sur un autre film de $Co_{0.88}Fe_{0.12}$. Ce film de $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ est 3 fois plus épais que celui de la tri-couche. Nous avons observé que le champ coercitif est d'environ 5 mT et que le retournement s'effectue sur une largeur de $\approx 1\text{ mT}$. Nous avons aussi mesuré l'AMR de ce film de $Co_{0.88}Fe_{0.12}$.

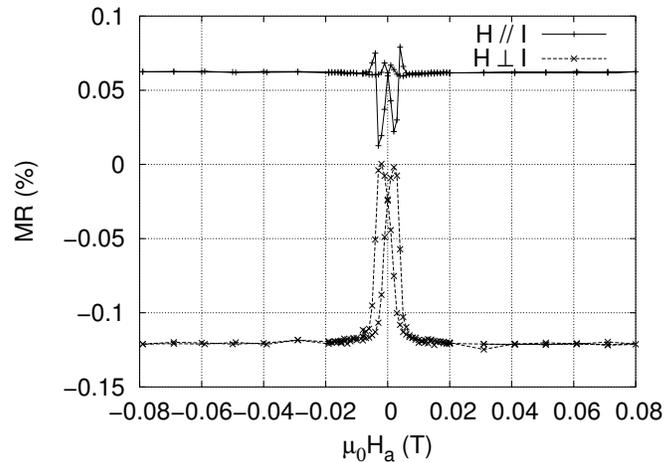


Figure 3.20 – Courbes de magnéto-résistances planaires en configurations courant parallèle et perpendiculaire au champ appliqué d'un film de $Co_{0.88}Fe_{0.12}$.

Sur la figure 3.20 on voit les magnétorésistance du film de $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ à 5 K dans les configurations $H//I$ et $H \perp I$. L'AMR est positive et vaut $\approx 0.1\%$. La résistance du $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ sature pour un champ appliqué $H_a \approx 10\text{ mT}$.

3.5.3 Résultats

Configuration magnétique et magnéto-résistance

Sur la figure 3.21 sont superposés un cycle de magnéto-résistance de la jonction en CPP (MR-CPP) et un cycle d'aimantation d'un film simple de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/MgO(001)$ d'épaisseur identique à celle du film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ de la tri-couche. Dans les deux cycles, le champ est appliqué le long de l'axe (001) du $SrTiO_3$.

D'une façon similaire à ce que nous avons observé sur un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ (001), le film admet un cycle quasi-carré sauf pour les champs inférieurs à 100 mT où l'aimantation diminue. La rémanence est de 70 %. On en déduit que ce film possède aussi une anisotropie d'ordre 4 d'axe de facile aimantation (110).

Sur la figure 3.21, on remarque que la partie hystérétique de la MR-CPP s'étend jusqu'à un champ magnétique H tel que $\mu_0 H = 0.1 T$. Comme le film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO a une aimantation réversible au-dessus de son champ coercitif (de l'ordre de 10 mT), on déduit que cette partie hystérétique du cycle de MR-CPP n'est pas due au $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Le $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ lui non plus n'est pas très coercitif, il est cependant possible qu'à l'interface du $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ avec le $SrTiO_3$, le $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ soit oxydé et qu'il soit difficile de retourner son aimantation.

Sur le cycle de MR-CPP de la figure 3.21, on remarque en plus de l'hystérésis une assymétrie du cycle de MR-CPP qui pourrait être due à un comportement antiferromagnétique d'un $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ oxydé.

Sur le cycle de MR-CPP de la figure 3.21, trois différents niveaux de résistances sont mis en évidence en 5 points, les états saturés A et E correspondant au même niveau de résistance :

- l'état C correspond seulement au champ coercitif du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$,
- la zone A où les aimantations sont saturées à droite,
- le point B où la résistance coupe l'axe des ordonnées (à champ nul),
- le point C où le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ a une aimantation nulle sur le cycle d'aimantation,
- la zone D où la magnéto-résistance est maximale (en valeur absolue),
- la zone E où les aimantations sont saturées à gauche.

La magnéto-résistance a été normalisée de manière symétrique car ici la magnéto-résistance est importante. La mesure a montré de forts décalages de tension à courant nul, ce qui veut dire que la magnéto-résistance n'est peut-être pas exacte de manière absolue. Différentes jonctions ont été mesurées, d'autres jonctions sur le même échantillon montrent des résistances plus fortes associées à des magnéto-résistances moins importantes.

La magnéto-résistance observée entre les états A et D vaut $MR_D \approx -35 \%$ et $MR_B = -8 \pm 1 \%$ entre les états A et B.

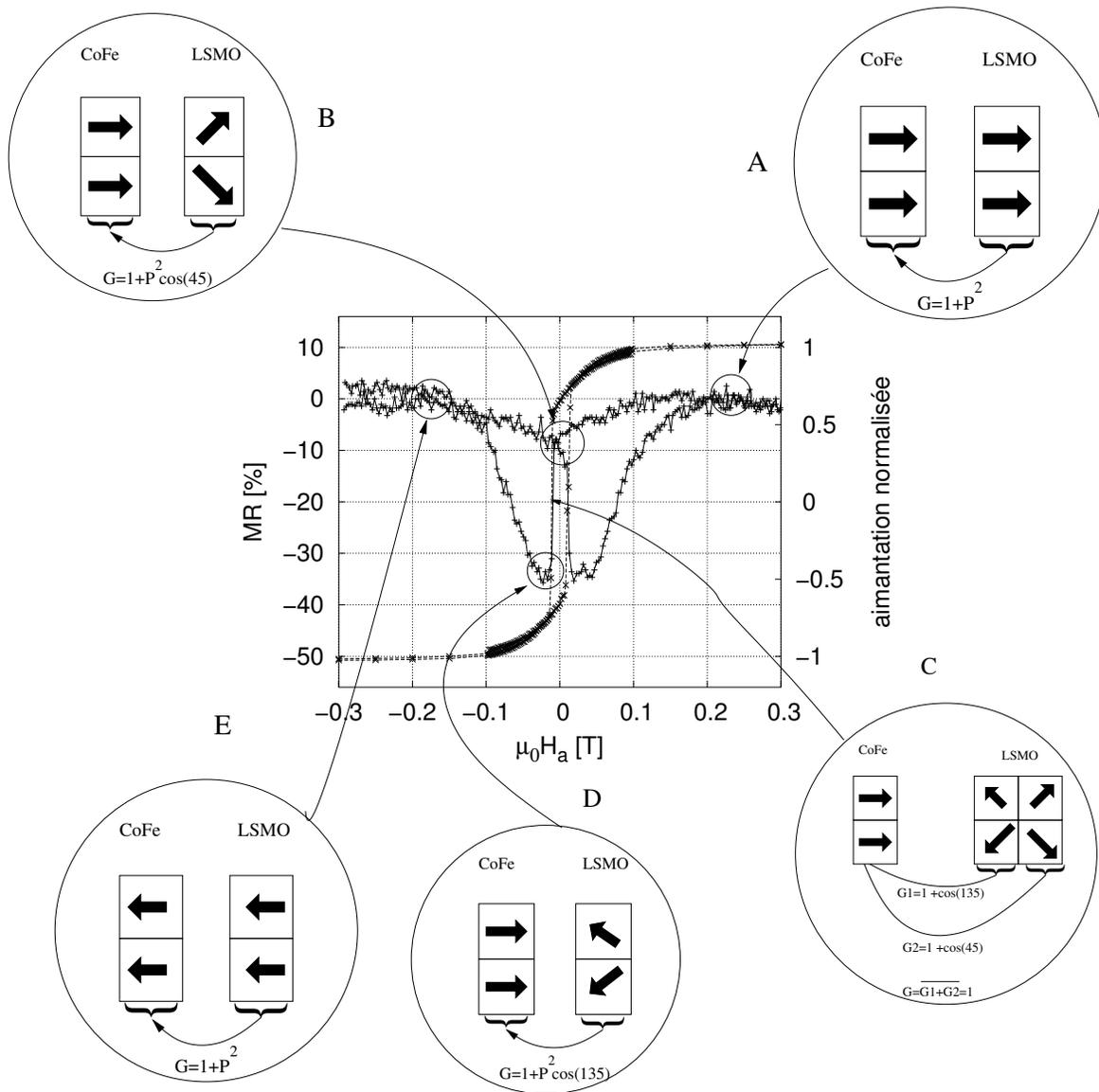


Figure 3.21 – Courbe de magnétorésistance à 5 K d’une jonction $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3/Co_{0.88}Fe_{0.12}$ et cycle d’aimantation d’un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/MgO$ d’épaisseur 70 nm (même épaisseur que le film de la tri-couche). Le graphique est complété par 5 schémas qui montrent l’état d’aimantation des deux films en différents points du cycle ainsi que la conductance prévue au cours d’un demi-cycle.

La résistance des contacts sur l’électrode de $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ étant de $\approx 25 \Omega$ et l’AMR du $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ de $\approx 0.1 \%$, en cas de fort « current crowding » au niveau de cette électrode on peut attendre un signal de MR de l’électrode qui en terme de variation de tension ΔV est de $\approx 25 mV$. Cette valeur est proche du changement de tension correspondant au 35 % de MR-CPP qui vaut $\approx 50 mV$.

Cependant on remarque que les champs caractéristiques du *Co_{0.88}Fe_{0.12}* sont bien différents de celui du cycle de MR-CPP. L'AMR du *Co_{0.88}Fe_{0.12}* ne peut donc pas être la cause du cycle de MR-CPP montré sur la figure 3.21.

La résistance entre les contacts de courant et de tension sur l'électrode de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* vaut $\approx 20 \Omega$. En cas de fort « current crowding » sur cette électrode, on peut attendre un signal de MR de l'électrode qui, si on considère l'AMR du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* qui vaut 0.15 % à basse température, en terme de variation de tension ΔV est de $\approx 30 mV$. Cette valeur est aussi proche du changement de tension correspondant au 35 % de MR-CPP. Cependant, la forme du cycle de MR-CPP est hystérétique. Ce n'est pas le cas pour l'AMR du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* (cf graphique (a) de la figure 2.24 à la page 60). L'AMR du *Co_{0.88}Fe_{0.12}* ne permet donc pas d'expliquer le cycle de MR-CPP de la figure 3.21.

La résistance mesurée en CPP est de l'ordre de l'ohm. Elle est inférieure à celle des électrodes. Si la jonction est homogène, on s'attend à des effets de « current crowding » dans ce cas. Nous avons précédemment montré que ce n'était pas le cas puisque les formes des cycles des magnétorésistances bas champ des électrodes ne peuvent pas reproduire la forme du cycle de MR-CPP de la figure 3.21. Pour expliquer l'absence de « current crowding », il faut supposer que la jonction est hétérogène. On peut proposer que la jonction n'est pas homogène et que le courant traverse le *SrTiO₃* sur une petite section.

Dans ce cadre, une approche relativement simple permet d'expliquer la forme du cycle de MR-CPP. En utilisant la règle des phases pour le *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* et en supposant que le film de *Co_{0.88}Fe_{0.12}* se retourne difficilement aux interfaces à cause d'une oxydation du *Co_{0.88}Fe_{0.12}* d'interface, on peut prévoir la valeur des conductances attendues en chacun des points en utilisant l'équation 3.10 de la page 71 dans laquelle on considère deux polarisations différentes pour les deux interfaces, P_{LSMO} pour *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃* et P_{CoFe} pour l'interface *Co_{0.88}Fe_{0.12}/SrTiO₃*. Dans ce cas l'équation s'écrit $G(\theta) = G_{FIF}[1 + P_{LSMO}P_{CoFe} \cos(\theta)]$. Cette équation s'applique dans le cas d'une magnétorésistance tunnel mais peut être étendue pour ce qui est de sa dépendance angulaire à d'autres types de magnétorésistances d'interfaces et par exemple à la GMR-CPP.

D'après le cycle d'aimantation du film de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*, on voit que le film de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* a un champ coercitif qui correspond à la diminution de résistance de la tri-couche entre les points A et C.

Dans les états A et E les deux films sont saturés respectivement à droite ou à gauche [100] donc la conductance vaut $G_A = G_E = G_{FIF}[1 + P_{LSMO}P_{CoFe}]$.

Dans l'état B, le *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* est séparé en deux phases de volumes (ou sections) identiques selon [110] et [$\bar{1}\bar{1}0$], le *Co_{0.88}Fe_{0.12}* reste saturé selon [100]. Les aimantations du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* sont donc tournées de $\frac{\pi}{4}$ de celles du *Co_{0.88}Fe_{0.12}*, la conductance vaut donc $G_B = G_{FIF}[1 + P_{LSMO}P_{CoFe} \cdot \cos \frac{\pi}{4}]$.

Dans l'état D, le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est retourné. Si le $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ est déjà retourné la conductance en D est $G_D = G_{FIF}[1 + P_{LSMO}P_{CoFe} \cdot \cos \frac{\pi}{4}]$. On peut éliminer cette dernière hypothèse car dans ce cas les points B et D seraient au même niveau de résistance donc le $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ a probablement un magnétisme plus dur au niveau de l'interface avec le $SrTiO_3$. Si on suppose que le $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ ne s'est pas tourné, les aimantations du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sont alors tournées de $\frac{3\pi}{4}$ par rapport à celle du $Co_{0.88}Fe_{0.12}$, la conductance vaut donc $G_D = G_{FIF}[1 + P_{LSMO}P_{CoFe} \cdot \cos \frac{3\pi}{4}]$.

Le point C est seulement placé à titre indicatif. Il correspond au champ coercitif où l'aimantation du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est réparti en zone de volume égales selon les directions $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$.

On peut calculer la MR prévue pour les points B et D par rapport à A :

$$MR_B = \frac{G_A - G_B}{G_A + G_D} = \frac{(1 - \cos \frac{\pi}{4})P_{CoFe}P_{LSMO}}{2 + (1 + \cos \frac{3\pi}{4})P_{CoFe}P_{LSMO}} \quad (3.15)$$

$$MR_D = \frac{G_A - G_D}{G_A + G_D} = \frac{(1 - \cos \frac{3\pi}{4})P_{CoFe}P_{LSMO}}{2 + (1 + \cos \frac{3\pi}{4})P_{CoFe}P_{LSMO}} \quad (3.16)$$

Ainsi que leur rapport qui ne dépend pas de la polarisation !

$$\frac{MR_D}{MR_B} = \frac{(1 - \cos \frac{3\pi}{4})P_{CoFe}P_{LSMO}}{(1 - \cos \frac{\pi}{4})P_{CoFe}P_{LSMO}} = 5.8 \quad (3.17)$$

Le rapport expérimental $\frac{MR_D}{MR_B}$ vaut 4.5 ± 0.5 . Il est proche mais plus petit que celui calculé à partir des états magnétiques peut-être à cause d'un état magnétique du film de $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ qui n'est plus totalement saturé à droite au point D. Le magnétisme du $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ de cette tri-couche étant mal connu, il est difficile de raffiner plus. On peut seulement dire qu'il est probablement encore majoritairement saturé vers la droite. Le rapport $\frac{MR_D}{MR_B}$ ne peut pas être mesuré précisément mais semble se conserver jusqu'à $\approx 100 K$. À plus haute température le signal devient très faible mais le point B semble être au même niveau de résistance que la zone saturée.

Le petit « modèle micro-magnétique » permet aussi de prévoir l'évolution en champ de la MR pendant les trajets A→B et D→E. Pour le trajet A→B, le cas est le plus simple des deux car on peut faire l'hypothèse que le $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ reste saturé. En A, les aimantations du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sont \approx alignées avec l'axe $[100]$. Lorsque le champ diminue en dessous du champ d'anisotropie du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ l'aimantation du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ se sépare en deux phases par rotation progressive vers les axes $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. La rotation commence doucement donc la MR diminue aussi doucement, il n'y a donc pas de saut au niveau du champ d'anisotropie du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Pour le trajet D→E, une seule explications est possible car le $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ ne peut pas se retourner de manière abrupte sinon un saut de résistance serait observé entre D et E. Le $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ se retourne donc progressivement et en même temps que le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Ce comportement du $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ doit être extrinsèque car la majorité du film doit être déjà saturé même avant d'atteindre la champ coercitif

du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*. D'après ce qui précède, on déduit qu'il existe une paroi de domaine du côté du *Co_{0.88}Fe_{0.12}* très courte qui pourrait être magnétorésistive. La magnétorésistance étant importante on peut penser qu'elle n'est pas due à une paroi dans le *Co_{0.88}Fe_{0.12}*.

Le « modèle micro-magnétique » confirme que le magnétisme du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* sur *MgO* est d'ordre 4 et que les axes de facile aimantation du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* sont $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$. La connaissance de l'anisotropie du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* apparaît comme un facteur important pour la compréhension des cycles de magnétorésistance dans des hétérojonctions magnétorésistives faisant intervenir le *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*.

Dépendance thermique de la MR, de la polarisation et de la résistance

On peut appliquer de nouveau le « modèle micro-magnétique » pour calculer la polarisation. On peut exprimer la polarisation $P_{CoFe}P_{LSMO}$ en fonction de la magnétorésistance en D MR_D .

$$P_{CoFe}P_{LSMO} = \frac{2MR_D}{(1 + \cos \frac{3\pi}{4})MR_D - (1 - \cos \frac{3\pi}{4})} \quad (3.18)$$

Quand la magnétorésistance MR_D est négligeable en valeur absolue devant $\frac{\cos \frac{3\pi}{4} - 1}{\cos \frac{3\pi}{4} + 1} = 5.8$, la magnétorésistance est égale à la polarisation de la jonction $P_{CoFe}P_{LSMO}$ ce qui est toujours vérifié dans le cas de notre jonction ($|MR_D| < 0.4$). La MR résistance montrée est donc égale à la polarisation de la jonction $P_{CoFe}P_{LSMO}$.

Les résistances observées sont faibles et correspondent à une résistance de jonction de $\approx 2400 \Omega \cdot \mu m^2$ à 5 K. Les courbes courant-tension de polarisation sont toutes linéaires mais étant donné la faible résistance des jonctions, les tensions de polarisation atteignables sans effet de chauffage sont assez petites $[-10 \text{ à } 10 \text{ mV}]$.

L'épaisseur du *SrTiO₃* étant $\approx 7 \text{ nm}$, si le mécanisme était un effet tunnel élastique direct la résistance devrait être plusieurs ordres de grandeur plus importante. Cette hypothèse est confirmée par la dépendance thermique de la conductance qui est très différente de celle donnée par l'équation 3.4 de la page 69 qui donne la dépendance thermique de l'effet tunnel élastique direct.

L'épaisseur de barrière étant importante et le *SrTiO₃* n'étant pas totalement optimisé au niveau de sa stoechiométrie en oxygène, il y a une forte probabilité pour que la conduction ne se fasse pas par effet tunnel élastique, par exemple une conduction via des états d'impuretés.

Ceci est confirmé lorsqu'on trace la conductance de l'état saturé G_A à champ nul en fonction de la température (cf graphique (a) de la figure 3.22).

On trouve qu'elle augmente de manière approximativement linéaire.

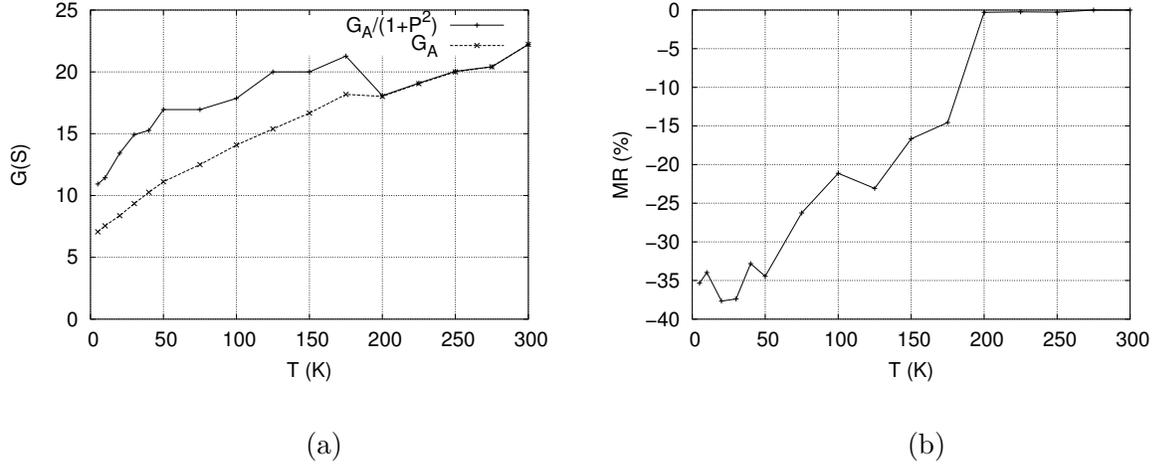


Figure 3.22 – (a) Dépendance thermique de la conductance dans l'état de configuration parallèle G_A de la jonction $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3/Co_{0.88}Fe_{0.12}$ et de la même conductance normalisée de sa dépendance en la polarisation de la jonction $G_A/(1+P^2)$, (b) Dépendance thermique de la magnétorésistance de la jonction $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3/Co_{0.88}Fe_{0.12}$.

Sur le graphique est aussi tracé la conductance dans l'état saturé normalisée du terme de polarisation $G_A/(1+P^2)$. La dépendance thermique est similaire à celle de la conductance de l'état saturé. Le maximum observé n'est pas significatif car la MR donc la polarisation déduite P^2 s'annule de manière artificielle à cette température car le signal est noyé dans un fort signal de MR qui ressemble beaucoup à de la CMR .

Le mécanisme n'est donc pas du tunnel élastique direct mais correspond qualitativement mieux à une conduction via des états localisés, mécanisme pour lequel la dérivée de la conductance en fonction de T $\frac{dG(T=0)}{dT}$ à température nulle n'est pas nulle (c'est par contre le cas pour de l'effet tunnel élastique).

On ne peut pas éviter d'évoquer l'hypothèse selon laquelle le $SrTiO_3$ de la tricouche étudié est un très mauvais isolant voire métallique. Dans ce cas pour obtenir une résistance il faut considérer qu'il existe une résistance d'interface par exemple au niveau de l'interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ fortement dépendante du spin. Dans ce cadre, il ne faut plus parler de polarisation des électrodes mais plutôt de l'accumulation de spin aux interfaces. Cette hypothèse suggère qu'il est possible de réaliser des dispositifs GMR - CPP avec des électrodes de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

3.6 Conclusions

multicouches tout oxydes *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*

Une étude de transport tunnel a été menée sur des super-réseaux de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-SrTiO₃* d'excellentes qualités structurales (MOCVD- LMGP Grenoble). La caractérisation des super-réseaux a mis en évidence des propriétés similaires aux monocristaux de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* dans le plan des couches.

Après mise en forme par lithographie, un effet de magnétorésistance à bas champ attribué à de l'effet tunnel dépendant du spin a été observé à travers les couches de *SrTiO₃* (en configuration CPP).

La magnétorésistance observée n'est pas aussi importante que celle attendue pour un matériau à forte polarisation. La configuration antiparallèle des électrodes n'est pas parfaite en l'absence de couplage anti-ferromagnétique et des champs coercitifs similaires des électrodes.

Une raison possible invoquée pour expliquer cette baisse de polarisation est la faible hauteur de barrière. La TMR chute de manière assez rapide et s'annule pour une température proche de $T_c/2$. La chute est principalement attribuée à une baisse de la polarisation de la surface du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*. Le micro-magnétisme des couches a pu accélérer la baisse de TMR en fonction de la température.

Lorsqu'on compare les dépendances thermiques de la résistance et de la magnétorésistance des jonctions tunnel dans les super-réseaux, on trouve une grande similitude avec les systèmes granulaires : chute de la magnétorésistance plus rapide que celle de l'aimantation totale, et un pic ou une bosse de résistance en-dessous de T_c qui n'existe pas dans la résistivité d'un cristal de *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃*. Une telle similitude suggère qu'un modèle qui veut expliquer les propriétés de transport des systèmes granulaires doit pouvoir s'adapter au cas des super-réseaux que nous avons étudié ici. Cela ajoute des contraintes supplémentaires sur les modèles granulaires.

L'hypothèse la plus simple à considérer est que la surface du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* est faiblement couplée au cœur de l'électrode et que son magnétisme s'affaiblit bien avant la T_c du massif.

L'origine d'une telle tendance peut être intrinsèque ou extrinsèque et sera discutée dans le chapitre suivant.

Jonctions hybrides

Pour les jonctions hybrides manganites/*SrTiO₃/Co_{0.88}Fe_{0.12}*, la forme des courbes de magnétorésistance à basse température a été interprétée par un modèle de domaines magnétiques du *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃* qui a une anisotropie dans le plan de la couche d'ordre 4 et des axes de facile aimantation selon les 4 axes binaires $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$.

3.6 Conclusions

La dépendance thermique des propriétés de transport et la faible résistance de la jonction observée montre que le mécanisme n'est pas un effet tunnel élastique direct. Le mécanisme pourrait être un mécanisme de transport tunnel via des états à l'intérieur de la barrière ou à travers une barrière non-isolante. Bien que l'électrode supérieure soit en $Co_{0.88}Fe_{0.12}$, la magnétorésistance diminue rapidement en température ce qui suggère encore une dé-polarisation thermique de l'aimantation de surface du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

L'étude met surtout en évidence l'importance et l'intérêt de bien connaître l'anisotropie planaire des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ pour l'interprétation des cycles de magnétorésistance.

L'observation d'une magnétorésistance bien que le transport ne soit apparemment pas de l'effet tunnel élastique direct et pour une résistance de jonction relativement basse permet de penser que des structures de types *GMR-CPP* avec une électrode de manganite pourraient être mesurables expérimentalement pour des tailles de lithographie de l'ordre du micron et pourraient donner des informations complémentaires des expériences d'effet tunnel dépendant du spin sur la nature des interfaces du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

L'étude des différentes jonctions suggère l'affaiblissement du magnétisme des surfaces. Dans le chapitre suivant nous abordons le problème de la stœchiométrie en oxygène et du magnétisme de couches minces de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en utilisant des mesures de réflectométrie de neutrons polarisés qui permettent de remonter aux profils magnétiques et en composition à travers l'épaisseur du film.

Chapitre 4

Interfaces de LSMO : magnétisme et oxygène

Les mesures de magnétorésistance tunnel sur des jonctions comportant des électrodes de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ montrent des dépendances thermiques rapides (cf chapitre 3) et l'effet tunnel dépendant du spin disparaît bien avant T_c .

Ces dépendances semblent corrélées à des propriétés magnétiques de surface du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ différentes de celle du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif. Pour la compréhension de l'effet de TMR dans des jonctions constituées d'électrodes de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, il est donc nécessaire d'étudier le magnétisme de surface du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Les études cherchant à établir le magnétisme de surface du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sont peu nombreuses car difficiles à réaliser sur des films d'oxydes (Park *et al.*, 1998b ; Dulli *et al.*, 2000). Dans la référence (Park *et al.*, 1998b), l'état de la surface n'est pas bien connu puisque la description de la préparation de surface annoncée dans l'article n'a toujours pas été publiée. Dans la référence (Dulli *et al.*, 2000) la surface est désordonnée probablement à cause de la technique de préparation de surface qui expose le film à un faisceau d'électrons de basse énergie. Toutes ces mesures sont seulement sensibles à la surface libre des échantillons, par exemple, pour la première expérience (Park *et al.*, 1998b) l'épaisseur sondée par photoémission résolue en spin est d'environ 5 Å.

Ce problème a aussi été abordé en utilisant la réflectométrie de neutrons polarisés par Ott *et al.* (2000). Cette publication sera discutée plus loin. La technique qui y est utilisée, la réflectométrie de neutrons, présente certains avantages par rapport à la photoémission résolue en spin. Par exemple, elle nécessite moins de « préparer » la surface du film étudié. Ce premier avantage la distingue des expériences de photoémission résolue en spin.

Un certain nombre de résultats semblent montrer un magnétisme fortement affaibli au niveau des interfaces du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ mais l'origine de cette diminution est mal connue. Pour un matériau ferromagnétique, un magnétisme affaibli aux interfaces peut être attendu du fait que les atomes magnétiques de surface ont moins de voisins magnétiques. Pour le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, on peut se demander si la cause d'un magnétisme perturbé aux interfaces

est seulement dû à cet effet. Un décalage de stoechiométrie dans un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ pourrait aussi contribuer à une modification du magnétisme.

Les problèmes de stoechiométrie dans le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ à l'état massif se posent surtout pour l'oxygène qui peut dépendre des conditions d'élaboration. Le problème de la stoechiométrie en oxygène du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ à l'état massif a été et est toujours, à l'heure actuelle très étudié, dans un domaine indépendant du magnétisme, le domaine des piles à combustibles à électrolyte solide qui a produit une connaissance poussée de la stoechiométrie des manganites de lanthane et strontium $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Nous nous appuyerons sur ces connaissances.

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier le profil d'aimantation dans toute l'épaisseur d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en modifiant la stoechiométrie en oxygène par traitements thermiques successifs.

Objectifs

L'idée est de mesurer le magnétisme de films optimisés, dans l'épaisseur des couches. Suivre le profil d'aimantation dans les couches, en modifiant la stoechiométrie en oxygène dans le film par des recuits sous pressions d'oxygène différentes. Pour mesurer les profils d'aimantation, la technique paraissant la plus adaptée est la réflectométrie de neutrons polarisés (PNR). Elle se montre doublement utile puisqu'elle est sensible à la fois au magnétisme et aux atomes d'oxygène, à la différence des rayons X qui sont moins sensibles à l'oxygène (élément léger).

Plan

Je parlerai dans un premier temps du problème de la stoechiométrie en oxygène dans les manganites massifs. Puis je présenterai la technique de réflectométrie de neutrons polarisés appliquée aux couches minces magnétiques. Je décrirai le protocole expérimental adopté. Ensuite je passerai à la partie expérimentale en commençant par une partie caractérisation (réflectivité X, VSM, diffraction X) et ensuite aux mesures de PNR. Je finirai par les interprétations et discussions de ces résultats.

4.1 La stoechiométrie dans $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif

Dans le massif, quand on aborde le problème de la stoechiométrie dans $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ on note souvent souvent l'écart à la stoechiométrie optimale de la façon suivante : $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3+\delta}$. Cette notation donne seulement la composition moyenne, elle ne décrit pas la façon avec laquelle l'écart de composition se matérialise. En particulier la géométrie ne permet pas de mettre plus de 3 atomes d'oxygène par cube pérovskite. La seule possibilité pour une suroxydation est de créer des lacunes sur les sites cationiques.

4.1 La stœchiométrie dans $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif

Un grand nombre de connaissances sur la compréhension de la stœchiométrie de la famille $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ est résumé dans un article de synthèse (Mizusaki *et al.*, 2000b). Je présente ici les résultats pertinents pour l'étude qui est menée sur les films.

Stœchiométrie des manganites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Lorsque que la pression partielle d'oxygène varie pendant la préparation de céramiques de manganites, l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression d' O_2 peut correspondre à :

- une composition moyenne déficiente en oxygène sous faible pression d' O_2 (à très faible pression le matériau se décompose),
- une composition moyenne avec un excès d'oxygène sous forte pression d' O_2 (qui en général sature à plus forte pression),
- un composé stœchiométrique dans une gamme de pression intermédiaire.

La figure 4.1 montre ce comportement de manière schématique. On observe deux plateaux. Le plateau à forte pression correspond à une saturation de la stœchiométrie en oxygène. Il dépend faiblement du dopage x et il correspond à une valence moyenne du Mn de $3.33 - 3.4$ (pour $x > \approx 0.4$ ce plateau n'existe pas pour des pressions d' O_2 jusqu'à $10^5 Pa$).

La sur-stœchiométrie en oxygène est décrite par la présence de lacunes sur le site A. La saturation à haute pression correspondrait à une répulsion de lacunes sur le site A. Pour expliquer la faible dépendance en x , il faut aussi considérer une répulsion entre sites A contenant du Sr . La non-stœchiométrie dans la zone déficiente en oxygène est déterminée par une distribution aléatoire de lacunes d'oxygène dont l'effet sur la structure électronique serait similaire à celui du dopage en Sr . Le dopage moyen en trou vaudrait donc $x + 2\delta$ et la valence moyenne du Mn $3 + x + 2\delta$ quelque soit le signe de δ . La conductivité haute température des $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ serait modifiée seulement pour $\delta < 0$ et elle serait indépendante de δ pour $\delta > 0$ (Mizusaki *et al.*, 2000a).

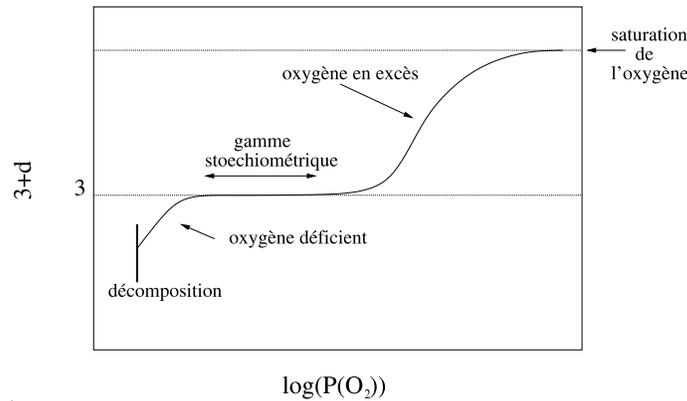


Figure 4.1 – Profil schématique du contenu d'oxygène en fonction de $\log(P_{O_2})$ dans la famille des composés $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$.

Dans le cas de $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$, le même type de comportement est observé. Dans la famille $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ pour $\delta \geq 0$, Dabrowski *et al.* (1999) montrent que le volume de la maille augmente avec δ . Lorsque le dopage en trous dû au cation divalent (x) passe de 0 à ≈ 0.4 , la quantité maximale d'oxygène supplémentaire qui peut être introduit dans le composé diminue et s'annule pour $x \approx 0.4$.

Sur la figure 4.2, on voit le comportement d'une céramique de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en fonction de la pression d'oxygène. Les expériences sur les films qui vont être discutées plus loin ont été effectuées à 1023 K, regardons le cas du massif à cette température. On trouve qu'il y a stœchiométrie entre $\approx 10^{-10}$ et 10 Pa. À plus basse pression, δ devient négatif et à plus haute pression δ est positif. À 10^5 Pa δ est maximal et vaut ≈ 0.02 . La décomposition du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ à 1023 K serait aux environs de 10^{-17} Pa, inatteignable dans nos conditions.

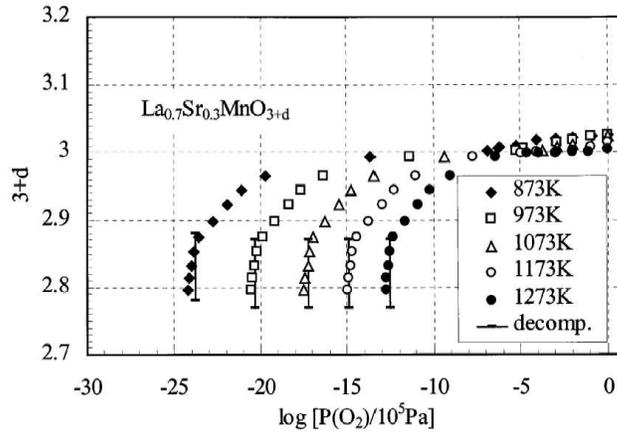


Figure 4.2 – Non-stœchiométrie de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en fonction du logarithme de la pression d'oxygène (Mizusaki *et al.*, 2000b).

Dans le massif, la stœchiométrie peut être mesurée par iodométrie ou thermogravimétrie. Pour une couche mince, la thermogravimétrie n'est pas possible car, en général, un film est déposé sur un substrat beaucoup plus épais et donc lourd que lui. De même pour l'iodométrie, si le substrat est un oxyde, l'iodométrie sera plus sensible à l'oxygène du substrat que celui du film.

Dans une couche mince, nous voulons mesurer un profil de contenu en oxygène, il faut donc envisager une technique différente. Une possibilité est la *réflectométrie de neutrons polarisés*. Cette technique permet aussi une sensibilité au magnétisme. Dans le cadre de cette étude, la sensibilité au magnétisme nous intéresse aussi fortement.

4.2 Mesure de réflectométrie de neutrons polarisés (PNR)

Bien que l'interaction entre les neutrons et la matière soit faible par rapport aux rayons X, la réflectométrie de neutrons est devenue une technique particulièrement adaptée à l'étude des couches minces magnétiques.

L'interaction du neutron avec le potentiel nucléaire est souvent comparable avec l'interaction Zeeman entre le spin du neutron et l'aimantation du milieu diffusant. De ce fait la PNR est sensible à la fois à la nature chimique et au magnétisme des couches.

La réflectométrie de neutron est une technique interférométrique et est donc aussi sensible à l'épaisseur des couches et à la rugosité des interfaces dans le cas de multicouches.

4.2.1 Intérêts/avantages de la réflectivité de neutrons

Comparée à d'autres techniques de magnétométrie sensibles comme les magnétomètres à échantillon vibrant (VSM), à interférence quantiques supraconductrices (SQUID) qui donnent accès au moment magnétique intégré sur toute la couche, la PNR donne accès au moment magnétique local dans toute l'épaisseur de la couche mince et le signal magnétique tiré de la PNR n'est pas perturbé par le signal magnétique issu d'un substrat paramagnétique ou diamagnétique.

La PNR apparaît donc comme la technique la mieux adaptée pour mesurer des profils d'aimantation dans l'épaisseur de couches minces magnétiques (à l'échelle du nanomètre) (Felcher *et al.*, 1987).

4.2.2 Potentiel d'interaction des neutrons

Le potentiel d'interaction des neutrons avec un milieu magnétique homogène α sous forme de couche mince est le suivant :

$$V_\alpha = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \rho_\alpha b_\alpha - \mathbf{s}\mathbf{B}_{\text{eff}} \quad (4.1)$$

avec $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \mu_0 \mathbf{M}_{\alpha\parallel}$

où m_n est la masse du neutron, ρ_α est la densité du milieu α (*atomes/m³*), b_α est la longueur de diffusion nucléaire, $M_{\alpha\parallel}$ est la projection de l'aimantation du milieu α dans le plan de la surface de réflexion et B_0 l'induction magnétique appliquée. D'après l'expression du potentiel d'interaction des neutrons, on peut voir que la densité et la longueur de diffusion modifient la réflectivité via leur produit.

La sensibilité au magnétisme peut être obtenue de deux façons différentes, soit en retournant le champ magnétique appliqué (et conséquemment l'aimantation du milieu) et gardant le spin du neutron identique soit en retournant le spin du neutron par un mécanisme de précession autour d'un champ magnétique sur la ligne de neutrons et gardant le champ appliqué constant. Pour un milieu magnétique, on peut parler de longueur de diffusion effective b_{eff} qui inclue les termes nucléaire et magnétique :

$$b_{eff} = b_{\alpha} - \frac{m}{2\pi i^2 \rho_{\alpha}} \mathbf{s} \mathbf{B}_{eff}$$

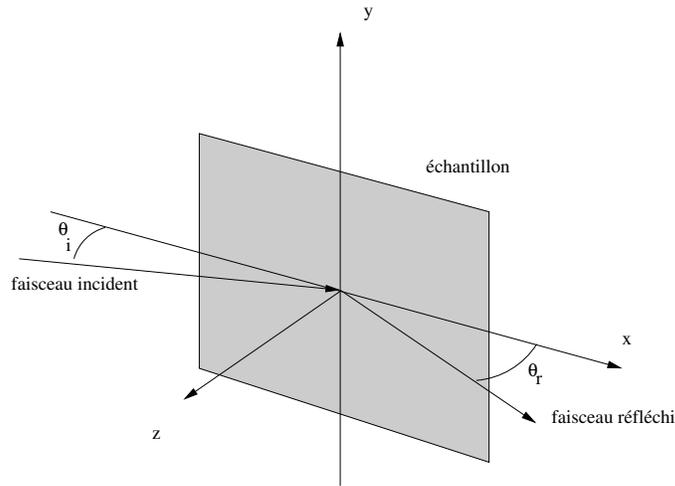


Figure 4.3 – Géométrie de la mesure de réflectométrie.

Sur la figure 4.3, on montre la géométrie de la mesure. Les mesures que nous avons effectuées étaient en réflexion spéculaire donc $\theta_i = \theta_r$. Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre *PRISM* du Laboratoire Léon Brillouin en collaboration avec Frédéric Ott. Les mesures de réflectométrie sont faites avec une énergie fixée pour le neutron et en faisant varier l'angle θ_i où le module du vecteur de diffusion est $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_i)$ (en réflexion spéculaire \vec{q} est perpendiculaire au plan de la surface). Les mesures ont été effectuées avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 0.43 \text{ nm}$. Les mesures polarisées sont effectuées en gardant le champ magnétique fixe et donc l'aimantation du film dans la même orientation et direction, c'est le spin du neutron qui est retourné. Les mesures polarisées consistent à mesurer les intensités dans deux canaux, « up-up » et « down-down ». Le coefficient de réflexion du canal up-up correspond au rapport entre le flux de neutrons de spin up (parallèle à l'aimantation) qui sont réfléchis et le flux des neutrons incidents polarisés up. Pareillement, le coefficient de réflexion du canal down-down correspond au rapport entre le flux de neutrons de spin down (anti-parallèle à l'aimantation) réfléchis et le flux de neutrons incidents polarisés down.

4.2.3 Considérations basiques de la PNR

Si l'échantillon sur lequel on effectue une mesure de PNR est semi-infini et homogène, en dessous d'un angle critique θ_c la réflexion est totale. Pour un matériau non-magnétique, cet angle critique vaut $\theta_c = \sqrt{\frac{\rho b}{\pi}} \lambda$. Dans le cas de $SrTiO_3$ et pour la longueur d'onde utilisée $\lambda = 0.43 \text{ nm}$, cet angle vaut 0.27° .

Quand on augmente l'angle d'incidence, on observe une diminution du coefficient de réflexion sans oscillations. Si on ajoute une couche d'épaisseur uniforme d'un matériau de densité ou ayant une longueur de diffusion différente sur un échantillon semi-infini, on observe des oscillations appelées franges de Kissing qui sont périodiques en vecteur de diffusion de période $\Delta q = \frac{2\pi}{d}$.

Cette situation correspond au cas d'un film déposé sur un substrat. Si la densité et la longueur d'onde de diffusion du film sont proches de celles du substrat, il peut être difficile de mettre en évidence les franges de Kissing.

Si par contre le film possède une aimantation non nulle, le potentiel d'interaction est alors modifié et la longueur de diffusion effective des neutrons dans le film est modifiée en fonction de la polarisation des neutrons. Des mesures polarisées permettent alors une grande sensibilité relative entre les canaux « up-up » et « down-down », ce qui permet de mesurer l'épaisseur du film et l'aimantation du film même si l'amplitude des oscillations est faible. C'est le cas du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ dont la densité et la longueur de diffusion (magnétisme omis) sont très proches de celles du $SrTiO_3$ (voir plus bas dans le tableau 4.1).

4.2.4 Limitation de la réflectométrie de neutrons

Les paramètres gouvernant les expériences de réflectivité pour les différents atomes et pour les matériaux ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ et $SrTiO_3$) qui ont été utilisés sont donnés dans le tableau 4.1 (page 118). Ces paramètres servent de point de départ pour simuler les mesures de réflectivité. On voit que les longueurs de diffusion neutronique sont réelles, il n'y a pas d'absorption. La densité et les longueurs de diffusion ne peuvent pas être déterminées directement par la mesure de PNR car le potentiel d'interaction ne varie qu'en raison de leur produit.

4.2.5 Simulation des données de réflectométrie

Les simulations des mesures de PNR ont été effectuées avec le programme de simulation de réflectivité SimulReflec (Ott, n.d.). La simulation des courbes s'effectue par un algorithme itératif. Ce programme permet de simuler la PNR de systèmes possédant plusieurs couches. Ici nous avons utilisé cette possibilité puisqu'on suppose que l'aimantation dans l'épaisseur d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ peut ne pas être uniforme. Chaque partie du film possédant une aimantation différente est supposée être une couche distincte. Sur la figure 4.4, on voit un exemple d'un système de multi-couches contenant trois couches (ici des

sous-couches du film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) et un substrat ($SrTiO_3$). Les paramètres principaux intervenant dans la simulation et qui sont spécifiques à chaque couche sont la densité ρ_i , la longueur de diffusion b_i , l'aimantation de la couche M_i , l'épaisseur de la couche t_i ainsi que la rugosité des couches.

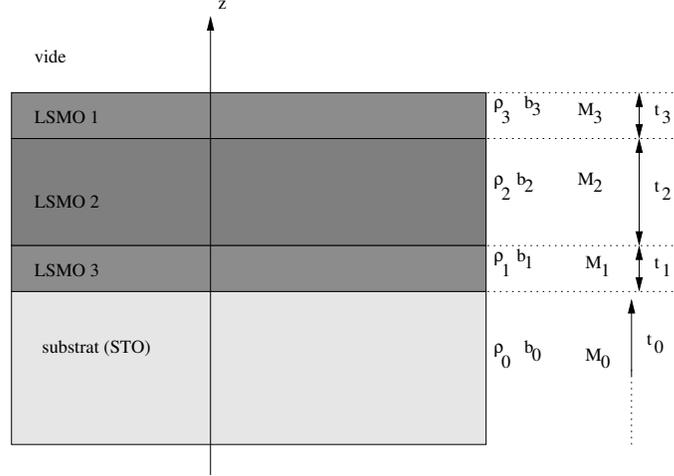


Figure 4.4 – Hypothèses faites pour les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ dans la simulation de la PNR. On suppose trois couches dont les densités ρ_i , les longueurs de diffusion b_i , les épaisseurs t_i , les rugosités σ_i peuvent varier. Les paramètres du substrat sont gardés fixes sauf la rugosité.

4.3 les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

4.3.1 Introduction

Les échantillons étudiés sont des couches simples de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ qui ont été préparées par ablation laser au laboratoire Louis Néel. La chambre et les conditions de dépôts sont décrites dans l'annexe A.

Ce couple, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$, est celui que j'ai principalement étudié pendant ma thèse et pour lequel les caractéristiques les plus détaillées existent. Ces échantillons permettent d'envisager les interfaces de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ avec $SrTiO_3$ (interface enterrée) et l'air (interface libre).

Des mesures de PNR ont déjà été effectuées sur des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur MgO et $SrTiO_3$ (Ott *et al.*, 2000). Dans cet article, les auteurs montrent que le magnétisme des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ n'est pas homogène dans l'épaisseur du film. Le magnétisme des interfaces est dans la majorité des échantillons inférieur à celui d'une zone centrale. Les zones avec un faible magnétisme aux interfaces s'étendent sur 3 à 5 nm. Dans cet article, il est proposé que les variations du magnétisme aux interfaces soient causées par des contraintes internes. On sait aujourd'hui (cf chapitre 2) d'après la connaissance des effets des contraintes épitaxiales de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur différents substrats ($SrTiO_3$ et $LaAlO_3$

notamment) que les contraintes ne permettent pas d'expliquer de tels écarts du magnétisme des films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. On propose de réexaminer le problème avec un système plus caractérisé du point de vue des contraintes et d'effectuer des traitements thermiques « en temps réel » afin d'évaluer le rôle de l'oxygène.

4.3.2 Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé pour étudier l'influence de la stoechiométrie en oxygène sur le magnétisme d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est le suivant. On mesure par PNR le magnétisme de films optimisés. Ensuite on effectue un cycle de recuits à 1023 K pendant 15 mn sous pression d'air variable.

Après chaque recuit, une mesure de PNR à température ambiante est effectuée pour suivre le profil d'aimantation dans l'épaisseur de la couche. Les recuits sont commencés sous forte pression (pression atmosphérique). Petit à petit on diminue la pression jusqu'à, premier objectif, supprimer la magnétisme du film à 300 K, puis on remonte progressivement la pression jusqu'à, deuxième objectif, rendre le film de nouveau magnétique et finalement jusqu'à une pression d'air atmosphérique pour, troisième objectif, rendre entièrement au film son magnétisme de départ. Le magnétisme du film optimisé (avant recuit) sera comparé à son magnétisme après le cycle de recuits.

Les films étudiés

Deux films d'épaisseurs différentes ont subi le cycle de recuits et mesures de PNR, les films (b) et (c), et ont ensuite été caractérisés par diffraction X, réflectivité X et VSM. Un troisième film, (a), est aussi considéré. Le film (a) servant d'échantillon témoin optimisé a été caractérisé par réflectivité X, VSM et diffraction X.

Sensibilité de la PNR à la non-stoechiométrie en oxygène de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Du fait que l'on peut modifier la stoechiométrie en oxygène, on peut à la fois modifier la longueur de diffusion et la densité du film. Si on suppose que l'oxygène peut au plus être modifié de $\approx 5\%$ ($|\delta| < 0.15$) (un peu plus que ce qui est possible dans le cas du massif), la longueur de diffusion neutronique peut-être modifiée de ≈ 0.9 fm. On trouve une longueur de diffusion de $21.54 + 5.8.\delta$ fm pour $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3+\delta}$.

Sensibilité de la PNR à une migration ionique différentielle dans un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

On fait ici l'hypothèse qu'il peut aussi y avoir une migration différentielle des ions La^{3+} et Sr^{2+} dans l'épaisseur de la couche permettant de minimiser ou relaxer continûment la contrainte épitaxiale.

Ce type de diffusion peut exister lors de la croissance sous contrainte d'alliages possédant des atomes de tailles différentes en fonction de la vitesse de croissance (Spencer *et al.*, 2000). Dans $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, il est très difficile d'avoir un échange entre les atomes du site A et B pérovskite donc il n'y a pas de problème possible de migration différentielle sur

le site B car le *Mn* occupe seul ce site mais il existe potentiellement un problème pour le *La* et le *Sr* qui ont des rayons ioniques différents, le rapport *La/Sr* pourrait évoluer en fonction de l'épaisseur. On peut supposer un échange symétrique d'un cation Sr^{2+} par La^{3+} . Si le rapport *La/Sr* évolue de cette façon dans l'épaisseur alors la formule chimique s'écrit $La_{0.7+\varepsilon}Sr_{0.3-\varepsilon}MnO_{3+\delta}$ et elle dépend de la profondeur dans la couche de manganite. Pour cette composition la longueur de diffusion est alors $b_{La_{0.7+\varepsilon}Sr_{0.3-\varepsilon}MnO_{3+\delta}} = 21.54 + 5.8.\delta + 1.24.\varepsilon$. Une mesure de PNR est donc plus sensible à une variation de l'oxygène qu'à un gradient du rapport *La/Sr* dans le film.

Sensibilité de la PNR à une variation de densité

La densité peut aussi être modifiée si le volume du manganite est modifié lorsque la densité de lacunes d'oxygène devient importante. Par exemple pour un matériau cubique de paramètres de maille pérovskite cubique 3.86 Å, 3.87 Å et 3.88 Å, les densités sont respectivement 1.738, 1.725 et 1.712 $10^{28} \text{ atomes}/m^3$.

Tableau 4.1 – Paramètres des atomes et matériaux utilisés pour la simulation des réflectivités. Pour la PNR, les valeurs sont données pour la longueur d'onde des neutrons de 0.43 nm et pour la réflectivité X (RefX) pour la longueur d'onde des rayons X utilisés (1.54 Å).

atome considéré	densité ($10^{28}m^{-3}$)	longueur de diffusion (<i>fm</i>) des neutrons pour $\lambda = 0.43 \text{ nm}$	longueur de diffusion (<i>fm</i>) des rayons X pour $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$
Sr	–	7	$37.64 + 1.84i$
Ti	–	–3.44	$22.24 + 1.86i$
O	–	5.8	$8.05 + 0.034i$
La	–	8.24	$55.68 + 9.77i$
Mn	–	–3.73	$24.46 + 2.83i$
STO	1.68	21	$84.04 + 3.81i$
LSMO	1.72	21.54	$98.88 + 10.32i$

4.3.3 Caractérisations

Pour que les mesures de neutrons puissent être précises, il est nécessaire d'avoir une épaisseur uniforme des films sur toute la surface des échantillons. Pour compléter les mesures de PNR, les films ont aussi été caractérisés par réflectivité X (non polarisée). La réflectivité X est complémentaire de la PNR car elle possède une sensibilité aux atomes qui est différente de la PNR, elle n'inclue pas le magnétisme et est moins sensible à l'oxygène. Les films ont aussi été caractérisés magnétiquement par VSM pour connaître les propriétés magnétiques en fonction de la température. Ils ont aussi été caractérisés par diffraction X pour déterminer notamment l'état de contrainte des films. Les paramètres de départ utilisés pour la réflectivité X sont aussi donnés dans le tableau 4.1.

Réflectivité X

Pour la réflectivité X, l'absorption des rayons X est un facteur important pour la simulation de mesures. Dans une mesure de réflectivité X on peut donc *a priori* distinguer la densité (réelle) de la longueur de diffusion qui contient un terme d'absorption (imaginaire). Ceci est vrai seulement pour des films comportant des atomes ayant un terme d'absorption suffisant. Si le film contient des atomes ayant une faible absorption (exemple : oxygène), il est possible alors de modifier seulement la partie réelle de l'absorption si on modifie la stoechiométrie en oxygène. Dans ce cas on ne peut pas totalement séparer densité et longueur de diffusion. La réflectivité X permet par ailleurs d'obtenir une information sur l'uniformité de l'épaisseur des couches. Comme dit précédemment, elle est complémentaire de la PNR car moins sensible à une variation de stoechiométrie en oxygène et plus sensible aux atomes lourds.

Sensibilité de la réflectivité X à la non-stoechiométrie en oxygène de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ et à une migration ionique différentielle (La/Sr) dans un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Comme cela a été fait pour les neutrons, on peut donner les longueurs de diffusion complexe des rayons X pour le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ stoechiométrique et pour un $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ non-stoechiométrique du type $La_{0.7+\epsilon}Sr_{0.3-\epsilon}MnO_{3+\delta}$. On utilise une notation complexe pour les longueurs de diffusion où la partie imaginaire désigne l'absorption. On a $f_{SrTiO_3} = 84.04 + 3.81i$ et $f_{La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3} = 98.88 + 10.32i$ et pour $La_{0.7+\epsilon}Sr_{0.3-\epsilon}MnO_{3+\delta}$

$$f_{La_{0.7+\epsilon}Sr_{0.3-\epsilon}MnO_{3+\delta}} = f_{La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3} + \epsilon(18 + 7.92i) + \delta(8.05 + 0.034i).$$

Pour la PNR les modifications relatives de longueur de diffusion sont de $27\delta\%$ et $5\epsilon\%$ alors que pour la réflectivité X elles sont de $(8 + 0.3i)\delta\%$ et $(18 + 77i)\epsilon\%$. La PNR est donc plus sensible que la réflectivité X à la variation d'oxygène qu'à une variation du rapport La/Sr dans l'épaisseur de la couche.

Les mesures de réflectivité X non polarisées ont aussi été simulées avec le programme SimulReflec.

Résultats de réflectivité X

Sur la figure 4.5 est représenté la réflectivité X du film (a) déposé dans les conditions optimales. Supposer une seule couche de manganite homogène ne permet pas d'ajuster toutes les oscillations de la réflectivité X mesurée. Ceci justifie que l'ajustement de la courbe a été fait comme pour les neutrons en supposant que les deux interfaces peuvent avoir des propriétés différentes du centre du film (cf figure 4.4 page 116). Le tableau 4.2 donne les paramètres obtenus par la simulation.

On trouve que le film a une épaisseur totale de 37.9 nm avec une rugosité de 2.6 nm . Pour le meilleur ajustement, on trouve que le film a les propriétés attendues pour

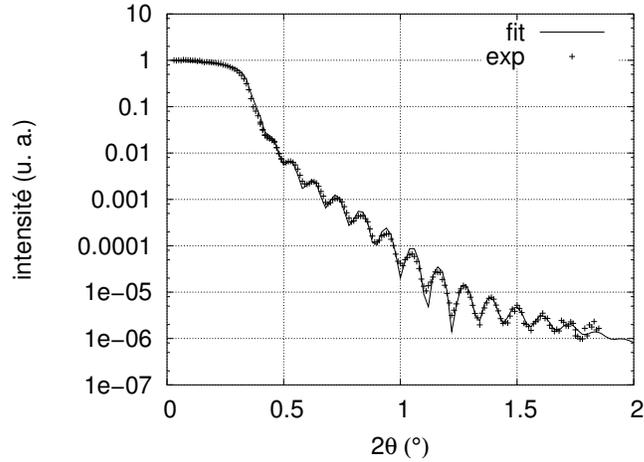


Figure 4.5 – Réflectivité X du film (a) de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ optimisé d'épaisseur 38 nm.

Tableau 4.2 – Paramètres obtenus en simulant la courbe expérimentale de réflectivité X spéculaire du film (a) après dépôt (figure 4.5).

couches	épaisseur (nm)	densité ($10^{28} m^{-3}$)	longueur de diffusion (fm)	rugosité (nm)
STO		1.68	$84 + 3.8i$	0.16
LSMO 1	0.69	1.67	$98.9 + 10.32i$	0.17
LSMO 2	32.24	1.72	$98.9 + 10.32i$	1.1
LSMO 3	5.02	1.52	$98.9 + 10.32i$	1.2

$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ dans l'intérieur du film. On voit aussi que les longueurs de diffusion imaginaire sont celles des matériaux de départ donc il n'y a pas de gradient du rapport La/Sr dans l'épaisseur de la couche.

L'interface du côté du $SrTiO_3$ n'est pas significativement modifiée par rapport au centre du film. On trouve que le film est perturbé sur 0.7 nm. Les deux limites opposées d'interprétation sont que soit la densité est inférieure au massif de 3 % soit qu'il y a une sous-stœchiométrie en oxygène de $\delta \approx -0.35$ avec la densité correcte de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. La couche supérieure (côté air) est perturbée sur 5 nm avec soit une densité 10 % en-dessous du massif soit une sous-stœchiométrie en oxygène de $\delta \approx -1.4$ avec une densité de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (la deuxième possibilité ne modifierait que de 0.4 % l'absorption de la sous-couche). La réflectivité X ne permet pas de distinguer à elle seule les deux possibilités. Il est cependant irréaliste de pouvoir maintenir la structure en enlevant un oxygène sur deux (sur le massif la limite inférieure de décomposition se situe vers $\delta \approx -0.12$). C'est donc la diminution de la densité qui domine, elle peut être due à la rugosité.

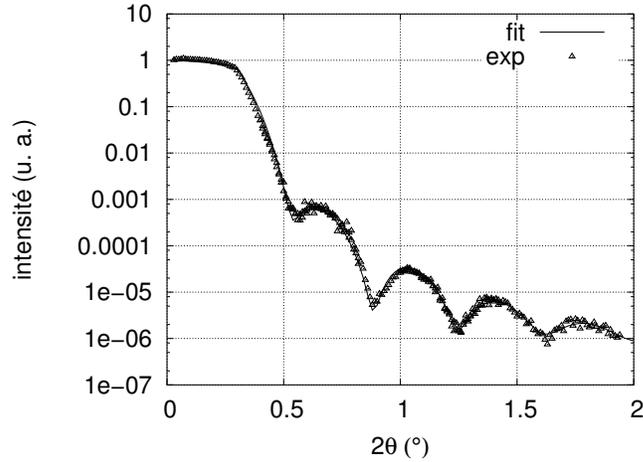


Figure 4.6 – Réflectivité X du film (b) de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3(001)$ d'épaisseur 12 nm après avoir retiré puis réintroduit l'oxygène.

Sur la figure 4.6 on montre la réflectivité X du film (b) après un cycle de recuits où il s'est vu retiré une partie de son oxygène puis il a ensuite récupéré tout ou partie de cet oxygène. Le tableau 4.3 donne les paramètres obtenus par la simulation.

Encore une fois un ajustement avec une seule couche ne donne pas un ajustement satisfaisant de la courbe simulée avec la mesure. On a donc supposé trois sous-couches de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Le film (a) a une épaisseur totale de 12 nm et une rugosité totale de 3.6 nm. La partie centrale possède les paramètres du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif. Encore une fois le film est assez peu modifié du côté du $SrTiO_3$. On trouve seulement une modification correspondant à une diminution de 3 % de la densité ou une non-stœchiométrie de l'oxygène avec $\delta \approx -0.21$ sur 2 nm d'épaisseur. Du côté de l'air, la couche est plus fortement modifiée sur seulement 0.8 nm avec une densité diminuée de 12 % par rapport au $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ou une non-stœchiométrie de l'oxygène avec $\delta \approx -1.35$. La situation est similaire avec le film (a).

On déduit donc que du côté de l'air l'écart aux paramètres de départ est due majoritairement à une faible densité.

Le film (c) est plus perturbé que le film (b) au niveau de l'interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ /air. Le tableau 4.4 donne les paramètres obtenus par la simulation. Du côté de cette interface, on trouve que sur une épaisseur de ≈ 8 nm la densité est diminuée de 30 à 40 % (encore une fois il peut y avoir aussi une variation de stœchiométrie d'oxygène). L'épaisseur sur laquelle le matériau est perturbé est proche de la rugosité totale de la couche 6 nm. Il est possible que la forte rugosité soit la source principale de la faible densité de la couche supérieure. Par contre du côté de l'interface avec le substrat, le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ semble ne pas être perturbé par rapport au reste du film qui possède la même densité que le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif.

Tableau 4.3 – Paramètres obtenus en simulant les courbes expérimentales de réflectivité X spéculaire du film (b) après le cycle de recuits (figure 4.6).

couches	épaisseur (<i>nm</i>)	densité ($10^{28} m^{-3}$)	longueur de diffusion (<i>fm</i>)	rugosité (<i>nm</i>)
STO		1.69	$84.05 + 3.81i$	0.27
LSMO 1	2.06	1.69	$98.9 + 10.32i$	0
LSMO 2	9.12	1.73	$98.9 + 10.32i$	0.74
LSMO 3	0.78	1.53	$98.9 + 10.32i$	2.61

Tableau 4.4 – Paramètres obtenus en simulant les courbes expérimentales de réflectivité X spéculaire du film (c) après cycle de recuits.

couches	épaisseur (<i>nm</i>)	densité ($10^{28} m^{-3}$)	longueur de diffusion (<i>fm</i>)	rugosité (<i>nm</i>)
STO		1.68	$84.05 + 3.81i$	0.1
LSMO 1	1.5	1.73	$98.9 + 10.32i$	0.2
LSMO 2	36.91	1.72	$98.9 + 10.32i$	2.29
LSMO 3	8.28	1.09	$98.9 + 10.32i$	3.75

Bilan de la Réflectivité X

Le résultat essentiel est que la partie centrale des films semble avoir exactement les propriétés attendues pour un $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ stœchiométrique (oxygène inclus). L'interface avec le $SrTiO_3$ est perturbé sur $\approx 1 - 2$ mailles pérovskites Cette perturbation peut s'expliquer soit par une sous-stœchiométrie en oxygène forte (correspondant à une sous-stœchiométrie environ deux fois plus importante que la limite de décomposition dans le massif) soit par une densité plus faible.

Les paramètres des trois films obtenus par la simulation des courbes de réflectivité X sont résumés dans le tableau 4.5.

Les simulations de réflectivité X permettent de mettre en évidence que les échantillons ont une épaisseur moyenne homogène sur toute la surface de l'échantillon car les oscillations

Tableau 4.5 – Récapitulatifs des paramètres déterminés par la simulation des expérience de réflectivité X sur les films a, b et c.

film	épaisseur (<i>nm</i>)	rugosité (<i>nm</i>)
a	37.9	2.5
b	12	3.6
c	46.7	6

sont observées sur toute la plage d'angles mesurés. On voit qu'un des effets des recuits est l'augmentation de la rugosité des films (différence de rugosité film (a)/film (b)).

On voit donc dans les trois cas que les interfaces sont modifiées par rapport au centre du film qui a les paramètres du massif. Les modifications au niveau de l'interface qui se trouve du côté du $SrTiO_3$ ne sont pas très significatives en réflectivité X. Les modifications au niveau de l'interface qui se trouve du côté de l'air sont beaucoup plus importantes.

Les deux interfaces sont donc très différentes. On peut donc déjà penser ici que l'étude de l'interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ /air ne permet vraisemblablement pas de conclure quoi que ce soit de l'interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / $SrTiO_3$. Chaque interface doit donc être étudiée séparément (le problème est identique pour des jonctions tunnel, ce qui compte c'est le couple électrode/barrière).

La diminution de la densité pourrait être associée à une déficience en oxygène près de l'interface.

Apport d'information de la mesure de rugosité par AFM

Les films optimisés ont une rugosité en AFM proche de celle des substrats de $SrTiO_3$ ($r_{rms}=0.7$ nm). Les rugosités des films (b) et (c) après série de recuits ont aussi été déterminées par des mesures de topographie par AFM. On trouve que la rugosité rms devient 1.5 nm après recuits pour le film (b). Le film (c) avait une rugosité rms de 6.7 nm après recuits. Les rugosités déterminées en AFM et en neutrons ne sont pas les mêmes puisque la résolution latérale de l'AFM est proche de la résolution atomique, alors que les neutrons voient un potentiel moyenné à l'échelle de ≈ 100 nm .

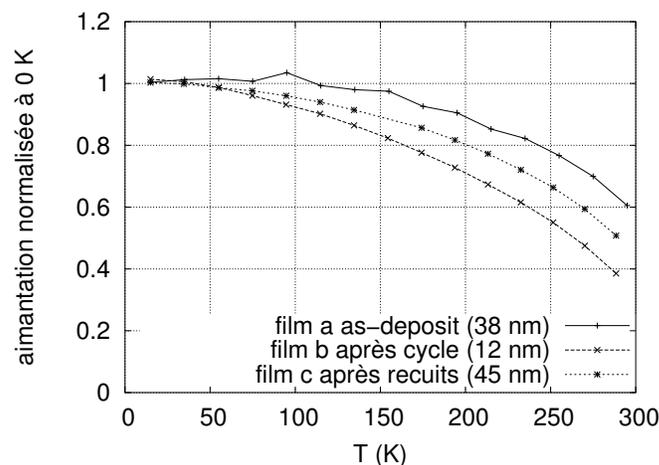


Figure 4.7 – Dépendance thermique de l'aimantation à saturation des films (a), b et c.

Aimantation des films

Sur la figure 4.7 on montre l'évolution thermique de l'aimantation spontanée du film (a) (après dépôt) et des films (b) et (c) (après cycle de recuits). Les trois films possèdent une T_c au-dessus de la température ambiante. On peut donc considérer que les films sont restés assez proches d'un $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ optimal. Les films b et c possèdent tout de même une T_c réduite par rapport au film optimal. Comme ils ont finalement été recuits sous une pression d'oxygène (sous air) proche de celle appliquée à la fin du dépôt pendant le refroidissement (0.5 bar d' O_2), les films doivent avoir un oxygène proche, une cause possible serait l'augmentation importante de la densité de défauts ou une détérioration de la cristallinité ou une ségrégation ou un retard cinétique, la durée du recuit étant de 15 minutes.

Contraintes des films

Sur la figure 4.8 on montre les spectres de diffraction des pics (004) pérovskite cubique du substrat $SrTiO_3$ et des films (a) (après dépôt) et (c) (après cycle de recuit).

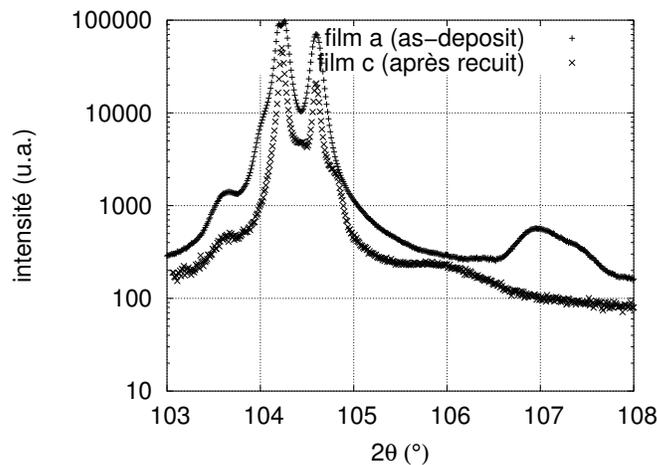


Figure 4.8 – Spectre de diffraction X des pics (004) du $SrTiO_3$ et des films (a) et (c) respectivement après dépôt et après cycle de recuit.

Les films (a) et (c) ayant une épaisseur similaire, on peut les comparer directement. Le film (a) est uniformément contraint et possède un paramètre de maille pérovskite $c = 3.836 \text{ \AA}$ (voir partie 2.2.3 page 34). Le film (c) a un paramètre de maille pérovskite $c = 3.86 \text{ \AA}$. Le film est donc quasi relaxé, il possède presque le paramètre de maille relaxé qui vaut 3.872 \AA (voir section 2.2.5 page 34). On voit aussi que l'intensité intégrée du pic du film est nettement inférieure à celle du film optimisé, la cohérence cristalline a pu diminuer par rapport au film optimisé. Le spectre du film (b) après recuit n'est pas montré car son pic de diffraction étant plus large du fait de son épaisseur moins importante, il est presque impossible de résoudre le pic (004) du film dans la queue du signal du substrat. Il est probable qu'il possède des contraintes non-uniformes à cause d'une relaxation partielle.

Avant recuit le film (b) possède un paramètre de maille contraint proche de celui du film (a).

4.3.4 Mesures de PNR

Dans la quasi-majorité des mesures de PNR effectuées sur les films (b) et (c), le meilleur fit obtenu en supposant une aimantation uniforme ne permet pas de rendre compte des mesures. Il a donc été supposé que les films ont une aimantation hétérogène. Pour tenir compte de cette hétérogénéité, il a été supposé que le film était composé de trois sous-couches comme montré plus haut sur la figure 4.4 (page 116). Les deux films ont été préparés à des épaisseurs différentes. Les films ont été mesurés dans leur état optimal et après chaque recuit.

Mesure de PNR sur le film le plus mince (film (b))

Sur la figure 4.9, on voit la mesure de PNR du film b avant recuit ainsi que les courbes simulées. Le tableau 4.6 montre les paramètres extraits de la simulation.

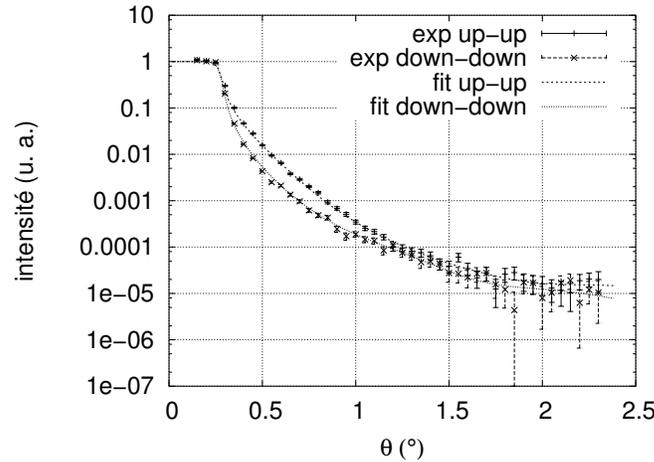


Figure 4.9 – Courbes expérimentales (exp) et simulées (fit) de PNR spéculaire du film b après dépôt. Les courbes de mesures sont représentées par les points et les courbes en traits continus sont les simulations.

La simulation fait tendre irrémédiablement la partie centrale vers une densité forte 15 – 20 % au-dessus de la valeur du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO 2(a)) ou vers une forte longueur de diffusion (LSMO 2(b)) (En fait les deux ajustements sont non discernables par une expérience de réflectométrie de neutrons polarisés car elles correspondent exactement au même potentiel d'interaction par conservation du produit de la densité par la longueur de diffusion $\rho \cdot b$). Elle fait aussi tendre la partie du film du côté de l'interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ /air vers une très faible densité ce qui est possible du fait de la rugosité de cette couche. La densité centrale implique un paramètre de maille pérovskite cubique au plus de 3.64 Å ce qui n'est pas raisonnable. Il n'est pas possible de choisir des paramètres physiques de

Tableau 4.6 – Paramètres obtenus en simulant les courbes expérimentales de PNR spéculaire du film b après dépôt (figure 4.9).

couches	épaisseur (<i>nm</i>)	densité ($10^{28} m^{-3}$)	longueur de diffusion (<i>fm</i>)	aimantation (μ_B/maille)	rugosité (<i>nm</i>)
STO		1.68	21	0	0.01
LSMO 1	3.8	1.71	21.54	0.58	0
LSMO 2(a)	7.5	2.07	21.54	1.14	0
LSMO 2(b)	7.5	1.72	25.92	1.14	0
LSMO 3	6.2	0.6	21.54	1.64	2.1

départ plausibles faisant converger le fit vers une valeur qui correspond à des paramètres physiquement raisonnables dans l’hypothèse des trois sous-couches de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Le profil d’aimantation correspond à une aimantation forte du côté de l’interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ /air et l’aimantation diminue vers l’intérieur du film. L’épaisseur totale est nettement différente de celle déduite de réflectivité X $17.5 nm$ au lieu de $12.6 nm$. Du fait du plus fort contraste entre le film et le substrat pour les mesures de réflectivité X que pour la PNR, la détermination de l’épaisseur par réflectivité X est fiable. Comme les oscillations sont présentes à cause du magnétisme du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (voir le cas suivant sans magnétisme pour un cas sans oscillations), on peut donc considérer dans ce cas qu’il faille considérer un profil d’aimantation plus complexe que simplement trois couches.

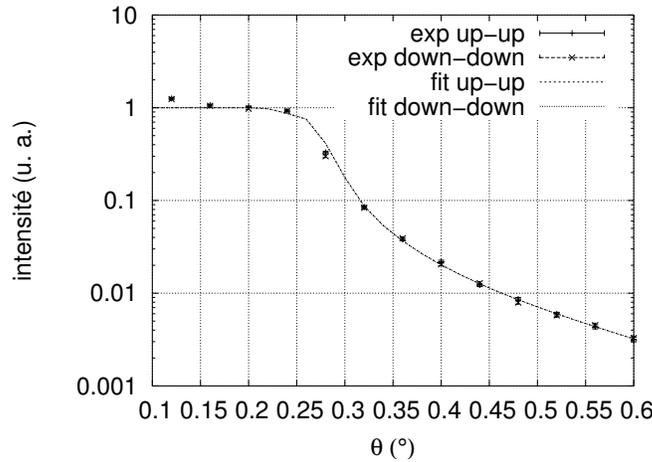


Figure 4.10 – Courbes expérimentales et ajustée par simulation de PNR spéculaire du film b après recuit sous $4.5 \cdot 10^{-2} Pa$ d’air.

Sur la figure 4.10, on voit la mesure de PNR du film b après recuit sous $4.5 \cdot 10^{-2} Pa$. On voit qu’il n’y a pas de différence d’intensité entre les canaux up-up et down-down. Cela signifie que le film n’est plus magnétique à $300 K$. Comme attendu dans le cas d’un

film dont la densité et la longueur de diffusion diffèrent peu du substrat, on observe pas de fortes oscillations comme si on effectuait la mesure d'un milieu semi-infini homogène. Le premier objectif est rempli. Le magnétisme dans le film a été supprimé. Le deuxième objectif est de réoxygéner le film pour le rendre magnétique de nouveau.

Lors du recuit suivant sous $5 \cdot 10^{-1} Pa$, le magnétisme est déjà partiellement retrouvé avec une aimantation correspondant à $\approx 0.7\mu_B/maille$. Il y a donc une pression critique entre $5 \cdot 10^{-1} Pa$ et $4.5 \cdot 10^{-2} Pa$ en-dessous de laquelle l'aimantation est nulle à température ambiante. Cela signifie que l'oxygène est devenu suffisamment sous-stœchiométrique pour avoir une T_c en-dessous de $300 K$. La perte de la stœchiométrie dans le film a lieu pour des pressions 8 ordres de grandeur plus forte que dans les céramiques ($10^{-10} Pa$).

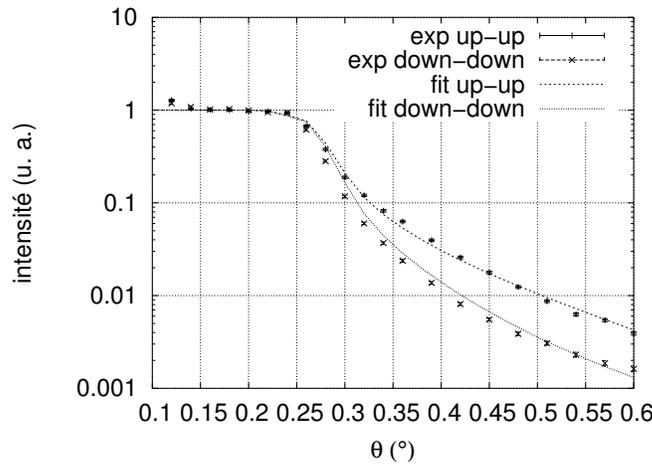


Figure 4.11 – Courbes expérimentales et ajustées par simulation de PNR spéculaire du film b après recuit sous $10^5 Pa$ d'air.

Sur la figure 4.11, on voit la mesure de PNR après le dernier recuit à $10^5 Pa$. Le tableau 4.7 récapitule les paramètres obtenus. On trouve un profil d'aimantation avec des interfaces magnétiques faibles et une partie centrale plus magnétique. Du fait que le profil d'aimantation du film avant recuit n'a pas pu être déterminé avec fiabilité, on ne peut pas comparer directement les profils avant et après recuit.

Comparaison avec les mesures de VSM

On peut par contre comparer le profil d'aimantation obtenu par PNR avec l'aimantation totale déduite des mesures de VSM (voir figure 4.7 page 123). La mesure de VSM donne $M(300 K) = 0.3M(10 K)$. Si on suppose que le film a une aimantation proche de $3.7 \mu_B/maille$ à $0 K$, seule possibilité pour un film de manganite ayant une T_c au-dessus de la température ambiante d'après le diagramme de phase des manganites (voir figure 1.5), on en déduit un moment de $1.1 \mu_B/maille$ ce qui est compatible avec l'aimantation moyenne déduite de la simulation de la mesure de PNR de $0.8 \mu_B/maille$.

Tableau 4.7 – Paramètres obtenus en simulant les courbes expérimentales de PNR spéculaire du film b après recuit sous $10^5 Pa$ d'air (figure 4.11).

couches	épaisseur (<i>nm</i>)	densité ($10^{28} m^{-3}$)	longueur de diffusion (<i>fm</i>)	aimantation ($\mu_B/maille$)	rugosité (<i>nm</i>)
STO		1.68	21	0	0.01
LSMO 1	5	1.7	21.54	0.39	0
LSMO 2	8.4	1.69	21.54	1.08	0
LSMO 3	1.9	1.18	21.54	0.73	1.76

Mesure de PNR sur le film le plus épais (film (c))

Sur la figure 4.12, on voit la mesure de PNR du film c avant recuit. On voit ici que la courbe simulée reproduit relativement bien la courbe expérimentale.

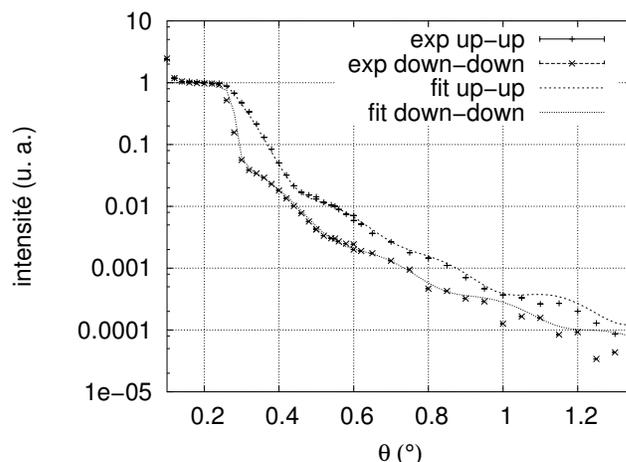


Figure 4.12 – Courbes expérimentales et ajustée par simulation de PNR spéculaire du film (c) optimisé.

Les paramètres obtenus sont aussi tout à fait acceptables physiquement. On trouve cependant un désaccord important sur l'épaisseur totale entre la PNR et la réflectivité X. On trouve ici $38.3 nm$ contrairement à $46.7 nm$ pour la réflectivité X. Il faut noter que le programme de simulation ne permet pas de garder l'épaisseur totale constante ou de simuler la réflectivité X en même temps que la PNR. De toute façon, la PNR ne peut pas simuler la courbe expérimentale de PNR montrée sur la figure 4.12 avec la même épaisseur que les rayons X car avec cette épaisseur les oscillations de la courbe simulée seraient trop rapides.

Le profil d'aimantation (tableau 4.8) montre une aimantation plus forte du côté de l'interface avec l'air. L'aimantation est plus faible au centre du film et l'interface avec le

Tableau 4.8 – Paramètres obtenus en simulant les courbes expérimentales de PNR spéculaire du film c après dépôt (figure 4.12).

couches	épaisseur (<i>nm</i>)	densité ($10^{28} m^{-3}$)	longueur de diffusion (<i>fm</i>)	aimantation ($\mu_B/maille$)	rugosité (<i>nm</i>)
STO		1.67	21	0	0
LSMO 1	9.4	1.72	21.2	0.9	0
LSMO 2	16.8	1.72	22.1	1.3	0
LSMO 3	12.1	1.72	22.9	1.6	0.5

$SrTiO_3$ est la sous-couche ayant le magnétisme le plus faible. On note que l'échelle des épaisseurs pour lesquelles le magnétisme est modifié n'est pas celle du paramètre de maille mais plutôt la dizaine de paramètre de maille.

D'après les longueurs de diffusion, on trouve une sous-stoechiométrie en oxygène pour la sous-couche du côté de l'interface avec $SrTiO_3$ telle que $\delta = -0.06$. Les autres couches auraient une sur-stoechiométrie en oxygène tel que $\delta = 0.1$ pour la partie centrale et $\delta = 0.23$ pour la sous-couche du côté de l'interface avec l'air. Le film se distingue du massif car il semble qu'il puisse y avoir un oxygène sur-stoechiométrique.

Comme pour le film b, le film c n'est plus magnétique à température ambiante en dessous d'une pression critique $2 \cdot 10^{-3} Pa$. Sur la figure 4.13, on voit le profil du film (c) lorsqu'il est non magnétique. Comme dit précédemment, dans le cas ou un film déposé sur substrat a une longueur de diffusion similaire à celle du substrat, on n'observe pas d'oscillations du signal de PNR.

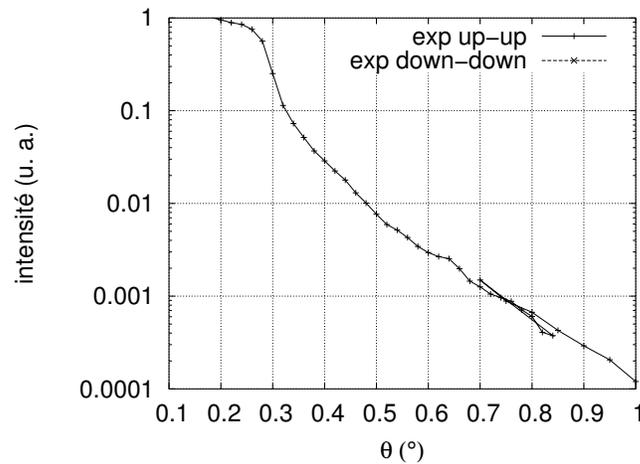


Figure 4.13 – Courbes expérimentales de PNR spéculaire du film c lorsqu'il est non-magnétique.

Après recuit à $5 \cdot 10^{-2} Pa$ l'aimantation est toujours nulle à température ambiante. Comme pour le film b, l'aimantation réapparaît significativement après le recuit à $5 \cdot 10^{-1} Pa$. La courbe expérimentale est mal simulée à cette pression mais la très nette différence de signal entre le canal up-up et le canal down-down indique la présence d'une aimantation non-négligeable. Pour les pressions intermédiaires les courbes sont mal simulées possiblement à cause du fait que le profil d'aimantation est complexe.

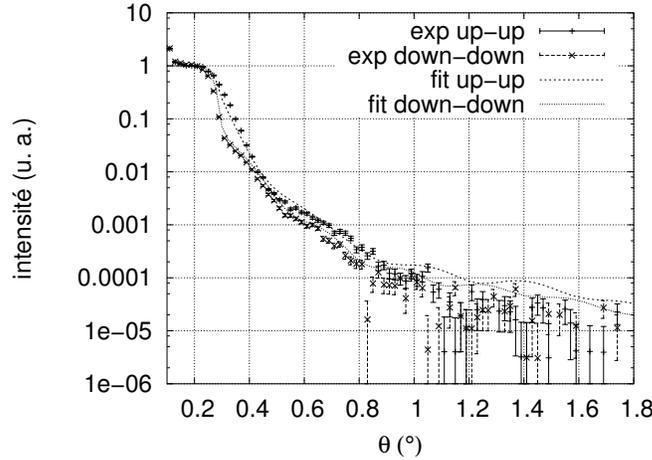


Figure 4.14 – Courbes expérimentales et ajustées par simulation de PNR spéculaire du film c après le dernier recuit sous $10^5 Pa$ d'air.

Sur la figure 4.14, on voit la mesure de PNR du film après le dernier recuit sous $10^5 Pa$. Les paramètres du fit (tableau 4.9) sont assez différents de ceux du film avant recuit. L'épaisseur a augmenté de $0.9 nm$ mais la densité étant plus faible après recuit sur la couche en contact avec l'air, la quantité de matière déduite est presque conservée. La rugosité n'a pas été visiblement modifiée par les recuits pour ce film d'après la PNR. L'aimantation dans le film est plus faible que celle du film avant recuit quelque soit la sous-couche considérée. On trouve aussi une aimantation plus faible du côté de l'interface avec le $SrTiO_3$ associée à une sous-stœchiométrie en oxygène ($\delta = -0.27$) pour une densité identique à celle déterminée par la réflectivité X. La partie centrale et la sous-couche en contact avec l'interface $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ /air sont aussi sous-stœchiométriques en oxygène mais moins que l'interface avec le $SrTiO_3$; dans cette couche on trouve que $\delta = -0.07$ si on suppose par contre que les densités de départ sont conservées (on utilise le fait que les paramètres ρ et b_i interviennent seulement via leur produit ρb_i dans le potentiel d'interaction). Pour la couche centrale les paramètres (densité et longueur de diffusion) sont en accord avec ceux obtenus par la réflectivité X. Ce n'est pas le cas pour la couche en contact avec l'air qui est moins dense d'après la réflectivité X. Si on diminue la densité de cette couche la stœchiométrie en oxygène peut alors être sur-stœchiométrique.

4.4 Conclusions

Tableau 4.9 – Paramètres obtenus en simulant les courbes expérimentales de PNR spéculaire du film après le dernier recuit sous $10^5 Pa$ d'air (figure 4.14).

couches	épaisseur (<i>nm</i>)	densité ($10^{28} m^{-3}$)	longueur de diffusion (<i>fm</i>)	aimantation ($\mu_B/maille$)	rugosité (<i>nm</i>)
STO		1.68	21	0	0
LSMO 1	8.8	1.73	20	0.4	0
LSMO 2	23.4	1.72	21	0.7	0
LSMO 3	7.4	1.4	21	0.7	0.5

Bilan PNR

Les profils d'aimantation et d'oxygène déterminés par la PNR sont, en général, hétérogènes. On trouve deux interfaces perturbées par rapport au centre du film. L'interface avec le $SrTiO_3$ est en général plus perturbée que celle avec l'air, c'est-à-dire qu'elle a le magnétisme le plus faible des deux interfaces.

L'interface avec l'air est parfois moins dense que le reste du film, à cause probablement d'une rugosité moyennée.

L'échelle d'épaisseur sur laquelle prend place la perturbation pour chaque interface est la dizaine de mailles pérovskites.

Le magnétisme a pu être supprimé à $300 K$ puis partiellement retrouvé par le recuit sous une pression d'air de $10^5 Pa$. La pression pour laquelle disparaît et réapparaît le magnétisme est entre $5 \cdot 10^{-2} Pa$ et $5 \cdot 10^{-1} Pa$. Un recuit à $1 bar$ de 15 minutes n'est pas suffisant pour retrouver les propriétés magnétiques d'avant traitement.

Pour certaines mesures de PNR, il n'a pas été possible de simuler les courbes expérimentales. C'est le cas surtout pour les films les moins magnétiques. Cela indique la présence de profil d'aimantation complexe.

4.4 Conclusions

La réflectivité X a mis en évidence qu'il n'y avait pas de variation de la stoechiométrie des cations La, Sr et Mn en fonction de l'épaisseur pour le film optimisé et pour les films ayant subi une longue série de recuits à $1023 K$. La réflectivité X montre que le seul atome qui peut être hors stoechiométrie est l'oxygène.

La PNR permet d'être sensible à la stoechiométrie en oxygène et au magnétisme des films, informations auxquelles la réflectivité X (non polarisée) ne peut accéder.

La PNR a permis de mettre en évidence des informations qualitatives sur l'oxygène et le magnétisme des films. Alors que la réflectivité X montre des films homogènes de rugosité négligeable, la PNR montre que l'oxygène et l'aimantation sont hétérogènes dans l'épaisseur des couches. La PNR met en évidence que l'oxygène et l'aimantation sont corrélées de sorte que l'aimantation est plus forte lorsqu'il y a plus d'oxygène dans une zone du film. On met en évidence deux interfaces différentes. Celle avec le $SrTiO_3$ qui semble être plutôt moins magnétique que la surface libre.

L'épaisseur sur laquelle le magnétisme est modifié est de l'ordre de la dizaine de paramètres de maille.

Les recuits sous pression d' O_2 variable montrent que la pression critique d'air pour laquelle le magnétisme à 300 K est supprimé puis réintroduit se trouve entre $5 \cdot 10^{-2}$ Pa et $5 \cdot 10^{-1}$ Pa dans les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3[001]$.

Cette pression ne correspond pas du tout à la pression d'équilibre pour laquelle l'oxygène devient sous-stœchiométrique dans le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ massif pour une température similaire ($\approx 10^{-10}$ Pa).

Vu la différence de comportement entre les deux interfaces, le rôle du $SrTiO_3$ est important. La cinétique de diffusion n'étant pas connue, on ne peut pas certifier que l'équilibre thermodynamique est atteint après chaque recuit de 15 minutes.

La stœchiométrie d'équilibre $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ n'est pas obligatoirement homogène, le $SrTiO_3$ pourrait agir comme une réserve « infinie » d'oxygène.

Les mesures de PNR ont eu quelques limitations puisque certains profils n'ont pas été simulés de façon satisfaisante, possiblement à cause des profils magnétiques et en stœchiométrie d'oxygène complexes.

Finalement, le magnétisme réduit à la surface du manganite est dû essentiellement à un problème de stœchiométrie en oxygène plus qu'à un simple effet de surface (diminution du nombre de voisins magnétiques pour les atomes de surface). Les recuits ne nous ont pas permis de déterminer si cette non-stœchiométrie est intrinsèque ou pourrait être « guérie » par un traitement adéquat. Le paramètre Oxygène n'est pas négligeable et même sur l'épaisseur d'un film de 10 – 50 nm, l'oxydation n'est pas uniforme.

Conclusions générales

Cette thèse se situe dans le domaine de l'électronique de spin. Elle se propose d'étudier le manganite $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ appartenant à la famille des demi-métaux. L'étude des propriétés de transport aux interfaces du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ dans des structures épitaxiales nécessite l'étude des contraintes épitaxiales et de leurs conséquences sur le magnétisme et le transport, étude qui est parfois et encore aujourd'hui souvent négligée voire ignorée.

Après un chapitre d'introduction, le *deuxième chapitre* aborde la thématique des contraintes épitaxiales et leurs effets sur les propriétés magnétiques du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Après avoir présenté la relaxation des films, je m'attache à travailler avec des films non relaxés ayant une contrainte uniforme (croissance pseudomorphe).

L'étude de la variation de T_c du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en fonction des déformations épitaxiales d'un film uniformément contraint montre que l'effet de la déformation volumique (isotrope) ϵ_α sur la T_c est similaire à celui d'une pression hydrostatique pour le massif. Lorsque le volume diminue, la T_c augmente. L'effet de la déformation quadratique (anisotrope) sur la T_c est trouvé être de plus d'un ordre de grandeur inférieur à celui prédit par Millis *et al.* (1998). Une explication possible est l'absence d'anomalies des constantes élastiques du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ à T_c qui sont à la base du modèle de Millis.

Ensuite un calcul est développé pour prédire l'anisotropie perpendiculaire induite par effet magnétoélastique à partir de mesures de magnétostriction sur monocristaux (donc non-contraints) et des déformations des films sous contrainte épitaxiale homogène. Le modèle décrit le fort champ d'anisotropie induit pour un film en tension ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$) sans paramètre ajustable dans la gamme de température $0 - 300 K$ de manière quantitative. Le calcul prédit aussi une aimantation spontanée perpendiculaire à basse température pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en compression sur $LaAlO_3$ et une réorientation planaire de l'aimantation avant d'atteindre la T_c . Le calcul est toujours valable puisque ces deux prédictions sont confirmées par l'expérience. Il y a cependant un désaccord quantitatif non-négligeable sur la température de réorientation ($265 K$ prédit contre $136 K$ observé). La raison peut être que l'incertitude relative du paramètre qui pilote l'anisotropie totale est plus importante ici que pour le film sous tension. (Pour le film en compression les modifications de l'anisotropie magnétique sont gouvernées par la différence $H_{aniso} - M$ alors que pour le film sous tension c'est la somme $H_{aniso} + M$ qui pilote ces modifications).

La forme des cycles des films à anisotropie \perp montre que l'aimantation n'est pas simplement perpendiculaire à basse température mais est soit inclinée par rapport à la perpendiculaire soit la résultante d'une configuration micromagnétique complexe. Pour interpréter la forme de ces cycles, il faudrait faire de l'imagerie magnétique en particulier à basse

température. L'étude micromagnétique du film sous compression en fonction de la température pourrait aussi s'avérer très intéressante puisqu'elle permettrait de faire varier le facteur de qualité (rapport énergie d'anisotropie/énergie démagnétisante). de manière continue autour de 1.

Nous avons aussi effectué des mesures d'absorption X sur les films contraints. Ces mesures d'absorption X ont montré que pour les films en compression ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $LaAlO_3$) et en tension ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$), la déformation anisotrope induite serait plutôt due à des changements des distances $Mn - O$ qu'à une rotation de l'octaèdre MnO_6 comme dans le cas d'une pression hydrostatique. Une étude de diffraction X complète d'un tel film pourrait permettre de confirmer ce résultat et permettrait d'être plus quantitatif.

Finalement, en utilisant la définition de l'AMR sur un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ dont l'anisotropie planaire est connue, je montre que l'AMR du film diminue lorsque la température se rapproche de T_c contrairement aux résultats publiés dans la littérature qui sont effectués à un champ magnétique $H \neq 0$ et qui trouvent une dépendance étonnante de l'AMR similaire à la CMR. Je calcule comment des mesures « d'AMR » sur des manganites ferromagnétiques réalisées à champ non nul peuvent inclure une composante de CMR en faisant l'hypothèse que la CMR est isotrope. L'application numérique de ce calcul ne permet de rendre compte d'une « AMR » de l'ordre du pour-cent, valeurs d'AMR typiquement trouvées dans la littérature. L'étude suggère qu'il faudrait étudier l'anisotropie de la CMR. Cette étude est difficile et nécessitera une thermalisation très précise lors de ces mesures de transport ainsi qu'un contrôle parfait des alignements (champ//plan).

Le troisième chapitre discute de mesures de transport à travers des interfaces. Le transport dépendant du spin en configuration perpendiculaire au plan (CPP) est étudié dans des super-réseaux $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$. Je montre que le transport est un transport de type tunnel. Je discute la dépendance thermique du magnéto-transport. Je montre que les dépendances thermiques observées peuvent être interprétées comme une diminution de la polarisation en spin qui implique une plus faible polarisation des interfaces $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3-SrTiO_3$.

Les dépendances thermiques du transport et du magnéto-transport observées sont similaires à celle des systèmes granulaires. On observe une localisation à basse température, un maximum local de résistivité à une température de l'ordre de $T_c/2$ et les effets magnétorésistifs disparaissent bien avant la T_c du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Ce résultat suggère que le transport dans les systèmes granulaires se fait aussi par effet tunnel dépendant du spin et ne dépend pas fortement de la nature de la barrière. De plus certaines hypothèses à la base de modèles décrivant le magnéto-transport dans les systèmes granulaires telles que le superparamagnétisme des barrières et le blocage de Coulomb sont à éliminer puisqu'elle ne s'appliquent pas aux mesures de ces jonctions dans des super-réseaux.

Ensuite l'étude de jonctions hybrides, dans des tricouches associant le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ au $Co_{0.88}Fe_{0.12}$ montre la possibilité d'obtenir une magnétorésistance avec une barrière non tunnel. Un modèle tenant en compte de l'anisotropie planaire d'ordre 4 du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ permet de décrire simplement la forme des courbes de magnétorésistance observées. L'observation de cette magnétorésistance à basse température suggère qu'il est possible de mesurer un effet de GMR-CPP avec des électrodes de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. La magnétorésistance

disparaît aussi avant la T_c du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. L'étude de jonctions de type *GMR*-CPP avec une électrode de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ de taille de l'ordre de $1 \times 1 \mu m^2$ devrait être possible et pourrait exhiber des magnéto-résistances importantes. À l'heure actuelle les matériaux « demi-métalliques » comme le $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ n'ont guère été appliqués au problème de la *GMR*.

Les mesures de transport à travers toutes ces interfaces suggèrent que le magnétisme des interfaces est plus faible que celui de l'intérieur du film. Ces résultats suggèrent que l'étude du magnétisme des interfaces du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est un problème sous estimé et important et qu'il doit être étudié précisément.

Le quatrième chapitre discute le problème de la stœchiométrie en oxygène et du magnétisme résolu spatialement dans l'épaisseur d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$. L'analyse des mesures de réflectivité X non-polarisé montre qu'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ est homogène dans l'épaisseur pour tous les atomes, excepté l'oxygène pour lequel la réflectivité X est peu sensible. L'analyse des mesures de réflectométrie de neutrons polarisés montre qu'un film de 40 nm de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ déposé par ablation laser dans les conditions standards est homogène en oxygène dans la partie centrale du film sur la majorité de l'épaisseur. Les deux interfaces du film ont par contre un oxygène perturbé près des surfaces sur une distance de l'ordre de dix fois le paramètre de maille. Comme pour l'oxygène, la partie centrale du film a un magnétisme homogène. Ces observations sont valables pour un film uniformément contraint et pour un même film après avoir relaxation des contraintes.

Sur les deux surfaces du film, le magnétisme du film est perturbé sur la même échelle que l'oxygène, c'est-à-dire environ dix paramètres de maille. Cette perturbation n'est donc probablement pas due à la réduction du nombre de voisins magnétiques (« effet de surface »). Elle n'est pas dû non plus aux contraintes car la perturbation est observée pour le film sous contrainte homogène et après relaxation. Des recuits sous différentes pressions ont été effectués. L'oxygène a été retiré pour une pression partielle d'oxygène ($\approx 10^{-2}$ Pa) de 8 ordres de grandeur supérieurs à celle observée dans le massif. Après différents recuits qui réintroduisent l'oxygène dans le film, le magnétisme n'était pas aussi fort que le film de départ et les contraintes épitaxiales étaient relaxées.

Ces mesures montrent que le problème du magnétisme des interfaces est fortement corrélé à celui de la stœchiométrie en oxygène dans un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ et que la contrainte joue probablement un rôle mineur dans ce problème. Les mesures ne permettent pas d'affirmer qu'il est impossible de garder une stœchiométrie identique dans toute l'épaisseur d'un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ mais suggèrent qu'il doit être difficile de s'acquitter de cette tâche.

Annexe A

Dépot laser pulsé

L'ablation est effectuée dans une chambre conçue dans le cadre de la thèse de Llobet Me-gias (2000). Le montage est montré schématiquement sur la figure A.1.

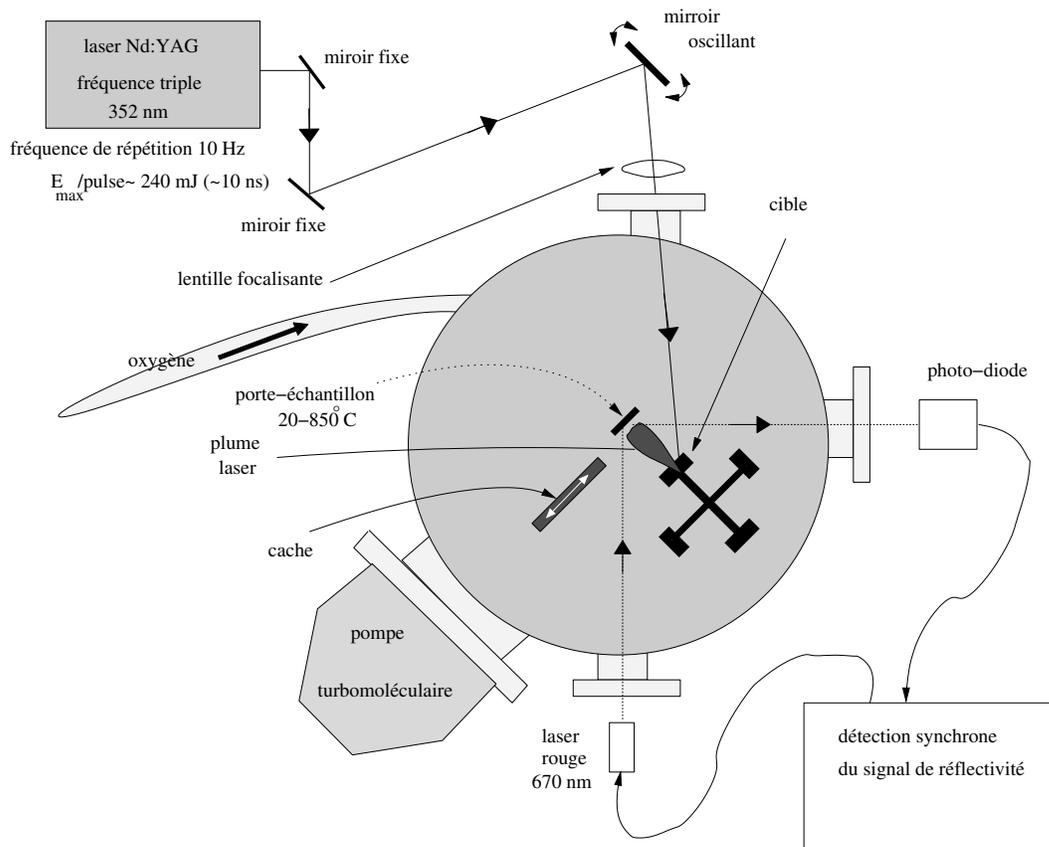


Figure A.1 – Vue schématique du dessus de la chambre « oxyde » du laboratoire Louis Néel.

Le vide base de la chambre est $qq\ 10^{-7}\ mbar$. Un laser *Nd : YAG* pulsé (durée de l'impulsion de $\approx 10\ ns$ d'énergie maximale $\approx 240\ mJ/impulsion$) triplé en fréquence ($352\ nm$)

est utilisé pour l'ablation. Le laser est réglé sur une fréquence de répétition de 10 *Hz*. Le chemin optique du laser contient trois réflexions sur des miroirs multicouches. Les deux premiers miroirs sont fixes¹, le dernier est oscillant² ce qui permet au faisceau de balayer la cible sur une surface \approx égale à celle du substrat permettant une bonne homogénéité latérale en épaisseur sur toute la surface des films.

Porte-échantillon/chauffage

Le porte échantillon contient des barettes chauffantes permettant d'atteindre des températures jusqu'à 1123 *K* sur l'arrière des substrats. La température est mesurée par un thermocouple qui se trouve dans un trou à l'intérieur du porte-échantillon. La température est régulée par un contrôleur permettant de faire des rampes en température à des vitesses de chauffage ou de refroidissement constantes ou de garder une température constante.

Régulation de pression

La pression d'oxygène dans la chambre est aussi contrôlée par un boîtier de régulation. La régulation agit sur une électro-vanne qui règle le flux d'oxygène entrant. Le système permet donc de garder une pression constante d'oxygène dans la chambre en maintenant un flux.

Mesure d'épaisseur pendant dépôt

Un laser rouge est utilisé pour mesurer la réflectivité des couches pendant le dépôt. L'intensité du laser est modulée. Le signal obtenu sur la photodiode est analysé par une détection synchrone logicielle.

La réflectivité obtenue pour un film de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sur $SrTiO_3$ ou $LaAlO_3$, par exemple, montre des oscillations. Le premier maximum est atteint pour ≈ 55 *nm*. Ce dispositif permet une mesure d'épaisseur des films en temps réel.

Conditions de dépôt standard

Les films de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sont en général, déposés à une température de 1023 *K* sous une pression de 40 *Pa* d' O_2 et le laser fonctionnant à 150 *mJ/impulsion* (1.5 *W*).

Après dépôt, les échantillons sont refroidis sous 0.5 *bar* d' O_2 à une vitesse de refroidissement constante de 15°/*min*.

¹le chemin optique est nécessaire car le laser et la chambre se trouvent dans deux pièces différentes

²le miroir oscillant est monté en trois points, un point sert de point fixe autour duquel la rotation est libre, les deux autres points sont fixés sur des petits haut-parleurs, ce qui permet de choisir la direction finale du faisceau laser et l'amplitude d'oscillation.

Bibliographie

- Abramovich, A. I., Michurin, A. V., Gorbenko, O. Yu, & Kaul, A. R. 2001. Giant magnetocaloric effect near the Curie temperature in the $\text{Sm}_{0.6}/\text{Sr}_{0.4}/\text{MnO}_3$ manganite. *Physics of the Solid State*, **43**(4), 715–17.
- Anderson, P. W. 1950. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Physical Review*, **79**, 350.
- Anderson, P. W., & Hasegawa, H. 1955. Consideration on double exchange. *Physical Review*, **100**, 675.
- Ankudinov, A. L., Bouldin, C. E., Rehr, J. J., Sims, J., & Hung, H. 2002. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Physical Review B*, **65**, 104107.
- Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, G., Friederich, A., & Chazelas, J. 1988. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, **61**, 2472.
- Balcells, Ll., Fontcuberta, J., Martínez, B., & Obradors, X. 1998. High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites. *Physical Review B*, **58**.
- Barthélémy, A., Fert, A., Contour, J. P., Bowen, M., Cros, V., De-Teresa, J. M., Hamzic, A., Faini, J. C., George, J. M., Grollier, J., Montaigne, F., Pailloux, F., Petroff, F., & Vouille, C. 2002. Magnetoresistance and spin electronics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **242-245**, 68–76.
- Bathe, R., Adhi, K. P., Patil, S. I., Marest, G., Hannoyer, B., & Ogale, S. B. 2000. Silver ion implantation in epitaxial $\text{La}_{2/3}/\text{Ca}_{1/3}/\text{MnO}_3$ thin films : Large temperature coefficient of resistance for bolometric applications. *Applied Physics Letters*, **76**(15), 2104–6.
- Berndt, L. M., Balbarin, V., & Suzuki, Y. 2000. Magnetic anisotropy and strain states of (001) and (110) colossal magnetoresistance thin films. *Applied Physics Letters*, **77**(18), 2903.
- Bobo, J. F., Johnson, P. R., Kautzky, M., Mancoff, F. B., Tuncel, E., White, R. L., & Clemens, B. M. 1997. Optical spectroscopy investigations of half metallic ferromagnetic Heusler alloy thin films : PtMnSb, NiMnSb, and CuMnSb. *Journal of Applied Physics*, **81**(8), 4164–6.

- Borges, R. P., Guichard, W., Lunney, J. G., Coey, J. M. D., & Ott, F. 2001. Magnetic and electric "dead" layers in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*.
- Bowen, M., Bibes, M., Barthélémy, A., Contour, J.-P., Anane, A., Lemaître, Y., & Fert, A. 2003. Nearly total spin polarization in $\text{La}_2/3\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments. *Applied Physics Letters*, **82**(2), 233–235.
- Bratkovsky, A. M. 1997. Tunnellings of electrons in conventionnal and half-metallic systems : Towards very large magnetoresistance. *Physical Review B*, **56**(5), 2344–2347.
- C.-H. Chen, C. H., Talyansky, V., Kwon, C., Rajeswari, M., Sharma, R. P., Ramesh, R., & Venkatesan, T. 1996. Ion implantation induced enhancement of magnetoresistance in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Applied Physics Letters*, **69**(20), 3089.
- Callen, E.R., & Callen, H.B. 1963. Static Magnetoelastic Coupling in Cubic Crystals. *Physcal Review*, **129**, 578.
- Chen, J., Li, Y., Nowak, J., & de Castro, J. F. 2002. Analytical method for two dimensional current crowding effect in magnetic tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, **91**(10), 8783–5.
- Cheng, S.F., Nadgomy, B., Bussmann, K., Carpenter, E.E., Das, B.N., Trotter, G., Raphael, M.P., & Harris, V.G. 2001. Growth and magnetic properties of single crystal Co_2MnX (X=Si,Ge) Heusler alloys. *Ieeee transactions*, **37**(4), 2176.
- Choi, K. K., Taniyama, T., & Yamazaki, Y. 2001. Strain-induced anisotropic low-field magnetoresistance of La-Sr-Mn-O thin films. *Journal of Applied Physics*, **90**(12), 6145.
- Chow, C. K. 1963. Effect of Insulating-Film-Thickness Nonuniformity on Tunnel Characteristics. *Journal of Applied Physics*, **34**(9), 2599–2602.
- Coey, J. M. D. 1999. Powder magnetoresistance (invited). *Journal of Applied Physics*, **85**, 5576.
- Coey, J. M. D., & Venkatesan, M. 2003. Half-metallic ferromagnetism : example of $\text{CrO}/\text{sub } 2$. *Journal of Applied Physics*, **91**(10), 8345–50.
- Coey, J. M. D., Viret, M., & von Molnar, S. 1999. Mixed-valence manganites. *Advances in physics*, **48**(2), 167–293.
- Coey, J. M. D., Versluijs, J. J., & Venkatesan, M. 2003. Half-metallic oxide point contacts. *Journal of Physics d applied physics*, **35**(19), 2457–66.
- Dabrowski, B., Dybzinski, R., Bukowski, Z., & Chmaissem, O. 1999. Oxygen Content and structure of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+d}$. *Journal of Solid State Chemistry*, **146**, 448–457.
- Darling, T.-W., Migliori, A., Moshopoulou, E.-G., Trugman, S.-A., Neumeier, J.-J., Sarrao, J.-L., Bishop, A.-R., & Thompson, J.-D. 1998. Measurement of the elastic tensor of a single crystal of $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ and its response to magnetic fields. *Physical Review B*, **57**(9), 5093–7.

- De Gennes, P. G. 1960. Effects of Double exchange in Magnetic Crystals. *Physical Review*, **118**, 141.
- De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. 1983. New class of materials : half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, **50**(25), 2024–7.
- De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. 1984. Half-metallic ferromagnets and their magneto-optical properties. *Journal of Applied Physics*, **55**(6), 2151–4.
- De Teresa, J. M., Ibarra, M. R., Blasco, J., Garcia, J., Marquina, C., Algarabel, P. A., Arnold, Z., Kamenev, K., Ritter, C., & Von Helmolt, R. 1996. Spontaneous behavior and magnetic field and pressure effects on La/sub 2/3/Ca/sub 1/3/MnO/sub 3/ perovskite. *Physical Review B*, **54**(2), 1187–93.
- De Teresa, J. M., Barthélémy, A., Fert, A., Contour, J. P., Montaigne, F., & Seneor, P. 1999. Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions. *Science*, **286**((5439)), 507–509.
- Dho, J., Kim, Y. N., Hwang, Y. S., Kim, J. C., & Hur, N. H. 2003. Strain-induced magnetic stripe domains in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, **82**(9), 1434–6.
- Dieny, B., Speriosu, V. S., P. Parkin, S. S. P., Gurney, B. A., Wilhoit, D. R., & Mauri, D. 1991. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, **43**, 1297.
- Dowben, P. A., & Skomski, R. 2003. Finite-temperature spin polarization in half-metallic ferromagnets. *Journal of Applied Physics*, **93**(10), 7948–50.
- Dubourdieu, C., Rosina, M., Roussel, H., Weiss, F., Sénateur, J. P., & Hodeau, J. L. 2001. Pulsed liquid-injection metalorganic chemical vapor deposition of (La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃)₁₅ superlattices. *Applied Physics Letters*, **79**(9), 1246–1248.
- Dulli, H., Plummer, E. W., Dowben, P. A., Choi, J., & Liou, S. H. 2000. Surface electronic phase transition in colossal magnetoresistive manganese perovskites : La/sub 0.65/Sr/sub 0.35/MnO/sub 3. *Applied Physics Letters*, **77**(4), 570–2.
- Elemans, J. B. A. A., van Laar, B., van der Veen, K. R., & Loopstra, B. O. 1971. The crystallographic and magnetic structures of La/sub 1-x/Ba/sub x/Mn/sub 1-x/Me/sub x/O/sub 3/(Me=Mn or Ti). *Journal of solid state chemistry*, **3**(2), 238.
- Felcher, G. P., Hilleke, R. O., Crawford, R. K., Haumann, J., Kleb, R., & Ostrowski, G. 1987. Polarized neutron reflectometer : A new instrument to measure magnetic depth profiles. *Review of scientific instruments*, **58**(4), 609–619.
- Galanakis, I. 2003. Zinc-blende compounds of transition elements with N,P,As,Sb,S,Se, and Te as half-metallic systems. *Physical Review B*, **67**, 104417.
- Garcia-Hernandez, M. G., Guinea, F., de Andres, A., Martinez, J. L., Prieto, C., & Vazquez, L. 2000. Coulomb blockade versus intergrain resistance in colossal magnetoresistive manganite granular films. *Physical Review B*, **61**(14), 9549–52.

- Ghivelder, L., Freitas, R. S., Rapp, R. E., Chaves, F. A. B., Gospodinov, M., & Gusmao, M. A. 2001. Low-temperature specific heat of $\text{La}_{0.78}\text{Pb}_{0.22}\text{MnO}_{3-\delta}$ manganite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **226-230**, 845–6.
- Gijs, M. A. M., Giesberg, J. B., Lenczowski, S. K. J., & Janssen, H. H. J. M. 1993. New contacting technique for thin film resistance measurements perpendicular to the film plane. *Applied Physics Letters*, **63**(1), 111–113.
- Glazman, L. I., & Matveev, K. A. 1988. Inelastic resonant tunneling across thin amorphous films. *Sov. phys. jexp. theor. phys.*, **67**, 1276.
- Goldschmidt, V. 1958. *Geochemistry*. Oxford University Press.
- Goodenough, J. B. 1955. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $(\text{La},\text{M(II)})\text{MnO}_3$. *Physical Review*, **100**, 564.
- Goodenough, J. B., & Longo, J. 1970. *Magnetic and Other Properties of Magnetic Compounds, Landholdt-Börnstein, new series, group III. a springer edn. Vol. 4.* Berlin : Hellwedge, K. H. ; Madelung O.
- Guinea, F. 1998. Spin-Flip scattering in magnetic junctions. *Physical Review B*.
- Guo Meng, Zhao, Conder, K., Keller, H., & Muller, K. A. 1996. Giant oxygen isotope shift in the magnetoresistive perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$. *Nature*, **381**(6584), 676–8.
- Hamouche, A., Siebert, E., & Hammou, A. 1989. Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells. *Mat. res. bull.*, **24**(3), 367–380.
- Hanssen, K. E. H. M., & Mijnders, P. E. 1986. Positron-annihilation study of the half-metallic ferromagnet NiMnSb : Theory. *Physical Review B*, **34**(8), 5009–5016.
- Hazama, H., Goto, T., Nemoto, Y., Tomioka, Y., Asamitsu, A., & Tokura, Y. 2000. Quadrupolar effect in the perovskite manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, **62**(22), 15012–20.
- Helman, J. S., & Abeles, B. 1976. Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films. *Physical Review Letters*, **37**, 1429–1432.
- Holzappel, B., Roas, B., Schultz, L., Bauer, P., & Saemann-Ischenko, G. 1992. Off-axis laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films. *Applied Physics Letters*, **61**(26), 3178.
- Huang, Q., Santoro, A., Lynn, J.-W., Erwin, R.-W., Borchers, J.-A., Peng, J.-L., & Greene, R.-L. 1997. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite. *Physical Review B*, **55**(22), 14987.
- Ibarra, M. R., Algarabel, P. A., Marquina, C., Blasco, J., & Garcia, J. 1995. Large magnetovolume effect in yttrium doped La-Ca-Mn-O perovskite. *Physical Review Letters*, **75**(19), 3541–4.

- Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., & Fastnacht, R. A. 1994. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, **264**, 413–415.
- Jo, M. H., Mathur, N. D., Todd, N. K., & Blamire, M. G. 2000. Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions. *Physical Review B*, **61**(33), 905–908.
- Jonker, G., & Van Santen, J. 1950. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, **16**, 337–349.
- Jullière, M. 1975. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters*, **54**(A), 225.
- Khapikov, A., Upsenkaya, A., Bdikin, I., Mukovskii, Ya., Karabashev, S., Shulyaev, D., & Arsenov, A. 2000. Magnetic domains and twin structure of the LA0.7Sr0.3MnO3 single crystal. *Applied Physics Letters*, **77**(15), 2376–9.
- Klein, J., Philipp, J. B., Reisinger, D., Opel, M., Marx, A., Erb, A., Alff, L., & Gross, R. 2003. Orbital order and anisotropic transport properties in doped manganites induced by epitaxial coherency strain. *Journal of Applied Physics*, **93**(10), 7373–7375.
- Kowalczyk, A., Slebarski, A., Szajek, A., Baszynski, J., & Winiarski, A. 2000. X-ray photoemission spectra of La/sub 0.7/Sr/sub 0.3/MnO/sub 3/ perovskite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **212**(1-2), 107–11.
- Kreisel, J., Kreisel, J., Lucazeau, G., Dubourdieu, C., Rosina, M., & Weiss, F. 2002. Raman scattering study of La/sub 0.7/Sr/sub 0.3/MnO/sub 3//SrTiO/sub 3/ multilayers. *Journal of physics : Condensed matter.*, **14**(20), 5201–10.
- Laukhin, V.; Fontcuberta, J.; Garcia-Munoz. 1997. Pressure effects on the metal-insulator transition in magnetoresistive manganese perovskites. *Physical Review B*, **56**(16), 10009–12.
- Lecoeur, P., Trouiloud, P. L., Gang X., Gupta, A., Gong, G. Q., Li, X. W., & Gong, G. Q. 1997. Magnetic domain structures of La0.67Sr0.33MnO3 thinfilms with different morphologie. *Journal of Applied Physics*, **82**(8), 3934.
- Leitner, A., Olaya, D., Rogers, C. T., & Price, J. C. 2000. Upper critical field and fluctuation conductivity in Nb-doped strontium titanate thin films. *Physical Review B*, **62**(2), 1408–1413.
- Liebmann, M., Kaiser, U., Schwarz, A., Wiesendanger, R., Pi, U. H., Noh, T. W., Khim, Z. G., & Kim, D.-W. 2003. Domain nucleation and growth of La0.7Ca0.3MnO3-delta/LaAlO3 films studied by low temperature magnetic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, **93**(10), 8319–8321.
- Livesay, E. A., West, R. N., Dugdale, S. B., Santi, G., & Jarlborg, T. 2001. A spin-polarized 2D-ACAR study of the colossal magnetoresistive material La/sub 0.7/Sr/sub 0.3/MnO/sub 3. *Journal of physics : Condensed matter*, **11**, 279.

- Llobet Megias, A. 2000. *Contribution à l'étude du magnétisme du magnéto-transport des manganites ferromagnétiques et aux phénomènes de ségrégation de phase dans les manganites fortement dopés entours*. Ph.D. thesis.
- Lu, Y., Li, X. W., Gong, G. Q., Gupta, A., Lecoœur, P., Sun, J. Z., Wang, Y. Y., & Dravid, V. P. 1996. Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ tunnel junctions. *Physical Review B*, **54**(12), 8357.
- Mac Laren, J. M., Zhang, X. G., & Butler, W. H. 1997. Validity of the Julliere model of spin-dependent tunneling. *Physical Review B*, **56**(18), 11827–11832.
- Maurice, J.-L., Pailloux, F., Barthélémy, A., Rocher, A., Durand, O., Lyonnet, R., & Contour, J.-P. 2002. Strain-induced magnetic anisotropy in epitaxial manganite films. *Applied surface science*, **188**(1-2), 176.
- Maurice, J.-L., Contour, J.-P., & Durand, O. 2003 (Mar.). *Épitaxie des oxydes de structure pérovskite : le problème de la symétrie*. Atelier GDR Relax.
- Mazin, I. I. 1999. How to define and Calculate the Degree of spin polariziation in Ferromagnets. *Physical Review Letters*, **83**(7), 1427.
- Mazin, I.-I. 2000. Robust half metalicity in Fe/sub x/Co/sub 1-x/S/sub 2/. *Applied Physics Letters*, **77**(19), 3000.
- Meservey, R., & Tedrow, P. M. 1994. Spin-polarized electron tunneling. *Physics reports*, **238**(4), 173–243.
- Millis, A. J., Littlewood, P. B., & Shraiman, B. I. 1995. Double exchange alone does not explain the resistivity of La/sub 1-x/Sr/sub x/MnO/sub 3/. *Physical Review Letters*, **74**(25), 5144.
- Millis, A. J., Shraiman, Boris I., & Mueller, R. 1996. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in La/sub 1-x/Sr/Sub x/MnO/sub 3/. *Physical Review Letters*, **77**(1), 175–178.
- Millis, A. J., Darling, T., & Migliori, A. 1998. Quantifying strain dependence in ‘colossal’ magnetoresistance manganites. *Journal of Applied Physics*, **83**(3), 1588–91.
- Miniotas, A., Vailionis, A., Svedberg, E. B., & Karlsson, U. O. 2001. Misfit strain induced lattice distortions in heteroepitaxially grown LaxCa_{1-x}MnO₃ thin films studied by extended x-ray absorption fine structure and high-resolution x-ray diffraction. *Jap*, **89**(4), 2134.
- Mizusaki, J., Yonemurab, Y., Kamatab, H., Ohyamab, K., Morib, N., Takaib, H., Tagawab, H., Dokiya, M., Narayac, K., Sasamoto, T., Inabad, H., & Hashimoto, T. 2000a. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Solid state ionics*, **132**(3-4), 167–180.
- Mizusaki, J., Mori, N., Takai, H., Yonemura, Y., Minamiue, H., Tagawa, H., Dokiya, M., Inaba, H., Naraya, K., Sasamoto, T., & Hashimoto, T. 2000b. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides La/sub 1-x/Sr/sub x/MnO/sub 3+d/. *Solid state ionics*, **129**(1-4), 163–77.

- Moodera, J. S., & Mathon, G. 1999. Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **200**, 248–273.
- Moodera, J. S., Kinder, L. R., Nowak, J., LeClair, P., & Meservey, R. 1996. Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, **69**(5), 708–10.
- Noh, J. S., Nath, T. K., Eom, C. B., Sun J. Z., Tian, W., & Pan X. Q. 2001. Magnetotransport in manganite trilayer junctions grown by 90° off-axis sputtering. *Applied Physics Letters*, **79**(2), 233–235.
- O'Donnell, J., Rzchowski, M. S., Eckstein, J. N., & Bozovic, I. 1998a. Magnetoelastic coupling and magnetic anisotropy in La/sub 0.67/Ca/sub 0.33/MnO/sub 3/ films. *Applied Physics Letters*, **72**(14), 1775–7.
- O'Donnell, J., Eckstein, J. N., & Rzchowski, M. S. 1998b. Temperature and magnetic field dependent transport anisotropies in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ films. *Applied Physics Letters*, **76**(2), 218–220.
- Okuda, T., Asamitsu, A., Tomioka, Y., Kimura, T., Taguchi, Y., & Tokura, Y. 1998. Critical Behavior of the Metal-Insulator Transition in La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Physical Review Letters*, **81**(15), 3203–3206.
- Oleinik, I. I., Tsymbal, E; Y., & Pettifor, D; G. 2002. Atomic and electronic structure of Co/SrTiO₃/Co magnetic tunnel junctions. *Physical Review B*, **65**.
- Ott, F. <http://www-llb.cea.fr/prism/programs/simulreflec/simulreflec.html>.
- Ott, F., Viret, M., Borges, R., Lyonnet, R., Jacquet, E., Fermon, C., & Contour, J.-P. 2000. Interface magnetism of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films studied by neutron reflectometry. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **211**, 200–205.
- Pailloux, F., Imhoff, D., Sikora, T., Barthélémy, A., Maurice, J.-L., Contour, J.-P., Colliex, C., & Fert, A. 2002a. Nanoscale analysis of a SrTiO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃. *Physical Review B*, **66**.
- Pailloux, F., Imhoff, D., Sikora, T., Barthelemy, A., Maurice, J.-L., Contour, J.-P., Colliex, C., & Fert, A. 2002b. Nanoscale analysis of a SrTiO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ interface. *Physical Review B*, **66**(1), 014417/1–9.
- Park, J. H., Vescovo, E., Kim, H. J., Kwon, C., Ramesh, R., & Venkatesan, T. 1998a. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, **392**(6678), 794–6.
- Park, J.-H., Vescoso, E., Kim, H.-J., Kwon, C., Ramesh, R., & Venkatesan, T. 1998b. Magnetic properties at Surface Boundaries of a Half-Metallic Ferromagnet La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃. *Physical Review Letters*, **81**(9), 1953–1956.
- Park, J. H., Kwon, S. K., & Min, B. I. 2001. Half-metallic antiferromagnets in thiospinels. *Physical Review B*, **64**.

- Park, J. H., Kwon, S. K., & Min, B. I. 2002. Half-metallic antiferromagnetic double perovskites : LaAVRuO_6 (A=Ca, Sr, and Ba). *Physical Review B*, **65**(17), 174401/1–4.
- Pauthenet, R., & Veyret, C. 1970. Magnetostatic properties of rare earth manganites. *Journal de physique*, **31**(1), 65.
- Pedersen, R. J., & Vernon Jr, F. L. 1967. Effect of film resistance on low-impedance tunneling measurements. *Applied Physics Letters*, **10**(1), 29–31.
- Pellegrin, E., Tjeng, L. H., De Groot, F. M. F., Hesper, R., Sawatzky, G. A., Moritomo, Y., & Tokura, Y. 1997. Soft x-ray magnetic circular dichroism study of the colossal magnetoresistance compound $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Journal de physique iv*, **7**(C2), 405–408.
- Perekalina, T. M., Lipin'ski, I. E., Timofeeva, V. A., & Cherkezzyan, S. A. 1990. Magnetic anisotropy of $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Pb})_x\text{MnO}_3$ gamma crystals with $x=0.1$ and 0.3 . *Soviet physics solid state*, **32**(10), 1827–8.
- Pickett, W. E., & Singh, D. J. 1996. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system. *Physical Review B*, **53**(3), 1146.
- Pickett, W. E., & Singh, D. J. 1997. Transport and fermiology of the ferromagnetic phase of $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba). *Journal of magnetism and magnetic materials*, **172**(3), 237–46.
- Prinz, Gary A. 1995. Spin-Polarized Transport. *Physics today*, **58**.
- Quian, Q., Tyson, T. A., Kao, C.-C., Prellier, W., Bai, J., Biswas, A., & Greene, R. L. 2001. Strain-induced local distortions and orbital ordering in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite films. *Prb*, **63**, 224424.
- Radaelli, P. G., Iannone, G., Marezio, M., Hwang, H. Y., Cheong, S. W., Jorgensen, J. D., & Argyriou, D. N. 1997. Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ ($x=0.25, 0.30$). *Physical Review B*, **56**(13), 8265–76.
- Ramos, A.-Y., Souza-Neto, N.-M., Giacomelli, C., Tolentino, H.-C.-N., Ranno, L., & Favre-Nicolin, E. 2003. Strain effects in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films by X-ray absorption spectroscopy. *Aip conference proceedings*, **652**, 456–61.
- Ranno, L., Llobet, A., Hunt, M. B., & Pierre, J. 1999. Influence of substrate temperature on magnetotransport properties of thin films of LaSrMnO_3 . *App. surf. sc.*, **138-139**, 228–232.
- Ranno, L., Llobet, A., Tiron, R., & Favre-Nicolin, E. 2002. Strain-induced magnetic anisotropy in epitaxial manganite films. *Applied surface science*, **188**(1-2), 170–5.
- Rehr, J. J., & Albers, R. C. 2000. Theoretical approach to x-ray absorption fine structure. *Reviews of modern physics*, **72**(3), 621–654.
- Schwarz, K., De Groot, R. A., & Buschow, K. H. J. 1986. CrO_2 predicted as a half-metallic ferromagnet Recent developments in half-metallic magnetism. *Journal of physics f metal physics*, **16**(9), L211–15.

BIBLIOGRAPHIE

- Searle, C. W., & Wang, S. T. 1969. Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO₃. II. static magnetization properties from 0 to 800 degrees K III. Ferromagnetic resonance studies. *Canadian journal of physics*, **47**(23), 2697–2708.
- Searle, C. W., & Wang, S. T. 1970. Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO₃. V. Electric transport and ferromagnetic properties. *Canadian journal of physics*, **48**(17), 2023.
- Sénateur, J. P., Abrutis, A., Felten, F., Weiss, F., Thomas, O., & Madar, R. *Advances in Inorganic Films and Coatings*. (Techna, Italy, 1995). Page 161.
- Sénateur, J. P., Weiss, F., Thomas, O., Madar, R., & Abrutis, A. 1993. *Patent No.93/08838*.
- Shang He, Shang, Nowak, J., Jansen, R., & Moodera, J. S. 1998. Temperature dependence of magnetoresistance and surface magnetization in ferromagnetic tunnel junctions. *Physical Review B*, **58**(6), R2917–20.
- Shaw, K. A., Lochner, E., Lind, D. M., DiBari, R. C., Stoyanov, P., & Singer, B. 1996. Spin-resolved electron spectroscopies of epitaxial magnetite (001). *Journal of Applied Physics*, **79**(8), 5841.
- Sheng, P. 1980. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials. *Physical Review B*, **21**(6), 2180–2195.
- Simmons, J. G. 1963a. Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, **34**(6), 2581–2590.
- Simmons, J. G. 1963b. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, **34**(6), 1793.
- Simmons, J. G. 1963c. Intrinsic fields in thin insulating films between dissimilar electrodes. *Physical Review Letters*, **10**(1), 10–12.
- Simmons, J. G. 1963d. Low-voltage current-voltage relationship of tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, **34**, 238.
- Slonczewski, J. C. 1989. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunnelling barrier. *Physical Review B*, **39**(10), 6995.
- So, Jin H., Gladden, J. R., Hu, Y.F., Maynard, J. D., & Li, Qi. 2003. Measurement of Elastic Constants in Thin Films of Colossal Magnetoresistance Material. *Physical Review Letters*, **90**(3).
- Soulen, R. J., Osofsky, Jr., M. S., Byers, J., Tanaka, C. T., Nowack, J., Moodera, J. S., Laprade, G., Barry, A., & Coey, M. D. 1999. Andreev reflection : A new means to determine the spin polarization of ferromagnetic materials. *Journal of Applied Physics*, **85**(8), 4589.
- Spencer, B. J., Voorhees, P. W., & Tersoff, J. 2000. Enhanced Instability of Strained Alloy Films due to Compositional Stresses. *Physical Review Letters*, **84**(11), 2449–2452.

- Steenbeck, K., & Hiergeist, R. 1999. Magnetic anisotropy of ferromagnetic La/sub 0.7/(Sr, Ca)/sub 0.3/MnO/sub 3/ epitaxial films. *Applied Physics Letters*, **75**(12), 1778–80.
- Stratton, R. 1962. Volt-current characteristics for tunneling through insulating films. *J. phys. chem. solids*, **23**, 1177–1190.
- Sun, H., & Li, Z. Y. 2001. Magnetoresistance in ultrafine powders of half-metallic perovskite manganites. *Physical Review B*, **64**.
- Sun, J. Z., Abraham, D. W., Roche, K., & Parkin, S. S. P. 1998. Temperature and bias dependence of magnetoresistance in doped manganite thin film trilayer junctions. *Applied Physics Letters*, **73**(7), 1008–10.
- Suzuki, Y., Hwang, H. Y., Cheong, S-W., & van Dover, R. B. 1997. The role of strain in magnetic anisotropy of manganite thin films. *Applied Physics Letters*, **71**(1), 140.
- Suzuki, Y., Hwang, H. Y., Cheong, S. W., van Dover, R. B., Asamitsu, A., & Tokura, Y. 1998. Magnetic anisotropy and lattice distortions in the doped perovskite manganites. *Journal of Applied Physics*, **83**(11), 7064–6.
- Takahashi, T., & Maekawa, S. 1998. Effect of Coulomb Blockade on Magnetoresistance in Ferromagnetic Tunnel junctions. *Physical Review Letters*, **80**(8), 1758–1761.
- Tedrow, P. M., & Meservey, R. 1971. Spin-dependant tunneling in ferromagnetic Nickel. *Physical Review Letters*, **26**(4), 192–195.
- Todd, N.K., Mathur, N. D., Isaac, S. P., Evetts, J. E., & Blamire, M. G. 1999. Current-voltage characteristics and electrical transport properties of grain boundaries in La_{1-x}(Sr/Ca)_xMnO₃. *Journal of Applied Physics*, **85**(10), 7263–7266.
- Tokura, T., & Tomioka, Y. 1999. Colossal magnetoresistive manganites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **200**, 1–23.
- Tokura, Y., Tomioka, Y., Kuwahara, H., Asamitsu, A., Moritomo, Y., & Kasai, M. 1996. Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides. *Journal of Applied Physics*, **79**(8), 5288–91.
- Tolentino, H. C. N., Ramos, A. Y., Alves, M. C. M., Barrea, R. A., Tamura, E., Cezar, J. C., & Watanabe, N. 2001. A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS. *Journal of synchrotronradiation*, **8**, 1040.
- Tsui, F., Smoak, M. C., Nath, T. K., & Eom, C. B. 2000. Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃. *Applied Physics Letters*, **76**(17), 2421.
- van Engen, P. G., K. H. J. Buschow, K. H. J., Jongebreur, R., & Erman, M. 1983. PtMnSb, a material with very high magneto-optical Kerr effect. *Applied Physics Letters*, **42**(2), 202.
- Van Leuken, H., & De Groot, R. A. 1995. Electronic structure of the chromium dioxide (001) surface. *Physical Review B*, **51**(11), 7176–8.

- Van Santen, J., & Jonker, G. 1950. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, **16**, 599–600.
- Varma, C. M. 1996. Electronic and magnetic states in the giant magnetoresistive compounds. *Physical Review B*, **54**, 7328.
- Viret, M., Drouet, M., Nassar, J., Contour, J. P., Fermon, C., & Fert, A. 1997a. Low-field colossal magnetoresistance in manganite tunnel spin valves. *Europhysics Letters*, **39**(5), 545.
- Viret, M., Ranno, L., & Coey, J. M. D. 1997b. Magnetic localization in mixed-valence manganites. *Physical Review B*, **55**(13), 8067.
- Von Helmolt, R., Wecker, J., & Holzapfel, B. 1993. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La₂/3Ba₁/3MnO_x ferromagnetic films. *Physical Review Letters*, **71**, 2331.
- W. A. Harrison. 1980. *The Electronic Structure and Properties of Solids*.
- Wei, J. Y. T., Yeh, N. C., Vasquez, R. P., & Gupta, A. 1998. Tunneling evidence of half-metallicity in epitaxial films of ferromagnetic perovskite manganites and ferrimagnetic magnetite. *Journal of Applied Physics*, **83**(11), 7366–8.
- West, R. N., Mayers, J., & Walters, P. A. 1981. A high-efficiency two-dimensional angular correlation spectrometer for positron studies. *Journal of physics e (review of scientific instrument)*, **14**, 478.
- Westerburg, W., Martin, F., Friedrich, S., Maier, M., & Jakob, G. 1999. Current dependence of grain boundary magnetoresistance in La_{0.67}/Ca_{0.33}/MnO₃ films. *Journal of Applied Physics*, **86**(4), 2173–7.
- Yamada, Y., Hino, O., Nohdo, S., Kanao, R., Inami, T., & Katano, S. 1996. Polaron ordering in low-doping La_{1-x}/Sr_x/MnO₃. *Physical Review Letters*, **77**(5), 904.
- Zener, C. 1951. Interaction between d-shells in the Transition metals. II Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, **82**, 403.
- Ziese, M., & Sena, S. P. 1998. Anisotropic magnetoresistance of thin La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ films. *Journal of physics : Condensed matter*, **10**, 2727–2737.
- Ziese, M., Semmelhack, H. C., & Han K. H. 2002. Thickness dependent magnetic and magnetotransport properties of strain-relaxed La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ films. *Journal of Applied Physics*, **91**(12), 9930.

Étude du transport dépendant du spin dans des nanostructures à base de manganite

Les demi-métaux, du fait de leur forte polarisation en spin jouent un rôle clef dans l'électronique de spin. Nous avons choisi d'étudier l'un d'eux : le manganite $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (*LSMO*).

Nous avons étudié les propriétés de transport dépendant du spin dans des hétérostructures à base de couches épitaxiales de *LSMO* Il était alors requis d'étudier aussi l'épitaxie, la relaxation des contraintes et les modifications de l'anisotropie magnétique du *LSMO* sous contraintes.

L'étude des propriétés de magnéto-transport de jonctions formées à partir de superréseaux de *LSMO/SrTiO₃* (*STO*) et à partir de tricouches de *LSMO/STO/Co_{0.88}Fe_{0.12}* a montré des dépendances thermiques rapides des effets magnétorésistifs en température.

Ces effets étant liés au magnétisme de surface du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, nous avons donc effectué des mesures de magnétisme et de stœchiométrie en oxygène spatialement résolues à l'échelle du nanomètre en utilisant la réflectométrie de neutrons polarisés et la réflectivité X.

Study of spin-dependent transport in manganite-based nanostructures

Half-metals due to their high spin polarization play a key role in spintronics. We have chosen to study one of them, the manganite $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (*LSMO*).

Spin-dependent transport properties were studied using epitaxial (*LSMO*) layer. It was required to study also epitaxy and strain relaxation of these films. Induced modifications of magnetic properties of *LSMO* in these films is also addressed.

Magnetotransport properties of heterojunctions formed in oxide superlattices of *LSMO/SrTiO₃* (*STO*) and in hybrid trilayers of *LSMO/STO/Co_{0.88}Fe_{0.12}* are studied. Both heterojunctions shows premature decrease of the magnetoresistive effects in temperature. This behavior is linked to premature decrease of magnetism at surfaces of *LSMO*.

Therefore, profile of magnetism and oxygen stoichiometry through the thickness of *LSMO* films is investigated using polarized neutron reflectometry and X-ray reflectivity.

Mots-clefs

électronique de spin, demi-métal, polarisation en spin, transport dépendant du spin, effet tunnel, magnétorésistance, manganite, couche mince, hétérostructure, épitaxie, relaxation des contraintes, contrainte épitaxiale, effet magnétoélastique, anisotropie magnétique, stœchiométrie en oxygène, aimantation d'interface, réflectivité de neutrons polarisés.

Keywords

spintronics, half-metal, spin polarisation, spin-dependent transport, tunnel effect, magnetoresistance, manganite, thin film, heterostructure, epitaxy, strain relaxation, epitaxial strain, magnetoelastic effect, magnetic anisotropy, oxygen stoichiometry, surface magnetisation, polarised neutron reflectometry.