



HAL
open science

Elaboration et étude de couches minces de manganites à valence mixte

Manuel Bibes

► **To cite this version:**

Manuel Bibes. Elaboration et étude de couches minces de manganites à valence mixte. Matière Condensée [cond-mat]. INSA de Toulouse, 2001. Français. NNT: . tel-00005931

HAL Id: tel-00005931

<https://theses.hal.science/tel-00005931>

Submitted on 20 Aug 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.

N° d'ordre :

THESE

présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

en cotutelle avec

l'Universitat Autònoma de Barcelona

en vue de l'obtention

du Doctorat INSA

Spécialité : Physique de la Matière

par

Manuel BIBES

ELABORATION ET ETUDE DE COUCHES MINCES DE MANGANITES A VALENCE MIXTE

Date de soutenance : 4 juillet 2001

Composition du Jury

M. Michel Piecuch, Professeur des universités, Nancy (*Rapporteur*).

M. Amilcar Labarta, Professeur des universités, Barcelone (*Rapporteur*).

M. Jean-Claude Ousset, Professeur des universités, INSA Toulouse.

M. Josep Fontcuberta, Directeur de recherche, CSIC, Barcelone.

M. Manuel Varela, Professeur des universités, Barcelone.

Mme. Anne-Marie Haghiri-Gosnet, Chargée de recherche, CNRS, Orsay.

*Thèse préparée au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de Toulouse et de l'Institut de Ciència de
Materials de Barcelona*

Cette thèse a également été présentée le 6 juillet 2001 à l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Bellaterra, Espagne, sous le titre :

Creixement i estudi de capes primes de manganites de valència mixta

Composition du Jury

M. Albert Fert, Professeur des universités, Orsay.

M. Jean-François Bobo, Chargé de Recherche, Toulouse (*Rapporteur*).

M. Jean-Claude Ousset, Professeur des universités, INSA Toulouse.

M. Josep Fontcuberta, Directeur de recherche, CSIC, Barcelone.

M. Manuel Ricardo Ibarra, Directeur de recherche, CSIC, Zaragoza.

M. José Luis Martínez, Directeur de recherche, CSIC, Madrid (*Rapporteur*).

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Grup de Materials Magnètics i Superconductors de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona et du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée dont je remercie les directeurs Xavier Obradors et Jean-Pierre Peyrade pour m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions durant ces trois années. Merci aussi à Hervé Dexpert pour m'avoir accueilli au CEMES.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes deux co-directeurs de thèse, Josep Fontcuberta et Jean-Claude Ousset. Au premier, je souhaite exprimer mon infinie gratitude pour cette vocation qu'il a fait naître en moi, pour sa patience illimitée et ses encouragements quotidiens : moltíssimes gràcies. Au second, je tiens à transmettre ma sincère reconnaissance pour son soutien perpétuel et sa grande disponibilité lors de mes séjours toulousains.

Je souhaite également remercier les membres du jury d'avoir accepté de consacrer quelques heures à la lecture de ce manuscrit et de participer à la soutenance malgré un emploi du temps chargé.

Merci aussi à Jordi Pascual pour sa médiation dans les divers problèmes administratifs liés à la réalisation d'une thèse en cotutelle. Je remercie également Armand Coujou pour avoir facilité ma participation aux diverses activités organisées par l'école doctorale.

También, me gustaría agradecer a todos mis colaboradores y colegas del ICMAB, en especial Lluís Balcells y Benjamín Martínez por todo lo que he aprendido con ellos, su apoyo y su paciencia. Entre otros, tengo que darles las gracias a Ramón Rubí y Sergi Valencia por luchar al diario a mi lado en esta pelea contra los elementos que impiden que las capas finas salgan epitaxiales. Quiero darles la gracias también a José Navarro, Felip Sandiumenge, Josep Santiso, Jordi Figueras, Simon Sena, Volodia Laukhin, Ernest Mendoza, Enrico Varesi, Xavier Granados, Albert Calleja, Sílvia Molas, Elisenda Rodríguez y Oriol Sabater por su ayuda durante estos tres años. Un agradecimiento especial para Ana Esther Carillo por su disponibilidad y habilidad en preparar los targets sin los cuales no hubiesemos podido crecer ninguna lámina delgada.

Aux personnes avec qui j'ai travaillé lors de mes séjours au LPMC vont également mes sincères remerciements pour leur accueil et leur soutien, notamment André Fert, Jean-François Bobo, David Hrabovsky, Sébastien Dubourg et Boucar Diouf.

Cruzando de nuevo el Pirineo, quisiera agradecer a Jordi Gil, Josep Bassas, Ismael Diez,

Albert Verdaguer, Pau Gorostiza, Xavier Llobet, Tonia Hernández, Griselda Lloris, las chicas de la entrada Eva y Susana, y a toda la gente de administración del ICMAB, y en particular a Trini. Unas gracias especiales para Carles Frontera que consiguió salvarme de los desastres de Word y hizo que me pasase al LaTeX, con recelos al principio y entusiasmo al final. Gracias también por el Xoriguer.

Le travail présenté dans cette thèse est le fruit de la collaboration entre plusieurs laboratoires : au CEMES, je tiens à remercier Marie-Jo Casanove et Pierre Baulès. En la Facultat de Física Aplicada i Òptica de l'Universitat de Barcelona, agradezco a Manuel Varela, César Ferrater, Florencio Sánchez y Vita Trtk.

Je voudrais aussi remercier tous mes amis toulousains pour leur hospitalité et leur accueil lors de mes séjours dans la ville rose. A Mathieu Béraud, Laurent Richard, Sébastien Calvet, Dominique Vial, Valier Poydenot, Sylvain Tauleigne, Gaëlle Ducom et Romain Peyrou-Lauga un grand MERCI. J'ai également une pensée pour Julian Carrey car c'est ensemble que nous nous sommes décidé à nous lancer dans une thèse, lors d'une année de DEA mémorable à tous égards. J'espère que l'avenir nous réserve bien des collaborations, scientifiques et autres.

Mil gracias a mis amigos y amigas de Barcelona : Eva Blay, Karina Cuentas, Olivier Gadea, Magda Moner, Francisco Bates, David Bastidas, Mustapha Najib, Juan Carlos González, Jordi Teva, Oscar Castaño, Andrea Cavallaro, Ignasi Mata y Lluís Casas.

Je n'oublie pas le contingent français de l'ICMAB : Raphaël Senis, Jérôme Plain et Mathieu Caussanel. Merci à eux pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble.

Enfin, merci à mes parents et à ma famille pour leur soutien durant toutes ces années.

A toutes ces personnes, en France et en Catalogne, et à toutes les autres que j'oublie, merci, merci, merci.

Ce travail de recherche a été financé par le projet européen OXSEN et par une bourse BDI.

Table des matières

Introduction	9
I Cadre général de la thèse	13
1 Les manganites à valence mixte : mécanismes physiques	15
1.1 Structure cristalline	15
1.2 Structure électronique et magnétique	16
1.2.1 Structure électronique	16
1.2.2 Interaction de double-échange	18
1.2.3 Interaction de super-échange	20
1.3 Propriétés et mécanismes intrinsèques de transport	21
1.3.1 Phase de basse température	21
1.3.2 Phase de haute température	23
1.3.3 Séparation de phases	24
1.3.4 Transition métal-isolant	25
1.3.5 Effet Hall ordinaire, effet Hall extraordinaire	26
1.3.6 Magnétorésistance anisotrope	28
1.4 Propriétés extrinsèques et d'interface	30
1.4.1 Effet d'interface sur les interactions magnétiques	30
1.4.2 Conséquence pour les propriétés de transport	31
1.4.3 Effet tunnel polarisé en spin	32
1.4.4 Dispositifs	35
2 Couches minces de manganite : état de l'art	37
2.1 Couches polycristallines	37
2.2 Couches épitaxiales	37
2.2.1 Propriétés structurales de couches quasi-monocristallines	38
2.2.2 Rugosité de surface	40
2.2.3 Propriétés de transport	40

2.2.4	Propriétés magnétiques	43
2.3	Jonctions tunnel	46
2.3.1	Conception et fabrication	46
2.3.2	Performances et problèmes	47
2.4	Interfaces artificielles	48
2.4.1	Jonctions bicristallines	48
2.4.2	Autres types d'interfaces artificielles	49
II	Travail expérimental	51
3	Montage et automatisation d'un bâti de sputtering	53
3.1	Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence	53
3.2	Description du système : aspect matériel	53
3.2.1	Interfaces de contrôle et cartes d'acquisition	54
3.2.2	Vide et contrôle de pression et de gaz	55
3.2.3	Porte-substrats, chaufferettes et contrôle de température	57
3.2.4	Magnétrons	58
3.2.5	Moteur pas-à-pas	59
3.3	Description du système : aspect logiciel	60
3.3.1	Fabrication d'une couche mince	60
3.3.2	Fabrication d'une tricouche	61
4	Techniques expérimentales	63
4.1	Propriétés structurales	63
4.1.1	Composition chimique	63
4.1.2	Diffraction de rayons X	64
4.1.3	Réfectométrie de rayons X	68
4.1.4	Microscope à force atomique	70
4.2	Propriétés magnétiques	70
4.2.1	Mesures d'aimantation par susceptomètre SQUID	70
4.2.2	Mesures magnéto-optiques	71
4.3	Propriétés de transport	73
4.3.1	Dépendance en champ et en température de la résistivité	73
4.3.2	Magnétorésistance anisotrope	74
4.3.3	Effet Hall	75
5	Croissance, caractérisation et lithographie de couches minces de LCMO	83
5.1	Description du processus de fabrication	83
5.1.1	Préparation des substrats	83

5.1.2	Fabrication d'une couche mince de LCMO	84
5.2	Influence des conditions de dépôt	86
5.2.1	Structure	86
5.2.2	Transition métal-isolant et température de Curie	90
5.2.3	Magnétorésistance	90
5.2.4	Rugosité de surface	91
5.3	Lithographie des couches	92
5.3.1	Description du processus	92
5.3.2	Caractérisation des échantillons lithographiés	95
5.3.3	Influence de la largeur de piste sur les propriétés de transport	95
5.4	Optimisation de l'état de surface des substrats.	96
III	Etude de couches minces de manganite	101
6	Interface LCMO/substrat	103
6.1	Contraintes et effet sur les paramètres de maille	104
6.1.1	Diffraction de rayons X	104
6.1.2	Microscopie électronique par transmission à haute résolution	108
6.2	Propriétés magnétiques	110
6.2.1	Dépendance en température de l'aimantation	110
6.2.2	Anisotropie	113
6.3	Propriétés de magnétotransport	116
6.3.1	Dépendance en température de la résistivité	116
6.3.2	Magnétorésistance	123
6.3.3	Effet Hall	124
6.4	Résonance magnétique nucléaire	126
6.4.1	Principe physique	126
6.4.2	Identification des différentes phases	127
6.4.3	Effet de l'épaisseur de la couche sur la densité électronique	127
6.5	Discussion	129
6.5.1	Identification des couches "mortes"	129
6.5.2	Texture magnétoélectronique des couches	132
6.5.3	Analyse de la dépendance en épaisseur de T_C	133
6.5.4	Origine de la séparation de phases	137
7	Magnétorésistance à travers des interfaces artificielles	139
7.1	Influence de la nature de l'interface	140
7.1.1	Joints de grains dans le plan	140

7.1.2	Interfaces générées par laser	153
7.2	Influence du couplage ferromagnétique	161
7.2.1	Double-échange	161
7.2.2	Magnétisme itinérant : cas de SrRuO_3	165
8	Magnétorésistance anisotrope	173
8.1	Etude de couches épitaxiales	174
8.1.1	Comportement à champ fort	175
8.1.2	Comportement à champ faible	176
8.1.3	Dépendance en température et en champ	179
8.2	Corrélation avec l'effet Hall extraordinaire	184
	Conclusion	189
	Bibliographie	193
	Résumé en Espagnol	203
	Résumé en Anglais	204
	Liste de publications	205
	Liste de communications orales	206

Introduction

Durant les dix dernières années, la miniaturisation constante des dispositifs microélectroniques conventionnels, motivée par la nécessité de stocker et de traiter l'information en plus grande quantité et à plus grande vitesse, a laissé entrevoir les limites de cette technologie. Ce constat a stimulé une intense recherche dans un grand nombre de branches des sciences de la matière, dans le but de fabriquer des systèmes alternatifs plus performants et/ou de taille largement inférieure au micron. Dans le premier cas, l'évolution consiste à développer des dispositifs plus simples, plus rapides et moins coûteux en énergie. Dans le second cas, il s'agit d'atteindre des dimensions critiques pour lesquelles la taille de l'objet devient similaire aux longueurs caractéristiques du matériau afin de tirer profit de nouveaux effets inobservables à l'échelle microscopique. La fabrication de ces systèmes et leur intégration dans des dispositifs à grande échelle impliquent l'utilisation de composés de nature différente organisés en hétérostructures. Dans ce cadre, le contrôle des propriétés des matériaux aux interfaces apparaît comme un élément clé pour le bon fonctionnement du système.

Parmi les technologies candidates à l'élaboration d'une nouvelle génération de dispositifs microélectroniques, l'électronique de spin présente de nombreux atouts [1, 2, 3, 4]. Les premières jonctions tunnel magnétiques et les systèmes à vannes de spin ont apporté la preuve de l'intérêt que représente la manipulation du spin de l'électron dont s'était désintéressée l'électronique jusqu'alors [5, 6, 7]. Notamment, l'interaction entre les électrons itinérants polarisés et les moments magnétiques localisés donne lieu à plusieurs phénomènes de magnétorésistance dont l'industrie a déjà su tirer profit [8]. Les pérovskites de manganèse (AMnO_3), découvertes dans les années 50, sont des oxydes magnétiques présentant une grande variété de propriétés [9, 10]. En particulier, les solutions solides du type $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) peuvent présenter une magnétorésistance "colossale" pour $x \simeq 1/3$ [11] et il a été démontré par plusieurs études que pour $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ la polarisation du spin des porteurs de charge est proche de 100 % [12, 13], ce qui fait de ces composés des semi-métaux ferromagnétiques. Ces deux caractéristiques sont d'un grand intérêt pour la fabrication de dispositifs. Notamment, la forte polarisation des porteurs permet d'imaginer des portes logiques magnétiques, commandées par un champ magnétique externe ou par l'injection de courant polarisé, et une nouvelle génération de têtes de lecture magnétiques.

Au-delà de ces caractéristiques hors du commun, les manganites constituent un laboratoire unique pour tester les récentes théories de la physique de l'état solide. La forte interaction entre la structure cristalline, les moments localisés, les porteurs de charge polarisés et les vibrations du réseau conduisent à des diagrammes de phases variés qui, en outre, dépendent fortement de la valeur moyenne et de la variance des rayons ioniques des espèces occupant le site A [14]. Dans ce contexte, l'étude des propriétés d'interface dans les manganites rencontre de nombreuses difficultés liées à la perturbation des différents degrés de liberté par la proximité d'un composé différent et à l'influence des modifications structurales généralement présentes à l'interface entre deux matériaux. Les résultats de mesure de magnétorésistance à travers des jonctions tunnel à base de manganites [15, 16] ont confirmé d'une part la forte polarisation des porteurs de charge, ce qui a encore renforcé l'attrait des manganites, et d'autre part les problèmes liés aux effets d'interface, dans ce cas entre la manganite et la barrière isolante. En effet, l'amplitude de la magnétorésistance tunnel (TMR) décroît rapidement avec la température et devient négligeable à une température beaucoup plus basse que la température de Curie T_C . D'autres types de dispositifs tunnel comme les jonctions bicristallines [17], ont été développés afin de contourner ce problème mais, bien qu'ils constituent une alternative intéressante aux hétérostructures, ces systèmes présentent une dépendance analogue de la TMR et ne peuvent donc pas être intégrés dans des dispositifs à l'échelle industrielle.

L'objectif de cette étude est de développer et caractériser des interfaces dans des couches minces de manganites à valence mixte ($\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$) dans le but de mieux comprendre la relation entre les propriétés électroniques, les propriétés magnétiques et les perturbations structurales. Des phénomènes plus fondamentaux comme la magnétorésistance et l'effet Hall ont également été l'objet d'une attention particulière dans le cadre des récentes théories expliquant la transition métal-isolant dans ces composés.

Ce mémoire est composé de trois parties divisées en chapitres. La première partie décrit les principaux mécanismes physiques responsables des propriétés des manganites à valence mixte (chapitre 1), et présente une vue d'ensemble de la littérature des couches minces de manganites (chapitre 2).

La seconde partie est consacrée au travail expérimental : dans le chapitre 1 sont décrits le montage et l'automatisation d'un bâti de pulvérisation cathodique utilisé pour l'élaboration d'une grande partie des couches minces étudiées durant cette thèse ; le chapitre 2 présente les diverses techniques expérimentales employées ; le chapitre 3 est consacré à la fabrication et à la caractérisation de couches minces de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ par pulvérisation cathodique et à l'influence des conditions de dépôt.

Dans la troisième partie sont présentés la majorité des résultats expérimentaux. Ceux-ci sont regroupés autour de trois thèmes correspondant chacun à un chapitre. Le premier analyse l'effet de différents types d'interfaces sur les propriétés de magnéto-transport de couches minces de manganite. Les interfaces étudiées ici sont soit des joints de grains contenus dans le plan de la couche,

soit des interfaces artificielles (jonctions bicristallines ou interfaces de taille micronique générées par patterning laser). Dans les deux cas, une claire corrélation entre les propriétés structurales et les mesures de magnéto-transport est obtenue. La magnéto-résistance mesurée à travers les interfaces artificielles est également étudiée en fonction de la nature et de l'intensité du couplage ferromagnétique J_F : la comparaison entre les propriétés de magnéto-transport de jonctions artificielles de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.62}\text{Y}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ et SrRuO_3 indique que J_F détermine les propriétés de l'interface et de ce fait la forme et l'amplitude de la magnéto-résistance. Dans le second chapitre, les propriétés de couches minces de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ déposées sur des substrats monocristallins (SrTiO_3 , LaAlO_3 et NdGaO_3) sont étudiées via des mesures de diffraction de rayons X, de magnéto-transport et de résonance magnétique nucléaire, l'objectif étant de comprendre comment la proximité du substrat module ces propriétés. Il apparaît que les caractéristiques de la manganite près du substrat sont radicalement différentes de celles du matériau massif et que la texture magnétoélectronique des couches déposées sur SrTiO_3 présente une séparation de phases accompagnée d'une ségrégation de charges. La réduction de la densité de porteurs dans la phase ferromagnétique et métallique semble responsable de la diminution de la température de Curie observée pour les couches les moins épaisses. Le troisième chapitre de cette partie est consacré à l'étude de la magnéto-résistance anisotrope (AMR) : à bas champ, la variation angulaire de l'AMR est clairement liée à l'anisotropie magnétocristalline alors que lorsque le champ de mesure est supérieur au champ d'anisotropie, un comportement en $\sin^2\Theta$ est obtenu. La dépendance en température de la contribution intrinsèque présente un pic près de T_C pour des couches monocristallines, en analogie avec l'effet Hall extraordinaire. Les raisons de cette analogie sont discutées et les différences observées selon l'orientation du courant par rapport aux directions cristallines sont interprétées en fonction de l'anisotropie du couplage spin-orbite.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une cotutelle entre l'Institut National des Sciences Appliquées et l'Universitat Autònoma de Barcelona. Les laboratoires impliqués sont l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) et le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de Toulouse (Centre National de la Recherche Scientifique).

Première partie

Cadre général de la thèse

Chapitre 1

Les manganites à valence mixte : mécanismes physiques

1.1 Structure cristalline

Les manganites cristallisent dans la structure pérovskite ABO_3 . Celle-ci est cubique dans le cas idéal ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$, etc) mais selon la grandeur relative des rayons ioniques de A et de B, la structure peut se distordre légèrement et perdre la symétrie cubique (voir figure 1.1). Le facteur de tolérance de Goldschmidt permet de déterminer la stabilité de la structure [18] :

$$t = \frac{(r_A - r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

Si $t=1$, la structure est cubique et pour $t < 1$ apparaît une distortion rhomboédrique ou orthorhombique. Les octaèdres BO_6 sont alors inclinés par rapport aux axes cristallographiques et peuvent s'ordonner de façon périodique. Une autre conséquence de ces distortions de la maille cubique est une modulation de l'angle $B-\widehat{O}-B$, qui vaut 180° dans le cas $t = 1$ et diminue jusqu'à 156° environ pour $t \approx 0.75$, limite de stabilité de la structure pérovskite [19, 20]. Dans le cas des manganites cette modulation a des conséquences sur le recouvrement des orbitales des ions oxygène et des ions manganèse. Comme nous le verrons plus avant, l'amplitude du recouvrement pilote les propriétés de transport des manganites métalliques.

Dans le cas des manganites de type $A_{2/3}A'_{1/3}MnO_3$, selon la valeur moyenne du rayon ionique des ions A et $A' < r_A >$, la structure la plus stable est orthorhombique ou rhomboédrique, voir figure 1.2.

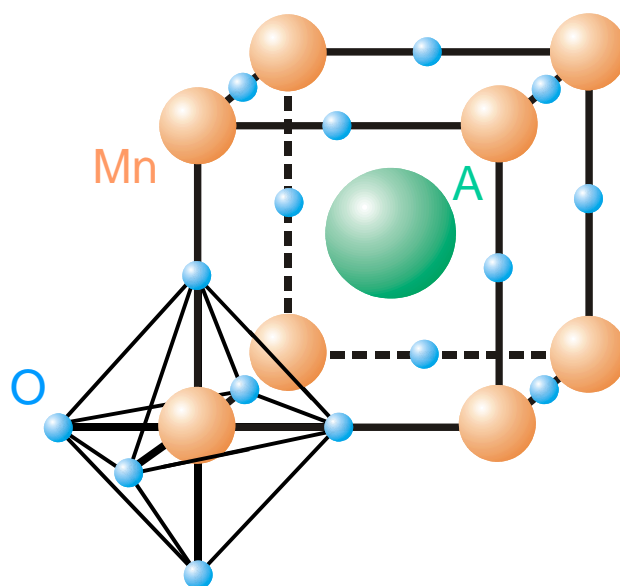
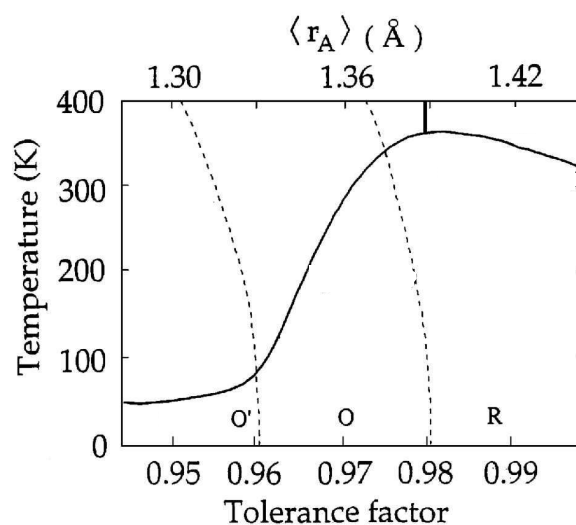


FIG. 1.1 – Structure pérovskite idéale.

FIG. 1.2 – Diagramme de phase structural du composé $A_{2/3}A'_{1/3}MnO_3$ (A est un lanthanide et $A' = Ca, Sr$ ou Ba) [21].

1.2 Structure électronique et magnétique

1.2.1 Structure électronique

Effet du champ cristallin

Dans le composé $LaMnO_3$ la valence de l'ion manganèse est $3+$ ce qui correspond à une configuration électronique $3d^4$. Les corrélations interélectroniques qui donnent lieu à la loi de

Hund dans le cadre d'un modèle d'ions libres sont perturbées par le champ électrostatique octaédrique dû aux ions oxygène. L'action de ce champ cristallin est de séparer les niveaux d'énergie des cinq orbitales d (dégénérées dans le cas de l'ion libre) en deux groupes (voir figures 1.3 et 1.4) :

- 3 orbitales t_{2g} : d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}
- 2 orbitales e_g : $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}

Les orbitales t_{2g} ont manifestement une énergie plus basse car elles sont moins sensibles à la répulsion électrostatique des orbitales des ions O^{2-} vers lesquelles pointent les orbitales e_g . Le gap Δ_{cc} ouvert entre les deux niveaux d'énergie est de l'ordre de 1.5 eV. Comme l'énergie de Hund J_H qui couple les spins des électrons occupant ces orbitales est plus grande que Δ_{cc} (environ 2 eV [22]), le spin des électrons e_g est parallèle au spin des électrons t_{2g} (voir Figure 1.4).

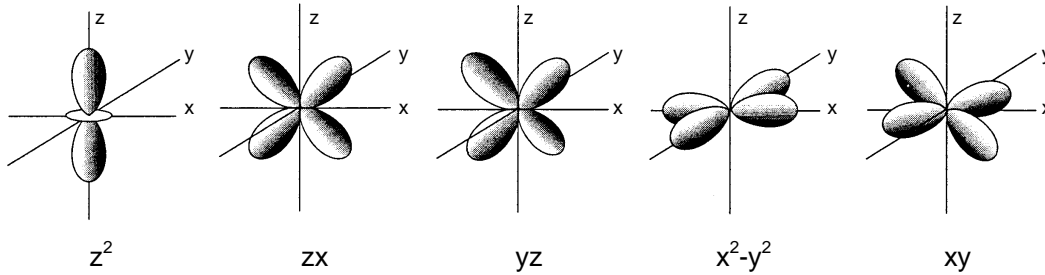


FIG. 1.3 – Représentation schématique de l'orbitale d montrant la dépendance angulaire de la densité électronique. La dépendance radiale n'est pas représentée.

Effet Jahn-Teller

Pour les ions $3d^4$ comme Mn^{3+} , il est possible de diminuer encore l'énergie coulombienne due à la répulsion des orbitales 2p des ions O par l'intermédiaire d'un nouvel abaissement de symétrie consistant en la distortion des octaèdres réguliers MnO_6 , voir Figure 1.4 [23, 24]. Ce phénomène est l'effet Jahn-Teller. L'élongation de l'octaèdre selon z stabilise l'orbitale d_{z^2} et la compression selon z l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ [21]. Cette modification structurale peut donner lieu à des déplacements corrélés et devenir un effet coopératif.

$LaMnO_3$ pour lequel la valence des ions Mn est 3+ est un composé prototype présentant une distortion Jahn-Teller coopérative. La bande e_g est séparée en deux sous-niveaux, celui de plus basse énergie (d_{z^2}) étant occupé par un électron. On dit que cet effet est coopératif car la distortion d'un octaèdre induit la distortion de ses voisins, de sorte que la configuration la plus favorable correspond alternativement à d_{z^2} selon x ou selon y (voir figure 1.5). Les orbitales

s'arrangent ainsi de façon périodique dans tout le cristal (ordre orbital). La bande correspondante est totalement remplie et le composé est donc isolant.

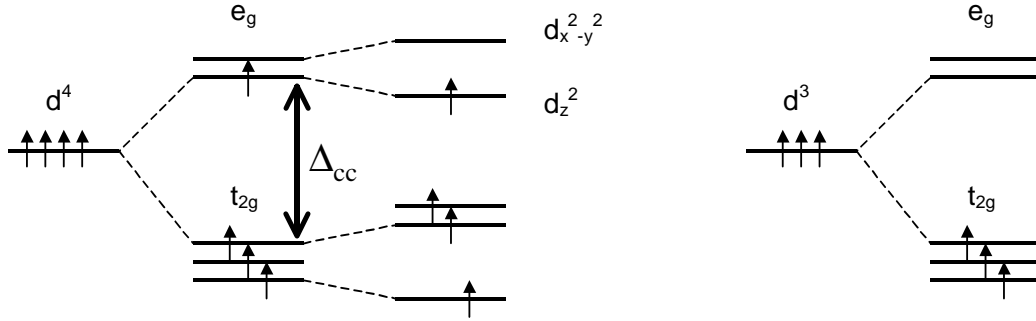


FIG. 1.4 – Occupation des niveaux d'énergie pour Mn^{4+} et Mn^{3+}

Si les ions La^{3+} sont substitués par des ions A^{2+} comme Sr^{2+} ou Ca^{2+} , les ions Mn acquièrent une valence mixte $3+/4+$ (correspondant aux configurations $3d^4$ et $3d^3$). Comme les ions $4+$ ne sont pas soumis à l'effet Jahn-Teller, la distortion coopérative et l'ordre orbital sont d'autant plus perturbés que x augmente. À partir d'une certaine valeur du dopage (qui dépend en particulier de la taille des ions occupant le site A), les électrons occupant les niveaux e_g se délocalisent, comme l'ont étudié Pickett et Singh [12]. Ces auteurs ont calculé la structure de bande du composé $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) et ont conclu que l'hybridation des orbitales Mn $3d$ (e_g) et O $2p$ conduit à la formation d'une bande qui intercepte le niveau de Fermi à température nulle pour les électrons de spin majoritaire. Pour les électrons de spin minoritaire, le niveau de Fermi traverse un gap et LCMO est donc un semi-métal. Le composé $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ est métallique pour $0.18 \leq x \leq 0.45$ [25] et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pour $0.16 \leq x \leq 0.5$ [26, 27].

Dans les manganites orthorhombiques avec $x \simeq 0.33$, l'apparition d'une distortion Jahn-Teller coopérative est observée autour de T_C à travers la diminution du rapport $c/\sqrt{2}a$ qui reflète une déformation des octaèdres MnO_6 dans le plan basal [29, 30, 31]. Celle-ci disparaît dans la phase métallique.

1.2.2 Interaction de double-échange

Le fait que ces composés soient des semi-métaux, combiné au fort couplage de Hund, implique qu'ils soient aussi ferromagnétiques (F). En effet, comme nous l'avons dit, le rapport de J_H et Δ_{cc} implique un couplage F entre le spin des électrons e_g , itinérants, et celui des ions Mn. À leur tour, les Mn qui accueillent des électrons e_g doivent avoir un spin parallèle. Les électrons e_g véhiculent donc l'interaction F et imposent que tous les sites t_{2g} accessibles soient couplés

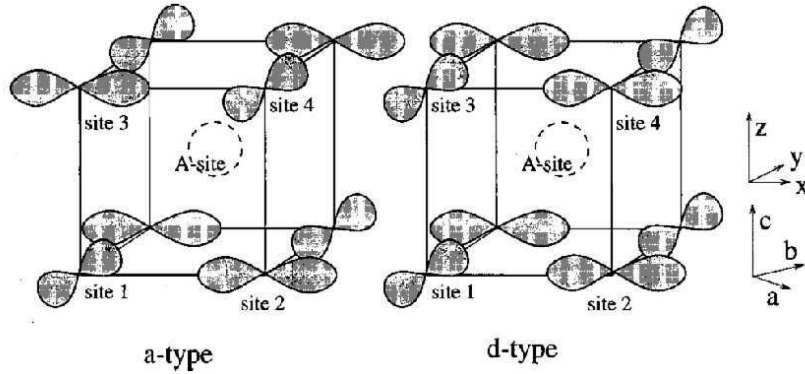


FIG. 1.5 – Les deux type d'ordre orbital possibles pour LaMnO_3 . Dans les deux cas, les moments localisés sont couplés F dans le plan (a,b), ces plans étant couplé AF entre eux. [28]

F entre eux. Si le matériau est purement et entièrement métallique à basse température, il est également F et le moment de saturation par formule unité est $4-x \mu_B$ ($3 \mu_B$ pour chaque moment localisé des ions Mn^{4+} plus $1-x \mu_B$ pour chaque électron e_g). Ce modèle dit de double-échange a été proposé par Zener en 1951 [32] et affiné en 1955 par Anderson et Hasegawa qui établirent que l'intégrale de transfert d'un électron e_g d'un site à un autre varie comme $\cos \frac{\theta}{2}$, θ étant l'angle formé par les spins t_{2g} des deux sites voisins [33, 34].

La facilité avec laquelle les porteurs vont pouvoir être transférés d'un site à l'autre va affecter l'efficacité du couplage F. Le recouvrement orbital entre ions Mn et ions O détermine la largeur de la bande e_g W. A leur tour, W et x fixent la mobilité et la densité des électrons itinérants et ainsi la constante de couplage F J. Selon le rayon ionique $\langle r_A \rangle$ des ions occupant le site A de la structure pérovskite, les liaisons Mn-O-Mn vont être plus ou moins distordues et la T_C ($\propto J$) va être affectée. Hwang *et al* [35] et Fontcuberta *et al* [36, 30] ont étudié l'évolution systématique de T_C avec $\langle r_A \rangle$ dans des échantillons de $\text{La}_{2/3-y}\text{Y}_y\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (x est constant et seuls varient les rayons ioniques). Les résultats expérimentaux montrent que lorsque $\langle r_A \rangle$ diminue, la distance Mn-O reste constante, l'angle $\widehat{\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}}$ diminue et la température de Curie s'abaisse (voir Figure 1.2). Sous l'effet d'une pression hydrostatique, l'angle $\widehat{\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}}$ se rapproche de 180° et T_C augmente [37, 38, 39].

Il semble donc clair que dans les manganites les propriétés magnétiques et de transport sont étroitement liées aux effets stériques. Par ailleurs, deux autres quantités sont susceptibles d'affecter la largeur de bande et donc l'intensité de l'interaction ferromagnétique. Premièrement, le couplage électron-phonon joue un rôle primordial comme l'ont remarqué Millis [40, 41], Fontcuberta [37] et Zhao [42, 43]. Ce couplage est fortement sensible à la distortion des octaèdres MnO_6 et module la largeur de bande W, ce qui peut conduire à une forte diminution de la température

de Curie voire à une localisation des porteurs de charge. Une façon de visualiser d'influence de l'interaction électron-phonon sur T_C consiste à modifier la fréquence de vibration du mode de phonon, ce qui peut être réalisé en changeant la masse des atomes du réseau (effet isotopique). La substitution de ^{16}O par ^{18}O dans $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ modifie ainsi l'interaction électron-phonon et induit effectivement une diminution de $\Delta T_C = 21 \text{ K}$ [42]. Dans certains cas, il est même possible d'induire une transition métal-isolant en substituant ^{16}O par ^{18}O [44]. Deuxièmement, une forte dispersion des valeurs des rayons ioniques (σ^2) conduit également à un abaissement de T_C comme l'ont montré Rodriguez-Martinez et Attfield [45]. Ainsi, pour une même valeur de $\langle r_A \rangle$, un composé présentant une valeur supérieure de σ^2 aura une T_C plus basse.

Nous verrons dans la section 1.4.1 que les effets stériques, le couplage électron-phonon et l'effet " σ^2 " sont essentiels pour comprendre la dépendance en température de la résistivité ainsi que les phénomènes d'interfaces.

1.2.3 Interaction de super-échange

Comme nous l'avons vu, les électrons de type d possèdent une riche structure orbitale avec plusieurs orientations possibles, diverses hybridations avec les orbitales 2p, la possibilité de dégénérescence, etc. Tous ces détails jouent un rôle important dans la détermination des interactions d'échange qui fixent les propriétés magnétiques des oxydes de métaux de transition, par l'intermédiaire notamment du couplage spin-orbite. Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson [46, 47, 48] permettent de déterminer le type de couplage entre deux ions Mn en fonction des configurations orbitales des électrons e_g localisés, voir Figure 1.6. Dans le cas 1, où les électrons localisés sur deux sites Mn voisins occupent deux orbitales e_g qui pointent l'une vers l'autre, le couplage sera antiferromagnétique (AF) et fort. Si deux orbitales e_g vides pointent l'une vers l'autre, le couplage sera aussi AF mais faible (cas 2). Enfin, si l'échange est dû au recouvrement entre une orbitale occupée et une orbitale vide, l'interaction résultante est F et faible (cas 3). Les oxydes de métaux de transition isolants présentent donc souvent des interactions magnétiques mais celles-ci sont généralement AF. La présence simultanée de plusieurs de ces interactions induit des structures AF variées. Dans le cas de LaMnO_3 , les spins sont couplés ferromagnétiquement dans le plan basal, ces plans étant couplés antiferromagnétiquement entre eux (structure AF de type A). Pour ce composé, deux types d'ordre orbital sont possibles (voir figure 1.5). La nature et l'intensité de ces interactions découlent directement de l'ordre orbital, conséquence de la distortion Jahn-Teller à grande échelle, et des règles de Goodenough-Kanamori. Le comportement F obtenu dans un étroit intervalle de température du diagramme de phase de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.14$) est également attribué à l'interaction de super-échange.

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

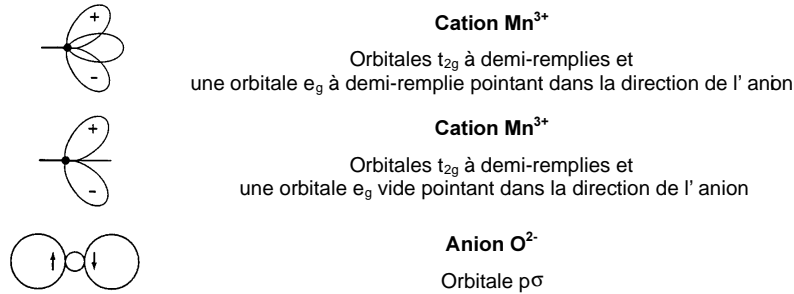


FIG. 1.6 – Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson

1.3 Propriétés et mécanismes intrinsèques de transport

1.3.1 Phase de basse température

A basse température, la conductivité électrique des composés LCMO, La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ (LBMO) et La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (LSMO) est purement métallique jusqu'à environ 0.5T_C. Au-delà, la résistivité ρ excède la limite de Mott-Ioffe-Regel (le libre parcours moyen devient plus petit que la longueur d'onde de Fermi) et la conduction ne peut donc être métallique.

Dans le régime de basse température, plusieurs modèles ont été développés afin d'expliquer la dépendance en température de ρ . Une des caractéristiques de ces manganites étant leur semi-métallicité, couplée au ferromagnétisme, le retournement de spin des porteurs de charge n'est en principe pas permis à température nulle. Lorsque l'énergie thermique devient suffisante pour rendre accessibles des états de spin minoritaires, le retournement de spin peut se produire. L'interaction électron-magnon suit cette règle et les interactions de premier ordre (induisant un retournement de spin des électrons e_g) sont donc proscrites à basse température. Par contre, les processus de deuxième ordre sont possibles et la diffusion par les magnons contribue donc à la résistivité des manganites [50].

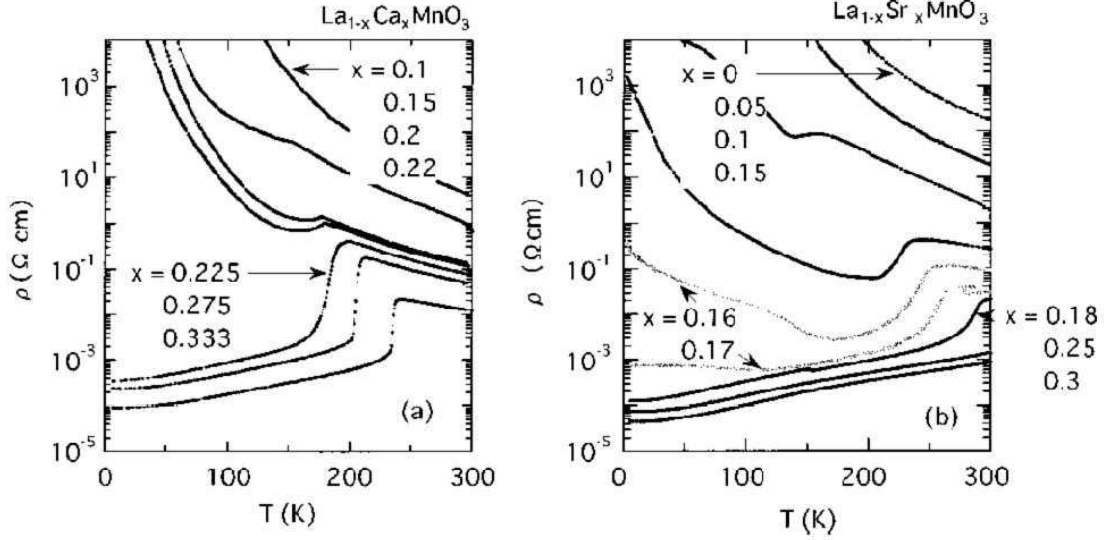


FIG. 1.7 – dépendance en température de la résistivité longitudinale de monocristaux de LCMO (gauche) et de LSMO (droite) [49].

Dans le régime $T \leq 0.5T_C$, la dépendance en température de ρ a été calculée dans le cadre du modèle de double-échange par Kubo et Ohata [50]. Celle-ci est effectivement dominée par un terme en $T^{9/2}$ ($\rho(T) \simeq \rho_{9/2}T^{9/2}$) provenant de processus de diffusion d'ordre 2 des électrons par les magnons, défini par :

$$\rho_{9/2} = \left(\frac{3a\hbar}{32\pi e^2} \right) (2 - n/2)^{-2} (6\pi^2 n)^{5/3} \left(2.52 + 0.0017 \frac{D}{a^2 t} \right) \left(\frac{a^2 k_B}{D(6\pi^2)^{2/3} (0.5^{2/3} - n^{2/3})} \right)^{9/2} \quad (1.2)$$

où t est l'intégrale de saut, a le paramètre de maille, n la densité de porteurs et D la rigidité moyenne du réseau de spins. Comme D vaut environ $100 \text{ meV } \text{Å}^2$ [51], $0.0017 D / a^2 t \ll 2.52$ et $\rho_{9/2} \propto D^{-9/2}$. Par ailleurs, il a été mis en évidence par Zhao *et al* [52] que $D/k_B T_C$ est une constante pour les manganites (environ 6 Å^2). De plus, dans le cadre de ce modèle, l'identification du terme en $T^{9/2}$ constitue selon Zhao et Keller [53] une preuve de la semi-métallicité des manganites métalliques.

Un terme en T^2 a également été identifié et attribué aux interactions électron-électron [54, 55] et/ou aux interactions électron-magnon de premier ordre, possibles pour $T \geq 20\text{K}$ lorsque les

états e_g de spin minoritaire deviennent accessibles grâce à l'agitation thermique [56].

Récemment, Calderón et Brey [57] ont étudié la dépendance de la résistivité à basse température d'un système soumis au double-échange. Ils ont obtenu une dépendance en $T^{5/2}$ due au couplage entre les ondes de spins des ions t_{2g} et celles des électrons itinérants (dans ce modèle, les ondes de spins sont donc "composites").

Il semble donc clair que la diffusion par les magnons joue un rôle prépondérant à basse température, mais la quantification de cet effet reste une question ouverte. La comparaison avec les données expérimentales est donc cruciale. D'après ces résultats, la résistivité à basse température pourrait être modélisée par une des deux équations suivantes :

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{9/2} T^{9/2} \quad (1.3)$$

$$\rho = \rho_0 + \rho_{5/2} T^{5/2} \quad (1.4)$$

et c'est l'accord entre les courbes mesurées pour des échantillons optimaux et les courbes ajustées par ces équations qui doit permettre d'incliner vers l'un ou l'autre des modèles théoriques (voir Partie III 6.3.1).

1.3.2 Phase de haute température

Dans le régime paramagnétique-isolant, il semble désormais clair que la présence de désordre magnétique et non-magnétique conduit à une localisation des porteurs de charge via le mécanisme de localisation de Anderson [58]. Les sources de désordre non-magnétique incluent :

- la substitution des ions La par les ions Ca, Ba ou Sr ;
- la différence de distortion structurale autour des ions Mn selon la valence (3+ ou 4+) (effet Jahn-Teller) ;
- des fluctuations de la densité de porteurs induite par la présence de clusters surdopés.

Le désordre magnétique apparaît quant à lui lorsque la température augmente et se rapproche de T_C . Par ce mécanisme de localisation, les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} deviennent discernables ce qui donne lieu à la formation de polarons diélectriques (polarons de Holstein ; le volume de l'octaèdre MnO_6 dépend de la répulsion coulombienne entre les ions Mn et O et donc de la valence de l'ion Mn, 3+ ou 4+) et de polarons Jahn-Teller (la forme de l'octaèdre MnO_6 dépend de la valence des ions Mn car l'ion Mn^{3+} est sensible à la distortion Jahn-Teller alors que l'ion Mn^{4+} ne l'est pas). Ces deux effets combinés induisent une importante variété d'environnements pour les électrons e_g , ce qui augmente le désordre non-magnétique et la tendance à la localisation.

L'effet du désordre magnétique sur les propriétés des porteurs a été étudié par Coey *et al* [59, 60] et la formation de polarons ou auto-piégeage des porteurs (self-trapping) a été mis en évidence par plusieurs études [61, 62, 63].

Dans ce régime, la conduction s'effectue par sauts et le transport est thermiquement activé. La résistivité dans la phase isolante peut être modélisée par une loi d'Arrhénius ($\rho \propto e^{-E_a/k_B T}$, E_a étant l'énergie d'activation) ou par une dépendance du type *variable-range hopping* [16].

1.3.3 Séparation de phases

Même s'il a été suggéré qu'un système sensible au double-échange est métastable dans la limite d'un faible dopage et que la nucléation de régions aux propriétés magnétoélectroniques différentes peut alors se produire naturellement et sans que d'autres ingrédients doivent être ajoutés [64, 65], la présence d'un fort désordre magnétique (qui peut être induit par l'agitation thermique par exemple) favorise la localisation des porteurs de charge. Dans le régime F, lorsque le désordre atteint un certain degré, la compétition entre cet effet et l'interaction de double-échange peut aboutir à la coexistence de régions comportant des électrons localisés et d'autres présentant un comportement métallique. C'est ce qu'on appelle une séparation de phases.

Cette séparation va se produire plus ou moins facilement selon la relation entre les interactions d'une part, et le désordre d'autre part. Ce phénomène a été modélisé récemment par des simulations Monte Carlo [66]. Dans cette étude, les auteurs considèrent un modèle intégrant le transfert t des électrons e_g de site à site, le fort couplage de Hund entre porteurs et ions t_{2g} , l'interaction AF J_{AF} entre les ions t_{2g} due au super-échange et le couplage électron-phonon lié à l'effet Jahn-Teller. Le désordre est introduit en permettant au rapport J_{AF}/t de fluctuer dans un intervalle large de 1 à 5 % autour de la valeur correspondant à un système non désordonné. Les résultats des simulations indiquent que le système minimise son énergie via la création de régions AF dans une matrice F ou vice-versa selon la valeur de x . Les clusters obtenus ont la même densité électronique indépendamment de la nature du couplage et ont une taille variable pouvant atteindre près d'un micron.

Ces résultats suggèrent que l'effet du désordre dans l'intensité des interactions induit naturellement une séparation entre deux phases et que la nature microscopique du désordre (dispersion des valeurs de $\widehat{\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}}$ induisant une fluctuation de l'intégrale de transfert t , désorientations des spins t_{2g} , renforcement local du super-échange, etc) n'est pas déterminante du moment que ce désordre est suffisamment important.

Une séparation de phase a été observée expérimentalement dans les manganites dopées ($x=1/3$). Dans une couche mince de LCMO, proche de la transition métal-isolant, Fäth *et al* [67] ont observé une forte inhomogénéité de la conductance, ce qui est interprété par la coexistence de régions métalliques et de régions fortement résistives (voir Fig. 1.8). Dans le cas d'un désordre suffisamment important, la séparation de phases peut se produire non seulement proche de T_C mais également à basse température comme c'est le cas dans le système $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ étudié par Uehara *et al* [68]. Les clusters F observés dans cette étude ainsi que dans celle de Fäth *et al* [67] ont des tailles dans l'intervalle 10 nm - 1 μm avec une large distribution de dimensions et de formes.

1.3.4 Transition métal-isolant

En 1995, Millis a brillamment remarqué que les propriétés de transport des manganites à valence mixte ne pouvaient pas être expliquées quantitativement par le modèle du double-échange et qu'il fallait ajouter un certain nombre d'ingrédients au modèle afin de pouvoir rendre de compte de la dépendance en température de la résistivité observée expérimentalement [40]. Notamment, le couplage électron-phonon joue un rôle crucial. Celui-ci se manifeste d'autant plus que la température augmente et réduit sensiblement l'énergie cinétique des électrons de conduction près de T_C . A haute température, les porteurs se localisent et forment ainsi des polarons, ce qui mène à une conduction thermiquement activée.

Récemment, plusieurs études ont suggéré que dans les manganites, la transition métal-isolant est de nature percolative, les inhomogénéités apparaissant sous l'effet du désordre (magnétique et non magnétique) [68, 69]. Dans ce cadre, dans le régime paramagnétique, au fur et à mesure que la température diminue et se rapproche de T_C , le désordre magnétique s'amenuise et commencent à apparaître des clusters de spins corrélés au sein desquels la conduction est métallique. Lorsque l'ordre magnétique devient suffisamment important par rapport au désordre induit par l'énergie thermique, ces clusters commencent à interagir et des chemins de percolation se créent entre eux (voir Figure 1.8). La matrice dans laquelle sont immergées ces zones métalliques est un réseau de polarons. A partir du moment où suffisamment de clusters sont connectés et qu'un chemin infini de percolation existe, la conduction devient pseudo-métallique et on a $\partial\rho/\partial T > 0$. Le pic caractéristique des courbes de résistivité obtenu pour $T=T_p$ ($\simeq T_C$) provient du passage du régime métallique au régime thermiquement activé.

Même si la dépendance en température de la résistivité des manganites métalliques a été reliée à la décroissance de l'aimantation [70, 71], l'accroissement rapide de la résistivité entre $T_C/2$ et T_C a été récemment interprété comme provenant de la présence de régions dans lesquelles les porteurs de charge sont localisés, ce qui implique un rétrécissement considérable des chemins de conduction [69]. Dans ce régime, ces régions sont reliées à la matrice métallique et le transport des porteurs par sauts, bien que peu probable car la température est assez basse, entraîne aussi une augmentation de ρ . Dans cet intervalle de température, l'application d'un champ magnétique réoriente les spins et diminue le désordre magnétique, ce qui a pour conséquence de multiplier et d'élargir les chemins de conduction, tout en réduisant la proportion des régions isolantes (voir figure 1.8). Ces deux effets combinés donnent lieu à un fort abaissement de la résistivité et donc à une forte magnétorésistance, définie par $MR = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(0)$, dite colossale car elle peut atteindre des valeurs de presque 100 %.

Il convient également de mentionner que la conduction par saut peut impliquer non deux sites comme nous l'avons considéré jusqu'à présent mais des triplets de sites. Dans cette situation se produisent des effets quantiques non conventionnels et propres aux matériaux sensibles au double-échange [69] que nous aborderons dans le paragraphe suivant.

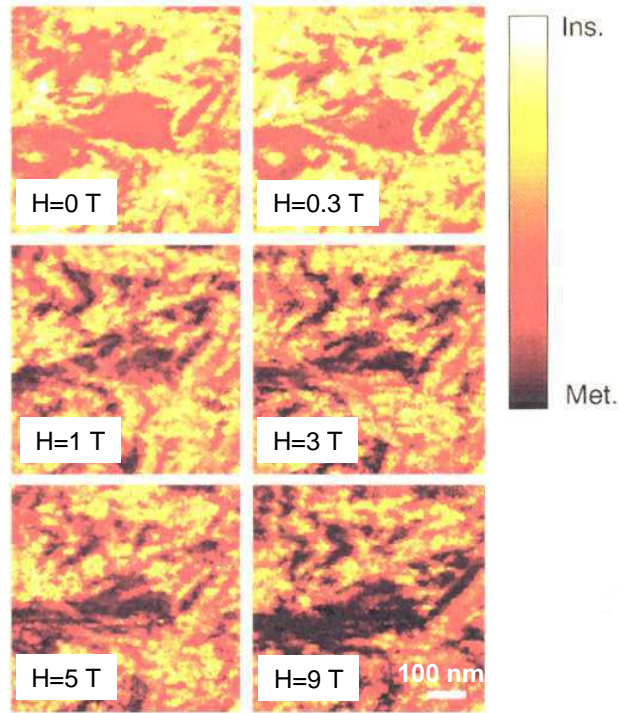


FIG. 1.8 – Images de microscopie à effet tunnel représentant la variation locale de la conductivité d’une couche mince de LCMO proche de T_C sous l’application d’un champ magnétique. On distingue une nette inhomogénéité entre deux types de régions dont la proportion change avec le champ (d’après [67]).

1.3.5 Effet Hall ordinaire, effet Hall extraordinaire

Dans les matériaux magnétiques, en plus de l’effet Hall ordinaire apparaît un second effet dit extraordinaire. Une formule générale pour décrire la résistivité transversale ρ_{xy} est :

$$\rho_{xy} = R_{HO}B + \mu_0 R_{AHE}M \quad (1.5)$$

où R_{HO} et R_{AHE} sont les coefficients d’effet Hall ordinaire et extraordinaire, respectivement, et M l’aimantation.

Les valeurs de R_{HO} obtenues pour LCMO et LSMO varient entre 10^{-10} et $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$, ce qui équivaut dans un modèle d’électrons libres ($R_{HO}=1/ne$) à 1.5 - 2.5 porteurs par formule unité, soit beaucoup plus que le nombre de porteurs attendu ($n \simeq x \simeq 0.33$). Les raisons de cette différence sont peu claires mais il semble logique qu’un modèle aussi simple ne puisse pas s’appliquer aux manganites. Le signe obtenu pour l’effet Hall ordinaire indique que les porteurs

sont des trous, en accord avec les modèles. Dans un modèle à deux bandes, le coefficient Hall est relié à la densité de porteurs n (trous : h ; électrons : e) et à leur mobilité μ pour chaque bande.

$$R_{\text{HO}} = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} = \frac{n_h - n_e \mu^*{}^2}{e(n_h + n_e \mu^*)^2} \quad (1.6)$$

μ^* étant le rapport μ_e/μ_h ; μ^* peut être estimé en utilisant des valeurs de n_h et n_e de la littérature. Pour $n_h = 0.55$ et $n_e = 0.05$ (par formule unité) [72], μ^* vaut environ 2.3 à basse température pour une couche de LCMO [73].

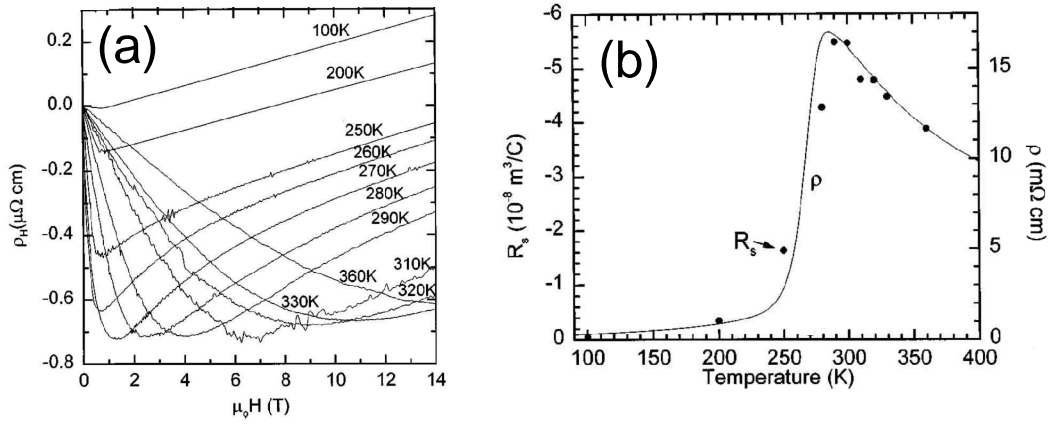


FIG. 1.9 – Dépendance en température et en champ de ρ_{xy} (a). Dépendance en température du coefficient d'effet Hall extraordinaire (b) [74].

L'effet Hall extraordinaire a été mesuré par plusieurs groupes dans des monocristaux et des couches minces de manganite [74, 75, 76, 73]. La dépendance en température de R_{AHE} est analogue à celle de ρ (voir figure 1.9). Jakob *et al* ont établi la relation empirique $R_{\text{AHE}} \propto \rho^{1.56}$ pour $T < T_P$. Les mécanismes traditionnels donnant lieu à l'effet Hall extraordinaire, c'est à dire les processus de *side-jump* ou de *skew scattering* [77] prévoient une dépendance de R_{AHE} quadratique ou linéaire avec ρ_{xx} , respectivement. Le coefficient obtenu correspond donc à une situation intermédiaire entre ces deux cas. Ce résultat ainsi que le fait que le transport puisse s'effectuer par sauts pour $T \geq T_C/2$ suggèrent qu'un modèle plus adéquat est nécessaire pour comprendre quantitativement l'effet Hall extraordinaire dans les manganites.

Récemment Lyanda-Geller *et al* ont proposé que, dans les manganites, l'effet Hall extraordinaire est dû aux interférences entre le transfert par saut d'un porteur entre deux sites d'une part, et le transfert (assisté par phonon) via un troisième site d'autre part [69, 78]. Ce type d'interférence, qui se produit de façon optimale pour des configuration de spins particulières, combiné aux effets du couplage spin-orbite au niveau des trois sites (analogues au couplage de

Dzyaloshinski-Moriya [79, 80]) donne lieu à la contribution extraordinaire de l'effet Hall. Cet effet est maximal pour $T \approx T_C$ car de telles configurations de spins (de type *hérisson*) sont fréquentes et assez stables dans ce régime [81]. Une telle dépendance en température de R_{AHE} est observée expérimentalement, même si la séparation des deux contributions (ordinaire et extraordinaire) n'est pas nécessairement directe et impose généralement de faire certaines approximations (voir Partie II 4.3.3).

Caldéron et Brey ont également calculé la dépendance en température de l'effet Hall extraordinaire dans un système de double-échange [82] (donc dans un modèle de bandes) et ont obtenu une dépendance présentant un maximum pour une température légèrement supérieure à T_C , bien que dans ce modèle la résistivité ne présente pas de transition métal-isolant. Comme dans le modèle de Lyanda-Geller, l'origine de cette dépendance est liée à l'existence de phases quantiques (ici des phases de Berry [83]), le rôle du couplage spin-orbite étant également primordial.

Les deux études théoriques mentionnées précédemment apportent de nouveaux ingrédients pour la compréhension de l'effet Hall extraordinaire dans les manganites, mais les divergences entre les deux modèles montrent que des études systématiques et la confrontation avec des données expérimentales sont nécessaires afin d'établir avec assurance les causes de cet intéressant phénomène de magnéto-transport.

1.3.6 Magnéto-résistance anisotrope

La magnéto-résistance anisotrope (AMR) est un autre phénomène de magnéto-transport existant pour tous les matériaux ferromagnétiques. L'AMR est généralement définie par :

$$\text{AMR} = \frac{\rho_{//} - \rho_{\perp}}{\rho_{//} + 2\rho_{\perp}} \quad (1.7)$$

L'AMR provient de la dépendance de la résistivité avec l'angle Θ que forme le vecteur densité de courant \vec{j} et l'aimantation \vec{M} . Cette fonction inclut la dépendance angulaire de \vec{M} due à l'anisotropie magnétocristalline et un facteur A reflétant la dépendance en température et en champ lorsque l'aimantation est saturée quelle que soit l'orientation du champ, celui-ci donnant une variation angulaire en \sin^2 :

$$\rho(\vec{M}, \vec{j}) = f(\vec{M}(\vec{H})) A(H, T) \sin^2(\widehat{\vec{j}, \vec{M}}) \quad (1.8)$$

Dans les matériaux magnétiques, l'AMR provient généralement de l'interaction entre les porteurs de charge, les configurations orbitales et les moments localisés orientés par le champ magnétique. Lorsqu'un matériau présente une contribution orbitale à son moment magnétique, l'interaction coulombienne entre les électrons de conduction et la distribution de charge non-sphérique donne lieu à une anisotropie des phénomènes de diffusion et ainsi à une AMR. Ce mécanisme s'appelle "quadrupole scattering" (voir par exemple [84, 85]).

Dans les manganites, l'AMR a été étudiée par quelques groupes, notamment le groupe de Madison [86, 87, 88, 89] et le groupe de Sheffield [90]. Son amplitude est beaucoup plus faible que la magnétorésistance colossale et apparaît donc moins intéressante pour d'éventuelles applications. Cependant, certaines anomalies de l'AMR dans les manganites peuvent être très instructives du point de vue des phénomènes de transport fondamentaux et de l'interaction subtile entre les électrons de conduction, les moments localisés et la configuration orbitale via le couplage spin-orbite.

Une des différences principales en ce qui concerne l'AMR des manganites par rapport à celles des matériaux ferromagnétiques conventionnels est la dépendance en température de son amplitude. Dans ces composés "classiques", l'AMR suit une dépendance en température analogue à celle du carré de l'aimantation [91, 92], alors que dans les manganites, l'AMR augmente avec T pour atteindre un maximum aux environs de T_C [90, 89, 93]. Cet effet n'est actuellement pas compris bien que Ziese *et al* et O'Donnell *et al* aient suggéré que le couplage spin-orbite puisse jouer un rôle primordial. La similarité de la dépendance en température de l'AMR de PrAl_2 [94], composé pour lequel le "quadrupole scattering" est important, suggère qu'une certaine anisotropie de l'interaction entre porteurs de charges et moments localisés / configurations orbitales pourrait être responsable de la dépendance particulière observée pour LCMO (voir figure 1.10). La distortion Jahn-Teller coopérative apparaissant dans ce composé proche de T_C est susceptible d'induire une telle anisotropie. Nous reviendrons sur les possibles mécanismes donnant lieu à l'AMR dans les manganites à valence mixte dans le chapitre 3 de la Partie III.

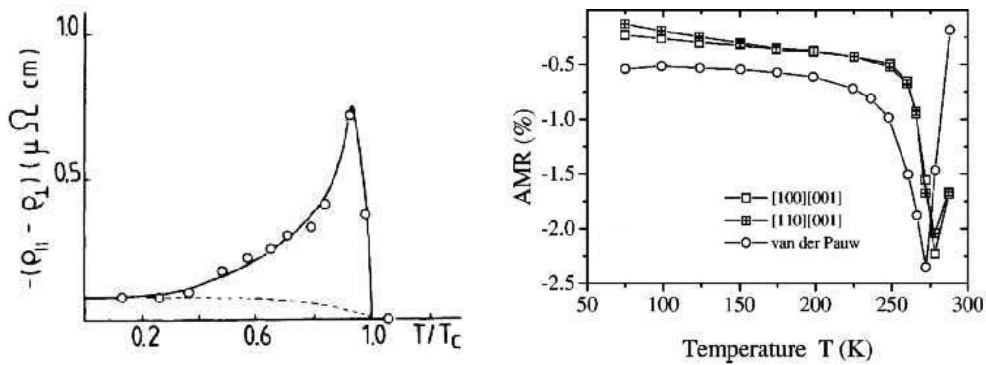


FIG. 1.10 – Dépendance en température de l'AMR obtenue par Sablik *et al* [94] pour un cristal de PrAl_2 et par Ziese *et al* [90] pour une couche de LCMO ($T_C \simeq 270\text{K}$).

1.4 Propriétés extrinsèques et d'interface

1.4.1 Effet d'interface sur les interactions magnétiques

Comme nous l'avons vu en 1.2.2, la largeur de bande W et la température de Curie sont extrêmement sensibles à l'amplitude du recouvrement orbital des ions Mn et O, et donc fortement affectées par la fermeture de l'angle $\widehat{\text{Mn-O-Mn}}$. L'interaction de super-échange est beaucoup moins sensible à cette variation angulaire et, dans le cas d'une diminution de $\widehat{\text{Mn-O-Mn}}$, il est possible que cette dernière interaction domine le double-échange et impose ainsi le comportement magnétique du composé. Par exemple, si $\widehat{\text{Mn-O-Mn}}$ diminue pour valoir 156° - 158° , le double-échange est fortement affaibli alors que l'interaction de super-échange tend à induire un ordre antiferromagnétique. Ainsi, dans le cas d'une distortion trop importante, l'interaction dominante peut ne plus être le double-échange mais le super-échange auquel cas le composé devient isolant [35]. Dans le cas d'une distortion moins prononcée, si la dispersion entre les valeurs des rayons ioniques et donc des angles $\widehat{\text{Mn-O-Mn}}$ par rapport à la valeur moyenne est importante, la T_C diminue et la résistivité à basse température ρ_0 augmente [38, 95]. Le désordre structural est une cause de localisation des porteurs (voir page 23) et peut induire des résistivités très importantes à basse température où l'énergie thermique est trop faible pour induire une conduction par sauts efficace. Les surfaces et les interfaces sont typiquement des régions susceptibles de présenter un fort désordre structural. A la surface de nanoparticules (joints de grains) ainsi qu'à la surface des échantillons, on peut donc s'attendre à observer un comportement non métallique et F mais isolant et/ou AF.

Les propriétés magnétiques de la surface d'échantillons de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ont été étudiées par Park *et al* [96]. La mesure de l'aimantation à 0.5 nm et 5 nm de profondeur par spectroscopie électronique polarisée en spin et par dichroïsme magnétique, respectivement, révèle une décroissance en température beaucoup plus rapide que celle l'aimantation du bulk. Des mesures de réflectométrie de neutrons sur une couche mince de LSMO ont également détecté une réduction du moment magnétique de saturation en surface et à l'interface avec un substrat de SrTiO_3 [97]. Calderón *et al* [98] ont calculé la dépendance en température de l'aimantation de surface dans le cas $x=0.3$, en considérant que les ions de la surface et leurs proches voisins sont perturbés par la perte de la symétrie cubique, et ont obtenu des résultats similaires aux données expérimentales de Park *et al*.

En plus de ces effets, il convient de considérer l'éventuelle différence de stœchiométrie par rapport au bulk provenant d'une reconstruction de surface apparaissant pour minimiser l'énergie [99]. Ces modifications sont également susceptibles d'affecter les propriétés magnétiques de l'interface.

1.4.2 Conséquence pour les propriétés de transport

Ces données suggèrent que des régions présentant un fort désordre structural, comme les joints de grains, sont susceptibles de présenter des propriétés magnétiques et de transport différentes de celle du bulk

Dans ce cadre, la résistivité d'échantillons présentant une importante densité de régions de fort désordre structural doit être supérieure à celle d'échantillons monocristallins. En effet, il a été observé expérimentalement que la résistivité de couches minces de LCMO augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque la taille des grains diminue (voir Figure 1.11) [100, 101, 102]. La T_P se voit peu affectée par ce changement structural et deux conclusions viennent à l'esprit : dans les manganites, la résistivité est dominée par les joints de grains alors que le comportement magnétique est régi principalement par le bulk. Gupta *et al* [100] ont proposé que la résistivité des joints de grains peut se décomposer en une composante structurale ($\rho_{\text{str}} \simeq 200 \text{ } \Omega\text{cm}$) et une composante magnétique ($\rho_{\text{mag}} \simeq 1 \text{ } \Omega\text{cm}$), toutes deux beaucoup plus importantes que la résistivité du bulk à basse température ($\rho_0 \simeq 140 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ pour LCMO).

La dépendance en champ magnétique de la résistivité d'échantillons polycristallins est également très différente de celle du bulk (voir Fig. 1.12) [100, 103]. Alors que dans des échantillons monocristallins, la magnéto-résistance à basse température est quasi-nulle, une forte MR apparaît dans des échantillons polycristallins. La dépendance en champ de la magnéto-résistance est en général hystérétique, le cycle obtenu étant symétrique par rapport à $H=0$, et présente deux régimes distincts : ρ décroît fortement à champ faible (low-field magnetoresistance LFMR), puis à partir d'environ 1 kOe, la décroissance est plus douce (high-field magnetoresistance HFMR) et ne s'arrête pas, même à très fort champ. La LFMR diminue lorsque la température augmente alors que la HFMR reste constante. La pente de la HFMR est d'autant plus forte que la taille des grains est faible [102].

La raison de l'existence d'une HFMR pour les échantillons polycristallins réside dans la présence d'un fort désordre de spin accompagnant le désordre structural qui apparaît naturellement aux joints de grains et est favorisée par la forte polarisation des porteurs de charge [104] (proche de 100 % [105, 13, 106]) . Ce désordre magnétique se reflète dans la valeur de ρ_{mag} et peut être réduit sous l'application d'un champ magnétique. La contribution magnétique des joints de grains à la résistivité diminue progressivement et une magnéto-résistance de fort champ se développe.

La forte dépendance en champ de la MR observée à $H \leq 1 \text{ kOe}$ s'explique par le transfert par effet tunnel des porteurs polarisés d'un grain à l'autre à travers un joint de grain [103]. Nous reviendrons sur ce point à la fin du paragraphe suivant.

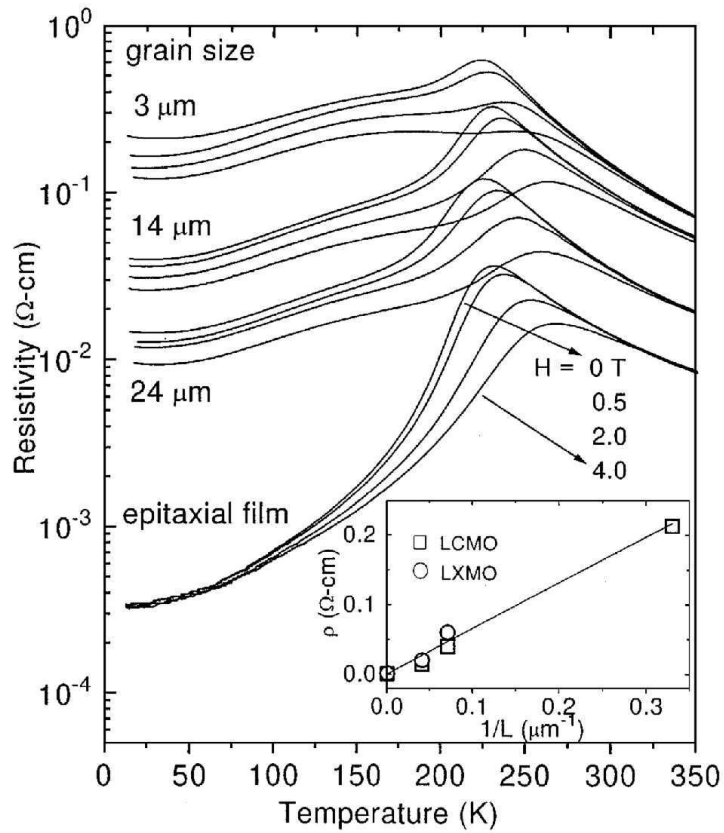


FIG. 1.11 – dépendance en température de la résistivité de couches minces épitaxiales et polycristallines de LSMO. L’encart représente l’évolution de la résistivité à basse température en fonction de l’inverse de la taille des grains [100].

1.4.3 Effet tunnel polarisé en spin

L’effet tunnel polarisé en spin consiste à transférer des électrons d’un matériau magnétique vers un autre matériau magnétique à travers une barrière isolante. Comme les électrons de conduction qui participent au transfert ne sont pas présents en même nombre selon leur spin, la résistance tunnel va dépendre de la densité d’états des deux sous-bandes de spin des électrodes de départ et d’arrivée, voir Figure 1.13.

L’échantillon prototype pour l’étude de l’effet tunnel polarisé en spin est une jonction du type métal F-isolant non magnétique-métal F. Les premières études sur de tels systèmes ont été réalisées par Tedrow et Meservey [5, 6] au début des années 70. En 1975, Jullière a proposé un modèle phénoménologique pour décrire l’amplitude de la magnétorésistance tunnel [107] :

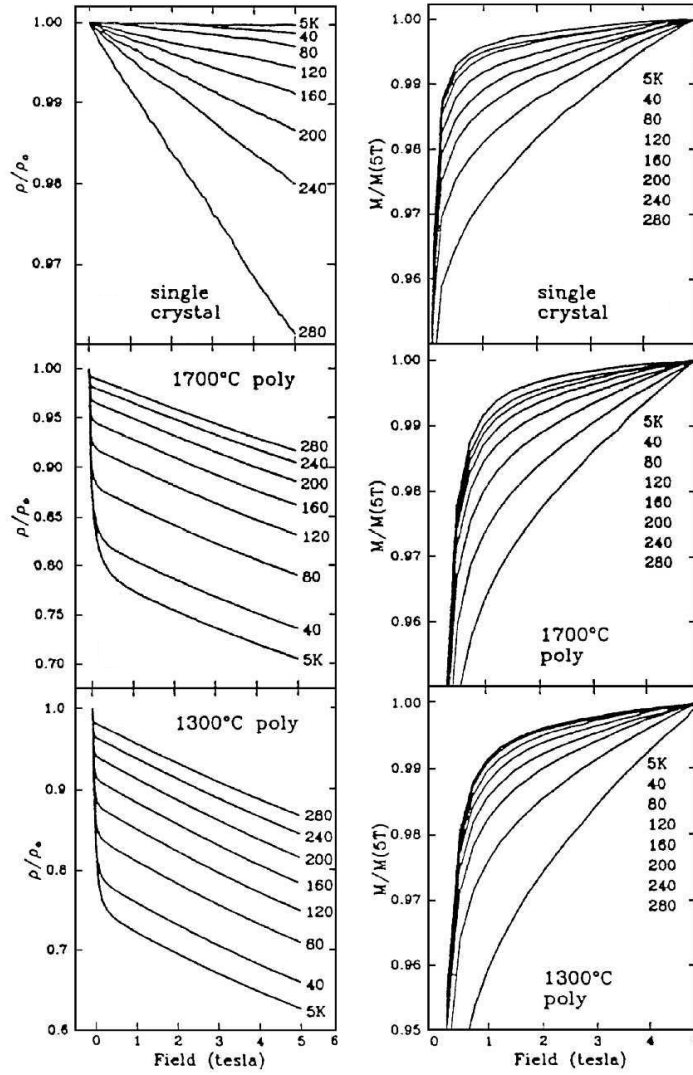
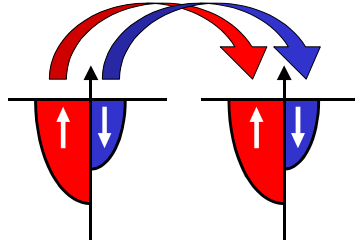


FIG. 1.12 – Comparaison de la magnétorésistance et de l'aimantation à plusieurs températures pour un monocristal et des céramiques polycristallines de LSMO [103].

$$\text{TMR} = \frac{\Delta\rho}{\rho_{\text{AP}}} = \frac{2PP'}{1 + PP'} \quad P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (1.9)$$

P et P' étant la polarisation de chaque électrode (n_{\uparrow} et n_{\downarrow} : densités d'états au niveau de Fermi de la bande de spin majoritaire et minoritaire respectivement) et ρ_{AP} la résistivité de

Configuration parallèle (P) : conductance élevée



Configuration antiparallèle (AP) : conductance faible

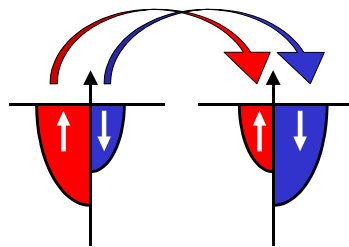


FIG. 1.13 – Représentation schématique du mécanisme d'effet tunnel polarisé en spin. Si les électrodes sont AP la conductance est plus faible que dans la configuration P.

la jonction dans le cas où l'aimantation des deux électrodes est antiparallèle (AP). Dans le cas d'un semi-métal, $P=1$ et la formule précédente prédit une MR de 100 %. La dépendance de la conductance avec la tension appliquée (dc-bias) est quadratique dans le cas d'une jonction idéale [7]. Cependant, si le processus tunnel est assisté par des défauts non-magnétiques ou magnétiques (pouvant donner lieu à un retournement du spin des porteurs [65]), l'expression de la conductance peut contenir d'autres termes en V^x , la détermination de x pouvant permettre d'identifier le mécanisme dominant [108].

Des modèles plus élaborés adaptés aux composés sensibles à l'interaction de double-échange ont récemment été élaborés. Parmi ceux-ci, le modèle d'Itoh *et al* [109] donne la dépendance en température de la MR dans un tel système. Sa décroissance avec T est plus forte que celle de l'aimantation (en accord avec les valeurs des magnétorésistances obtenues sur des jonctions tunnel de manganite) mais ne s'annule que à $T = T_C$.

Dans le cas d'échantillons polycristallins, si la résistivité d'un joint de grain est suffisamment élevée de sorte qu'il est possible de l'assimiler à une barrière tunnel large de quelques nanomètres (ce qui est le cas pour les manganites), la magnétorésistance de l'échantillon peut également présenter une contribution provenant de phénomènes de transport par effet tunnel polarisé en spin. Dans ce contexte, la LFMR observée pour des échantillons polycristallins de manganite peut

s'expliquer par le scénario suivant. A champ nul, l'aimantation des grains (considérés comme monodomains) est fortement désordonnée d'un grain à l'autre. Les porteurs polarisés (leur spin est parallèle à l'aimantation du grain de départ) voient donc une résistance assez forte car l'aimantation du grain d'arrivée n'est pas collinéaire à leur spin. L'application d'un faible champ aligne l'aimantation de tous les grains et facilite le transfert des porteurs. La résistivité diminue brusquement lors du retournement global de l'aimantation des grains. La résistivité est maximale lorsque les grains sont le plus désordonnés, c'est-à-dire lorsque $H=H_C$ ($M=0$) [110].

1.4.4 Dispositifs

Jonctions tunnel

Le transport par effet tunnel polarisé est donc particulièrement efficace dans les manganites du fait de la forte polarisation des porteurs de charge. La forte MR qui apparaît à bas champ permet d'imaginer des nombreux dispositifs basés sur la détection d'un champ magnétique avec une forte sensibilité (de l'ordre de 30% par kOe). Cependant, même si la LFMAR de céramiques polycristallines est forte, ces échantillons n'exploitent pas le maximum du potentiel découlant de cette polarisation exceptionnelle. Un échantillon idéal serait une jonction tunnel "manganite - isolant non magnétique - manganite". Ce type de dispositif a été réalisé pour la première fois en 1996 au Watson Research Center d'IBM [15]. Sa fabrication sera décrite dans le chapitre suivant. La réponse en champ d'un tel dispositif est présentée Figure 1.14. La différence de résistivité entre les configurations parallèle et antiparallèle donne une MR de 86 % à 4.2 K.

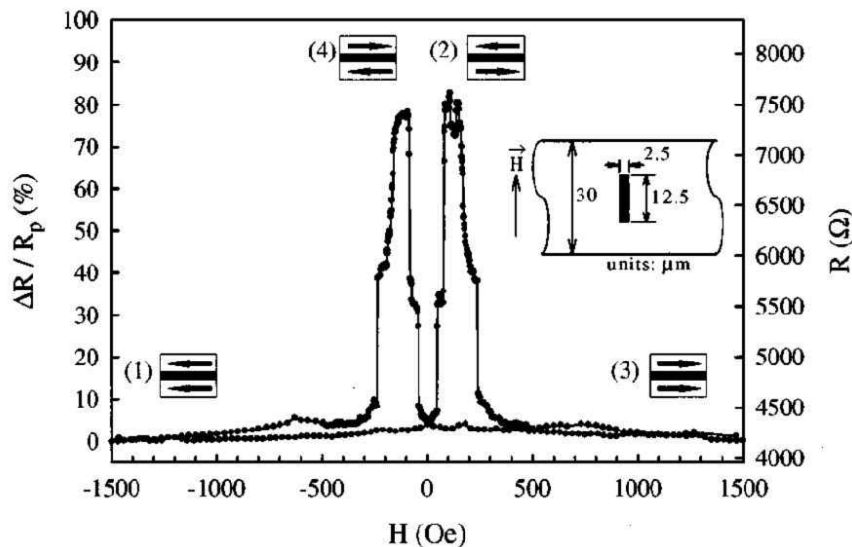


FIG. 1.14 – Réponse en champ d'une jonction tunnel LSMO-STO-LSMO à 4.2 K [111].

Autres types de dispositifs

La forte magnéto-résistance persistant à température ambiante dans ces céramiques de LSMO ou de $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ a été mise à profit par plusieurs groupes pour la fabrication de prototypes de capteurs et de dispositifs divers fonctionnant à 300 K. Parmi ceux-ci, on peut citer un capteur de champ, réalisé par Xu *et al* [112], un prototype de mémoire [113] et plusieurs types de potentiomètres sans contact développés par Balcells *et al* [114, 115]. Ce dernier dispositif présente un intérêt pour des applications industrielles et notamment l'industrie automobile. La T_C du LSMO (370 K) n'est toutefois pas assez élevée pour que ce capteur soit opérationnels dans l'intervalle de température requis mais sa fabrication démontre la faisabilité de capteurs magnéto-résistifs basés sur la CMR.

Une autre application possible des manganites provient de la forte pente $\partial R/\partial T$ qui a été utilisée par le groupe du Maryland pour la fabrication de prototypes de bolomètres pour la détection de rayonnement micro-ondes [116].

Les manganites à valence mixte présente donc une grande variété de propriétés atypiques dont l'origine réside dans la compétition entre les diverses forces de couplage et énergies d'interaction qui fait du système $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ un laboratoire pour la physique de l'état solide actuelle. Par ailleurs, les propriétés exceptionnelles des manganites ont permis leur intégration dans des prototypes de dispositifs variés même si l'impossibilité d'obtenir des performances satisfaisantes au-delà de la température ambiante ne permet pas encore le développement de processus industriels impliquant ces matériaux. Cependant, la compréhension de la physique des manganites et la résolution des problèmes technologiques liés notamment aux phénomènes d'interfaces devrait ouvrir la voie à une nouvelle génération de dispositifs magnéto-résistifs et d'électronique de spin durant la prochaine décennie.

Chapitre 2

Couches minces de manganite : état de l'art

2.1 Couches polycristallines

La croissance de couches polycristallines, c'est-à-dire dont les grains ne présentent pas de corrélations cristallographiques entre eux, est généralement obtenue si le désaccord de maille (Δm) avec le substrat est important. Si les conditions de dépôt présentent un fort écart par rapport aux conditions idéales (température trop basse par exemple), la formation de cristallites totalement désorientés est également favorisée. Les substrats les plus utilisés pour obtenir ce type de couches sont MgO ($\Delta m \approx 9\%$), Si et SiO₂ [117, 118, 119].

Les propriétés de tels échantillons sont proches de celles de céramiques polycristallines avec notamment une forte magnétorésistance à bas champ. Cette propriété peut être exploitée par des dispositifs (de type capteur) bien que des couches d'épaisseur micrométrique déposées par sérigraphie permettent de fabriquer des échantillons de plus grande surface, plus rapidement et à un moindre coût [114]. Par ailleurs, le contrôle des propriétés physiques par les propriétés structurales est très délicat dans les couches minces polycristallines. La plupart des groupes de recherche qui étudient des couches minces de manganite se focalisent donc le plus souvent sur des films épitaxiaux dont la fabrication est aujourd'hui bien maîtrisée.

2.2 Couches épitaxiales

La croissance de couches épitaxiales requiert d'une part que le désaccord de maille avec le substrat soit faible [120, 121] et d'autre part que les conditions de dépôt (température du substrat, pression partielle d'oxygène, vitesse de croissance) soient proches de l'équilibre thermodynamique [122]. On distingue deux critères de qualité cristalline : l'épitaxie selon la direction

normale à la surface du substrat (out-of-plane epitaxy OPE) et l'épîtaxie dans le plan (in-plane epitaxy IPE) qui peuvent être testées par diffraction de rayons X (DRX) par l'intermédiaire d'études en $\theta - 2\theta$ et de figures de pôles (et/ou des ϕ -scans), respectivement.

Il est possible d'établir une progression de la qualité cristalline de couches minces selon l'adéquation croissante des conditions de dépôt et du désaccord de maille avec le substrat :

1. couche polycristalline ;
2. couche OPE ;
3. couche OPE et IPE avec forte dispersion de l'orientation des plans cristallins (selon la direction perpendiculaire à la surface) ($\Delta\omega^1$ fort) ;
4. couche OPE et IPE avec faible dispersion de l'orientation des plans cristallins (selon la direction perpendiculaire à la surface) ($\Delta\omega$ faible) ;
5. couche OPE et IPE avec faible dispersion de l'orientation des plans cristallins ($\Delta\omega$ faible) non-relaxée.

Dans le dernier cas, le paramètre de maille planaire de la couche et du substrat sont égaux, ce qui permet l'absence de dislocations qui apparaissent lors de la relaxation du paramètre de maille de la couche vers le paramètre du matériau bulk.

2.2.1 Propriétés structurales de couches quasi-monocristallines

Le composé $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sous sa forme massive a une structure orthorhombique (groupe d'espace Pnma). Comme la différence entre les paramètres a_o , b_o et c_o est faible, il est possible de considérer cette manganite comme pseudo-tétraogonale ($a_o \simeq b_o \simeq a_t$ et $c_o = c_t$) ou pseudo-cubique ($1/\sqrt{2}a_o \simeq 1/\sqrt{2}b_o \simeq 1/2c_o \simeq a_c$). La maille pseudo-cubique et la maille orthorhombique (O) correspondant au groupe d'espace Pnma sont représentées figure 2.1. Les paramètres de la maille orthorhombique sont liés à la maille pseudo-cubique par les relations :

$$a_o \approx \sqrt{2}a_c \quad b_o \approx \sqrt{2}a_c \quad c_o \approx 2a_c \quad (2.1)$$

La maille pseudo-tétraogonale est similaire à la maille orthorhombique (O) à la différence près que les paramètres planaires sont égaux ($a_t = b_t \approx \sqrt{2}a_c$, $c_t = c_o$). La structure orthorhombique O' est également analogue à la structure O mais le choix des axes est différent ($a_{o'} = c_o$; $b_{o'} = a_o$; $c_{o'} = b_o$). Quant à la structure rhomboédrique (R) du composé LSMO, elle est analogue à la structure cubique avec $a_r = 2a_c$ et $\alpha \approx 90.4^\circ$.

Lors de la croissance d'une couche de LCMO sur un substrat cubique, la maille de la manganite se déforme de sorte que sa base s'adapte à la maille du substrat, devenant ainsi généralement tétraogonale. Si la structure est légèrement relaxée, la maille peut présenter une certaine distortion orthorhombique. Plusieurs domaines structuraux d'orientations différentes peuvent alors

¹Voir Deuxième Partie 4.1.2

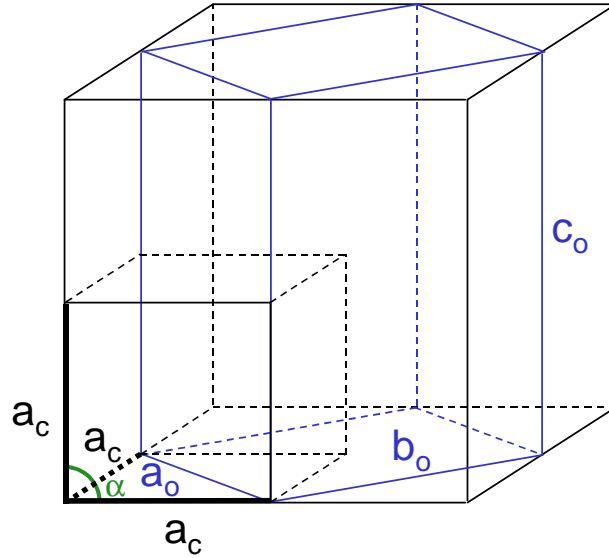


FIG. 2.1 – Relation entre la maille cubique et la maille orthorhombique.

coexister [123], leur proportion variant selon les paramètres de croissance, le désaccord de maille avec le substrat et l'épaisseur. On distingue deux familles de domaines :

- les domaines du type LCMO $\langle 110 \rangle_o // \text{STO}$ (ou LAO)[001] (4 sous-types).²
- les domaines du type LCMO $\langle 001 \rangle_o // \text{STO}$ (ou LAO)[001] (2 sous-types).

Dans le cas où la structure est tétragonale, les différents sous-types, provenant de la non-équivalence des directions [100] et [010] du groupe $Pnma$, sont équivalents et seuls les deux types d'orientations $(110)_t$ et $(001)_t$ sont possibles. Rao *et al* [124] ont étudié la proportion des domaines des deux types précédents selon le substrat (LAO et STO) et l'épaisseur. Des couches de 25 nm déposées sur STO sont constituées exclusivement de domaines de type $(001)_t$ alors que des couches analogues sur LAO ne contiennent que des domaines de type $(110)_t$. Lorsque l'épaisseur devient suffisamment importante (400 nm), les deux familles sont présentes avec la proportion 2 :1 tant sur STO que sur LAO. Les résultats obtenus par Lu *et al* [123] et Aarts *et al* [125] vont également dans ce sens. Par ailleurs, dans des couches de LCMO sur STO, Zandbergen *et al* ont détecté la présence d'une distortion orthorhombique par HRTEM. Celle-ci reflète une rotation des octaèdres MnO_6 analogue à une distortion Jahn-Teller [126, 127]. Selon ces auteurs, cette distortion a une forte influence sur les propriétés de transport de la couche.

La microstructure de couches épitaxiales de manganite peut donc recéler une variété importante de défauts dont l'influence sur les propriétés physiques n'est pas bien comprise. Une analyse

²STO : SrTiO_3 ; LAO : LaAlO_3 .

extensive des propriétés structurales semble être essentielle pour comprendre en profondeur le comportement magnétique et de transport.

2.2.2 Rugosité de surface

Le contrôle de la rugosité de surface de couches de manganite est un préalable indispensable à la fabrication d'hétérostructures performantes. Comme nous l'avons déjà remarqué, une couche de haute qualité cristalline ne peut être obtenue que si les conditions de dépôt sont proches de l'équilibre thermodynamique. Pour obtenir des couches de rugosité de surface comparable à celle des substrats commerciaux (0.1 - 0.2 nm), la croissance doit s'effectuer couche atomique par couche atomique (layer-by-layer mode). Ceci n'est possible que si les conditions de croissance correspondent précisément à l'équilibre thermodynamique [120]. Par ailleurs, la relaxation des paramètres de maille lors de la croissance est un facteur d'accroissement de la rugosité [128] et des films contraints seront donc généralement moins rugueux.

Dans le cas où les conditions d'équilibre sont effectivement obtenues et pour une croissance sur un substrat présentant un désaccord de paramètre de maille faible, de sorte qu'il est possible d'envisager une croissance sans relaxation, l'état de surface du substrat sera le facteur déterminant la rugosité finale de la couche mince et de la qualité structurale des premières couches atomiques. Kawasaki *et al* [129, 130] et Koster *et al* [131] ont mis au point un traitement chimique de SrTiO₃ permettant d'obtenir un substrat dont la surface présente une seule terminaison (TiO₂) et des terrasses atomiques séparées par des marches de 0.4 nm, c'est-à-dire la hauteur d'une maille. Lorsque l'on dispose d'un substrat de telle qualité, il est alors possible d'obtenir des couches extrêmement lisses pour lesquelles sont également visibles les terrasses atomiques, même pour des épaisseurs de 100 nm [132]. Les valeurs des rugosités de surface de couches de manganite publiées dans la littérature sont présentées sur le tableau 2.1.

Si les conditions de dépôt sont légèrement déplacées par rapport à l'équilibre thermodynamique, la morphologie des couches est d'autant plus affectée que l'épaisseur augmente [133, 136]. Le mode de croissance est colonnaire, chaque colonne correspondant généralement à un grain, la distribution des tailles des grains pouvant être gaussienne ou bimodale [137]. En accord avec les modèles théoriques de croissance hétéroépitaxiale et avec les comportements observés pour des hétérostructures semi-conductrices [128], l'accroissement de la rugosité de surface accompagnant l'augmentation de l'épaisseur peut aussi être relié à la relaxation des paramètres de maille comme l'ont remarqué Biswas *et al* [135].

2.2.3 Propriétés de transport

Influence de la désorientation cristallographique entre grains

Selon la qualité cristalline des couches, les propriétés de transport peuvent être grandement affectées. Si l'on considère la dépendance en champ de la résistivité à basse température, on peut

Mat.	Sub.	d (nm)	R_{rms} (nm)	R_{ptp} (nm)	Tech. Fabr.	V_{Dep} (Å/min)	Ref.
LCMO	LAO	170	3.8	29.2	PLD	–	[123]
LCMO	STO	170	3.2	23.9	PLD	–	[123]
LCMO	STO	25	0.6	–	PLD	–	[133]
LCMO	STO	400	3.5	–	PLD	–	[133]
LCMO	LAO	150	–	50	PLD	30	[134]
LCMO	LAO	150	–	100	MOCVD	45	[134]
LCMO	LAO	15	–	1.5	PLD	–	[135]
LCMO	NGO	15	atom.	atom.	PLD	60	[135]
LSMO	STO	100	atom.	atom.	PLD	–	[132]

TAB. 2.1 – Rugosité moyenne (R_{rms}) et "peak-to-peak" (R_{ptp}) de couches de manganite déposées sur différents substrats et par différentes techniques ; "atom." fait référence à une rugosité atomique, c'est-à-dire à une surface sur laquelle sont visibles des terrasses de 0.4 nm d'épaisseur.

distinguer trois types de comportement :

- la magnétorésistance totale mesurée à fort champ est nulle ou quasi-nulle ;
- une substantielle magnétorésistance est mesurée à fort champ mais la partie LFMR est absente ;
- LFMR et HFMR se développent.

Dans le premier cas, le comportement est similaire à celui obtenu pour un monocristal et il est donc possible de conclure que la couche est quasi-monocristalline ³. Dans le second cas, un certain désordre de spin est présent dans la couche mais l'absence de LFMR indique qu'il n'y a pas de découplage entre les grains (les joints de grains ne sont pas suffisamment désordonnés pour jouer le rôle de barrières tunnel). Dans le dernier cas, le comportement est similaire à celui observé pour des poudres polycristallines (voir Figure 1.12) et on peut donc conclure que la couche contient des joints de grains fortement désordonnés.

Gu *et al* [138] ont étudié les propriétés de transport d'une couche de LSMO de type 1⁴ (substrat : Si+buffers), de type 2 (substrat : MgO+buffers) présentant des joints de grains à 45° dans le plan, et de type 5 (substrat : LaAlO₃ [LAO]+buffers). La LFMR observée à basse température est nulle pour la couche de type 5, vaut environ 2 % pour la couche de type 2 et plus de 5 % pour la couche de type 1. La résistivité à basse température ρ_0 se voit aussi grandement affectée par la présence de défauts structuraux (voir page 31) et il a été observé dans ces études que ρ_0 augmente avec la désorientation des grains (voir aussi [139, 101, 140, 141, 142]).

³Remarquons que l'absence de MR à fort champ et à basse température permet de déterminer avec une bonne fiabilité que la couche est quasi-monocristalline, alors qu'une étude structurale extensive ne le permet pas toujours.

⁴Voir page 38.

Dans le cas d'échantillons contenant des joints de grains très résistifs, la température de transition métal-isolant T_p se déplace vers les basses températures même si T_C est inchangée et le pic de résistivité est beaucoup moins prononcé (voir par exemple [142]). Cet effet a été expliqué quantitativement par un mécanisme de conduction faisant intervenir deux canaux parallèles, l'un correspondant à une conduction thermiquement activée et l'autre au comportement standard d'un échantillon bulk [143].

Plusieurs études ont donc démontré la forte corrélation entre la texture cristalline et les propriétés de transport dans des couches minces de manganite. La présence de joints de grains entre cristallites fortement désorientés entre eux ("large angle grain boundaries") induit généralement une forte LFMR ce qui peut être intéressant pour des dispositifs. Cependant, l'étude de phénomènes intrinsèques requiert l'utilisation de couches quasi-monocristallines dont il est essentiel de connaître les propriétés de façon extensive.

Couches totalement épitaxiales : influence du substrat

De manière générale, la résistivité de couches épitaxiales de manganite augmente au fur et à mesure que l'épaisseur diminue. Qualitativement, ce comportement est normal car la conductance G d'une couche mince métallique est affectée par la diffusion aux interfaces ce qui provoque une déviation de la conductance par rapport à la dépendance linéaire lorsque l'épaisseur devient comparable au libre parcours moyen des porteurs dans le bulk l_b [144] :

$$G = \sigma_b(d - 3l_b/8) \quad l_b \ll d \quad (2.2)$$

$$G = \sigma_b(3d^2/4l_b)\ln(l_b/d) \quad l_b \gg d \quad (2.3)$$

où d est l'épaisseur de la couche et σ_b la conductivité du matériau bulk.

Cependant, dans les manganites, le libre parcours moyen est très court, de l'ordre du nanomètre et le modèle précédent ne permet pas d'expliquer quantitativement l'augmentation de ρ_0 . La conductance à basse température d'une série de couches de différentes épaisseurs est effectivement linéaire avec d mais intercepte l'axe horizontal à une valeur de $d = d_{cm}$ non nulle, qui correspond à l'épaisseur d'une couche isolante ou "morte" (dead layer).

Pour une série de couches de LSMO déposées sur LaAlO_3 ($dm = -2.12\%$) et NdGaO_3 ($dm = -0.83\%$), Sun *et al* ont déterminé $d_{cm} = 5$ nm et 3 nm, respectivement [145]. Ziese *et al* ont obtenu $d_{cm} = 1$ et 11 nm (à 77K) pour des couches de LCMO sur LaAlO_3 ($dm = 1.81\%$) et SrTiO_3 ($dm = 1.17\%$) [108]. Dans le cas de couches de LSMO sur MgO ($dm \approx 9\%$), Borges *et al* ont obtenu $d_{cm} = 4$ nm [146]. Ces données sont regroupées dans le tableau 2.2.

Par ailleurs, pour des couches épaisses de seulement quelques nm, un comportement isolant est souvent observé (LCMO sur STO, $d = 1.5$ nm [145], LSMO sur LAO, $d = 10$ nm [147], $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$ sur STO, $d = 8$ nm [126], LCMO sur LAO, $d = 15$ nm [135]). Dans certains

Matériau	Substrat	dm (%)	d _{cm} (10K) (nm)	Ref.
LSMO	LAO	-2.12	5	[145]
LSMO	NGO	-0.83	3	[145]
LSMO	LAO	-2.12	>10	[147]
LCMO	LAO	-1.81	1*	[108]
LCMO	STO	1.17	11*	[108]
LCMO	STO	1.17	>1.5	[145]
LCMO	STO	1.17	>8	[126]
LCMO	LAO	-1.81	>15	[135]
LSMO	MgO	~9	4	[146]

TAB. 2.2 – Épaisseur des couches mortes recensées dans la littérature pour des couches épitaxiales de manganite. (* : à 77 K.)

cas l'application d'un champ magnétique de plusieurs teslas induit un comportement métallique ce qui suggère une séparation entre une phase métallique et une phase isolante, le seuil de percolation étant atteint grâce à l'effet du champ.

Il semble donc que l'influence du substrat, qui apparaît d'autant plus que l'épaisseur des couches diminue, est importante même s'il est difficile au vu de la dispersion des résultats mentionnés précédemment de dégager une origine à cette influence, structurale (liée aux contraintes, à la présence de défauts et/ou à la rugosité de l'interface), chimique (liée à la diffusion d'ions du substrat vers la couche et vice-versa) ou dimensionnelle (liée à l'augmentation des processus de diffusion aux interfaces comme prévu par le modèle de Mac Donald [144]).

2.2.4 Propriétés magnétiques

Anisotropie

La position des axes de facile et difficile aimantation des couches minces magnétiques est déterminée par la compétition des différentes anisotropies présentes. Suzuki *et al* ont montré qu'un monocristal de LSMO présente une anisotropie uniaxiale attribuée à des effets magnétocristallins. L'anisotropie de forme joue généralement un rôle important pour des couches. Dans le cas de couches minces de manganite relaxées, une anisotropie biaxiale dominante, avec des directions faciles contenues dans le plan, est observée [148, 149]. Si le paramètre de maille n'est pas relaxé, la contrainte résultante tend à induire une anisotropie uniaxiale due à l'effet magnétoélastique ou effet magnétostrictif inverse [150]. L'énergie magnétoélastique associée s'écrit :

$$E_{em} = \frac{3}{2} \lambda_S \sigma \sin^2 \zeta \quad (2.4)$$

où λ_S est la magnétostriction à saturation, σ la contrainte appliquée et ζ l'angle entre l'aimantation et la direction d'application de la contrainte.

Cette anisotropie est en compétition avec l'anisotropie de forme et, dans le cas d'une contrainte en compression (comme c'est le cas pour une couche déposée sur LaAlO_3), elle peut induire un axe facile normal au plan de la couche. Plusieurs articles rapportent l'observation d'une aimantation perpendiculaire dans des couches déposées sur LaAlO_3 . Kwon *et al* [148] et Wu *et al* ont observé par microscope à force magnétique un arrangement des domaines magnétiques de type "labyrinthe" (maze pattern) démontrant clairement que l'aimantation de ces domaines est orientée perpendiculairement à la surface. Ceci est confirmé par la forme des cycles d'hystérésis [151]. Plus récemment Li *et al* ont présenté des résultats similaires sur des plots nanométriques de LSMO [152].

Effet sur la température de Curie

Si l'état de contrainte joue un rôle important dans la détermination de l'anisotropie, plusieurs travaux attribuent aussi à ce paramètre une influence sur la température de Curie. Millis *et al* [153] ont développé un modèle théorique décrivant la variation de T_C en présence de contraintes. Selon ces auteurs, lorsque l'on considère l'effet de contraintes induites par le substrat, il convient de séparer la contribution hydrostatique (ϵ_{Hydr}) de la contribution biaxiale (ϵ_{Biax}). En effet, la compression hydrostatique induit un élargissement de la bande de conduction et donc une augmentation de la température de Curie, voir page 19. Au contraire, une contrainte biaxiale augmente la différence d'énergie entre les niveaux e_g induite par la distortion Jahn-Teller ce qui renforce la tendance des électrons à se localiser. La conclusion de cette étude est qu'un désaccord de maille de 1 % induisant une contrainte hydrostatique en compression est susceptible d'augmenter T_C d'environ 10 %.

Plusieurs articles rapportent une dépendance de T_C avec le désaccord de maille entre la manganite et le substrat. Rao *et al* [124, 133] ont observé que pour une épaisseur donnée, la T_C de couches de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ déposées sur LaAlO_3 est toujours supérieure à celle de couches analogues déposées sur SrTiO_3 ($\Delta T_C \simeq 30\text{K}$) mais la corrélation entre les valeurs obtenues de ϵ_{Hydr} , ϵ_{Biax} et T_C ne permettent pas de conclure sur l'effet des contraintes et suggère que la température de Curie est sensible à d'autres facteurs (effet dimensionnel, désordre structural, lacunes d'oxygène, désordre magnétique à l'interface avec le substrat [154]).

Une autre méthode adoptée pour estimer la dépendance de T_C avec les contraintes consiste à étudier des couches de différentes épaisseurs dont les paramètres de maille sont progressivement relaxés. De manière générale la T_C diminue avec l'épaisseur et ceci est souvent attribué aux effets de contraintes induits par le substrat [133, 126, 132, 137, 135]. L'effet est moins important dans le cas d'une couche de LSMO que pour LCMO, ce qui s'explique par le fait que la bande de conduction de LSMO (bulk) est plus large et donc que ce composé est moins sensible aux contraintes biaxiales et au désordre.

Certaines études portent sur les variations de la température de transition métal-isolant T_p qui est proche de T_C dans le cas de couches de type 4 ou 5. Les résultats obtenus par Wang *et al* [154] sur des couches de $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ déposées sur SrTiO_3 , LaAlO_3 et NdGaO_3 montrent que la T_p dépend du substrat, celle-ci étant maximale dans le cas d'un substrat de NdGaO_3 et minimale pour SrTiO_3 . La légère dépendance en épaisseur pour $d \geq 20$ nm est expliquée quantitativement par le modèle de Millis *et al* mais l'origine de la forte diminution de T_p observée pour $d \leq 20$ nm reste obscure même si l'influence de la présence d'une couche morte est suggérée.

Effet sur le moment magnétique à saturation

Le moment magnétique à saturation diminue également lorsque l'épaisseur est réduite [148, 126, 132, 137, 135, 155]. Cette dépendance est généralement attribuée aux contraintes [155], à une distortion structurale [126], à une possible variation de la composition pour les régions les plus proches du substrat [135] ou à des effets d'interface [132]. En contraste avec ces résultats Aarts *et al* ont mesuré une augmentation du moment magnétique de saturation accompagnant la réduction de l'épaisseur de couches de LCMO non relaxées [125].

Au vu de ces résultats, il semble clair que plusieurs facteurs peuvent être responsables de la diminution de T_C et de l'aimantation souvent observée lorsque l'épaisseur diminue. La quantification du rôle de chacun reste une question ouverte et il semble que des modèles simples considérant des couches homogènes ne puissent pas rendre compte des données expérimentales. Ceci suggère qu'il est primordial, d'une part de minimiser les sources de non-homogénéité comme le désordre structural, et d'autre part d'étudier en détail les propriétés de la manganite aux interfaces afin de mieux comprendre le rôle des éventuelles couches mortes.

Effet sur le champ coercitif

La dépendance en épaisseur du champ coercitif H_c a également été analysée [155, 156]. H_c diminue lorsque l'épaisseur augmente, ce qui est attribué à une plus grande densité de points d'ancrage des domaines pour les couches les plus minces.

Les propriétés de magnéto-transport de couches minces de manganite dépendent donc fortement des caractéristiques microstructurales et de nombreuses études ont établi que le désordre structural induit un certain désordre de spin. Le contrôle de cet effet est délicat et les relations précises entre les contraintes et les constantes de couplage ferromagnétique (du double-échange) et antiferromagnétique (du super-échange) restent à établir. L'étude des propriétés de couches ultraminces parfaitement épitaxiales semble une approche intéressante car elle combine un contrôle satisfaisant de la microstructure à la possibilité de réaliser un grand nombre de mesures complémentaires pour relier l'aspect structural aux propriétés magnétiques et de trans-

port. Nous avons choisi cette voie pour mieux comprendre ces subtiles interactions (voir Partie 3) dont le contrôle est un préalable indispensable à l'optimisation des dispositifs de spin basés sur les manganites comme les jonctions tunnel.

2.3 Jonctions tunnel

Les premières jonctions tunnel à base de manganite ont été fabriquées en 1996 [15, 157]. La réalisation de ce type de dispositif est motivée par la forte polarisation de spin dans les manganites devant aboutir à une TMR de près de 100 %. De telles valeurs ont effectivement été obtenues à basse température [111, 158, 16, 159] mais la TMR diminue fortement avec T ce qui limite les possibilités d'intégrer de tels dispositifs dans des systèmes à l'échelle industrielle.

2.3.1 Conception et fabrication

Une jonction tunnel typique est constituée de deux couches minces magnétiques et métalliques séparées d'une fine épaisseur d'isolant qui joue le rôle de barrière tunnel. Celle-ci découple magnétiquement les deux électrodes de sorte que l'aimantation de chaque couche peut se retourner librement. Le courant est appliqué perpendiculairement à la barrière (géométrie CPP : current perpendicular to plane). Si l'épaisseur d'isolant est suffisamment faible, les porteurs de charge vont pouvoir le traverser par effet tunnel, voire par des processus plus complexes comme la conduction assistée par la présence de défauts. Comme le transfert élastique par effet tunnel conserve le spin, dans le cas idéal, la conduction de porteurs polarisés à travers la jonction donne lieu à un effet tunnel polarisé en spin (voir 1.4.3). Lorsque la jonction est soumise à un champ magnétique, sa résistance montre une dépendance en champ particulière présentée dans le cas d'une jonction LSMO/STO/LSMO sur la figure 1.14. La résistance est basse à fort champ, puis, lorsque la valeur du champ coïncide avec le champ coercitif d'une des électrodes, la résistance augmente fortement. Les aimantations des deux couches magnétiques sont alors antiparallèles. Lorsque le champ atteint la valeur suffisante pour retourner l'aimantation de la seconde couche, la résistance retrouve sa valeur initiale (les deux aimantations sont parallèles).

Dans les jonctions tunnel à base de manganites, le matériau choisi pour les électrodes est LCMO ou LSMO. La barrière est généralement une pérovskite isolante non-magnétique comme SrTiO_3 . LaAlO_3 , NdGaO_3 , Al_2O_3 et CeO_2 sont également utilisés. L'épaisseur de la barrière se situe entre 1.5 et 5 nm (les propriétés d'une jonction en fonction de l'épaisseur d'isolant a été étudiée par Sun [158] et Obata *et al* [159]) et l'épaisseur des couches de manganites est de l'ordre de 50 à 100 nm. La définition d'une jonction de taille micrométrique peut être obtenue de deux façons différentes : soit l'hétérostructure manganite-isolant-manganite est déposée en un seul process puis lithographiée (voir Fig. 2.2), soit les bras de la jonction sont définis par des masques positionnés sur l'échantillon lors de la croissance [106]. La première alternative est

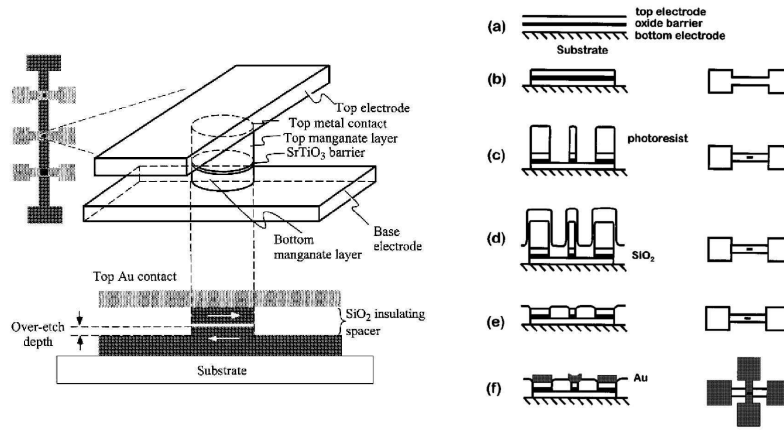


FIG. 2.2 – Schéma d'une jonction tunnel et détails des étapes de fabrication [111, 158]. La première étape (b) consiste en la définition de l'électrode de base par ion milling. Après le dépôt de résine, l'électrode supérieure est définie par une seconde étape d'ion milling (c). Ensuite une couche de 150 nm de SiO_2 est déposée dans le but d'isoler électriquement les deux électrodes (d). Durant la dernière étape (f), une couche d'or est déposée comme électrode de contact de la couche magnétique supérieure.

le plus souvent retenue car bien qu'elle nécessite des équipements plus lourds, elle permet un meilleur contrôle de la croissance et la définition de jonctions plus petites (voir Fig. 2.2).

2.3.2 Performances et problèmes

La qualité des jonctions obtenues peut être testée par la forme des courbes $I(V)$. Une dépendance quadratique de la conductance est généralement interprétée comme une preuve que le mécanisme de conduction dominant est l'effet tunnel. Cependant, des comportements plus complexes sont parfois obtenus ce qui rend l'interprétation des données beaucoup plus ardue [158].

La dépendance en température de la TMR a été étudiée par plusieurs groupes [111, 16]. La TMR mesurée diminue rapidement avec T et devient nulle pour des températures bien plus faibles que T_C (à environ 200 K pour des jonctions de LSMO de $T_C \approx 350\text{K}$). Obata *et al* [159] ont réussi à obtenir des TMR d'environ 1 % à 270 K en réduisant l'épaisseur de la barrière à 1.6

nm et grâce à un excellent contrôle des interfaces entre la manganite et l'isolant. La forme de la dépendance en température de la TMR est proche de celle de la polarisation de surface d'une couche de manganite mesurée par Park *et al* [96] ce qui suggère que les propriétés de transport de ces jonctions tunnel dépendent principalement des caractéristiques de la manganite à l'interface avec l'isolant. Comme nous l'avons vu précédemment, des couches ultraminces de manganites ont des propriétés largement différentes de celles du bulk et il convient donc de minimiser cet effet d'interface pour récupérer un comportement optimal. Dans cet objectif, Jo *et al* [160] ont fabriqué des jonctions de LCMO sur NdGaO₃ avec une barrière de NdGaO₃. Ces deux matériaux ont un désaccord de maille quasi-nul ce qui tend à réduire l'effet d'interface lié aux paramètres structuraux. Cependant, la dépendance en température de la TMR de cette jonction est similaire à celle des exemples précédents, ce que les auteurs expliquent par une possible séparation de phase apparaissant dans les électrodes de manganites au niveau de l'interface avec la barrière lorsque T augmente. L'effet d'interface peut également provenir de la différence de structure électronique entre les électrodes et l'isolant comme l'ont observé de Teresa *et al* [161].

2.4 Interfaces artificielles

La complexité technologique de la fabrication de jonctions tunnel a conduit au développement de dispositifs alternatifs dans lequel le transport se fait d'une électrode de manganite vers l'autre à travers une zone très résistive voire isolante située dans le plan des électrodes. Les magnétorésistances obtenues sont parfois aussi fortes que dans le cas des jonctions tunnel comme dans le cas des jonctions bicristallines.

2.4.1 Jonctions bicristallines

Lorsqu'une couche mince est déposée sur un substrat bicristallin, si les conditions d'élaboration sont bien optimisées, la structure cristalline du substrat est reproduite dans la couche. Ainsi, une interface analogue à un joint de grain est définie avec précision dans la couche. Dans le cas des manganites, les premiers échantillons de ce type ont été élaborés en 1997 à Cambridge [17] et Iéna [162]⁵. La magnétorésistance mesurée à travers l'interface artificielle peut atteindre des valeurs comparables aux valeurs de TMR présentées ci-avant (voir Fig. 2.3), la dépendance en température étant semblable. Ce comportement a deux conséquences : premièrement, ces données confirment qu'une telle interface, présentant un certain désordre structural voit sa résistivité augmenter suffisamment pour pouvoir jouer le rôle d'une barrière tunnel (ceci a été confirmé par des mesures de conductance [166, 167]) et pour qu'un découplage magnétique se produise entre les deux parties de la couche de manganite [168] ; deuxièmement, les jonctions bicristallines apparaissent comme une alternative très intéressante aux jonctions tunnels du fait de leur simplicité de fabrication et de leurs performances.

⁵Pour des détails sur les conditions d'élaboration, voir [163, 164, 165].

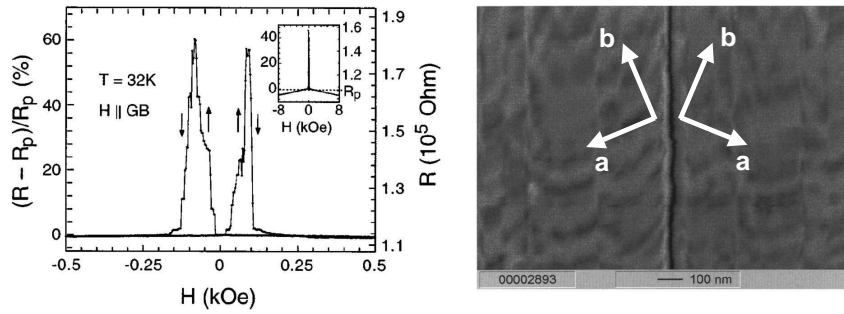


FIG. 2.3 – dépendance en champ de la magnétorésistance mesurée à travers une interface bicristalline (d’après [166]) et image de microscopie électronique à balayage d’une telle interface [167].

La MR décroît si l’angle de désorientation diminue [169] ce qui est à rapprocher de l’effet de la désorientation des grains sur la MR de couches minces (voir 2.2.3). Des résultats concernant la dépendance de la MR avec l’orientation du champ magnétique par rapport à l’interface artificielle ont permis à Philipp *et al* [170] de développer un modèle expliquant l’origine de la MR observée dans les jonctions bicristallines. Selon ces auteurs, l’interface artificielle piège les parois des domaines magnétiques ce qui permet de basculer d’une configuration parallèle à antiparallèle de façon efficace, fiable et reproductible (voir aussi [171]).

2.4.2 Autres types d’interfaces artificielles

D’autres types d’interfaces artificielles ont été utilisées pour induire une augmentation de la magnétorésistance de bas champ. Des jonctions tunnel de type *ramp-edge* ont été développées et étudiées par Kwon *et al* [172], une MR de plus de 20 % étant ainsi obtenue à basse température. Cependant, la fabrication de telles interfaces nécessite une étape d’ion-milling et n’a donc pas vraiment d’avantage par rapport aux jonctions tunnel conventionnelles. Srinitiwawong et Ziese [173] ont proposé une technique très simple permettant de générer des jonctions planaires. Celle-ci consiste à définir une rayure d’environ 50 μm sur un substrat de LaAlO_3 grâce à une pointe diamantée avant la croissance de la couche de manganite. La résistance mesurée à travers la région ainsi définie est trois ordres de grandeurs plus élevée que la résistance de la couche ce qui confirme le fait que l’interface est fortement résistive et peut donc jouer le rôle d’une barrière

tunnel. En effet, à basse température, une augmentation de la MR à bas champ est obtenue (MR $\simeq 20\%$). Cette technique a l'avantage d'être très simple et très bon marché avec l'inconvénient d'un manque de contrôle de la nature de l'interface (et donc d'une certaine non-reproductibilité) et d'une MR relativement faible. La génération par ion-beam etching d'un réseau de marches hautes d'un centaine de nm sur un substrat de LaAlO_3 conduit également à une augmentation de la MR (15 % à basse température) mesurée perpendiculairement aux marches dans une couche de manganite déposée a posteriori [174].

Il existe donc plusieurs alternatives aux jonctions tunnel, leurs performances étant assez variées. Les jonctions bicristallines combinent beaucoup d'avantages mais ont l'inconvénient de leur coût. La génération d'une interface par transfert de défauts cristallins du substrat vers la couche, comme c'est le cas dans la jonction de Srnitiwarawong *et al*, est d'une grande simplicité technologique et d'un coût relativement bas. Dans la Partie III, nous décrivons la procédure de fabrication d'interfaces artificielles analogues mais générées par un laser de puissance, ce qui ajoute aux avantages de ce type d'échantillons un bon contrôle de la zone isolante et une reproductibilité satisfaisante. Comme nous le verrons, une LFMR substantielle apparaît à basse température, en corrélation avec la largeur de l'interface générée.

Deuxième partie

Travail expérimental

Chapitre 3

Montage et automatisation d'un bâti de sputtering

3.1 Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence

La pulvérisation cathodique radiofréquence ou sputtering RF consiste en l'érosion d'une cible stoechiométrique due au bombardement par des particules massives chargées. Dans des conditions optimales, les atomes arrachés de la cible se déposent sur un substrat placé à courte distance pour former un composé cristallin ou amorphe. En général, les particules chargées sont des ions d'argons car ils présentent l'avantage d'être facilement ionisables, peu réactifs et d'avoir une masse suffisamment importante. Ces ions sont créés à partir d'atomes d'argon introduits dans la chambre de sputtering et que l'on ionise au moyen d'une onde radiofréquence (13.56 MHz).

Après un état transitoire de quelques fractions de secondes, une tension négative apparaît au niveau de la cible et le champ électrique associé accélère les ions Ar^+ vers la cible, ce qui résulte en un rythme d'attaque important. Afin d'augmenter encore l'érosion de la cible, le bâti dispose d'un système de deux aimants concentriques en forme d'anneau qui génèrent un champ magnétique entre le centre et les bords de la cible (magnétrons). L'orientation du champ électrique et de ce champ magnétique oblige les ions à suivre une trajectoire fermée à proximité de la cible. Aussi, la densité d'ions d'argon venant choquer sur le matériau à déposer augmente considérablement, et ainsi la vitesse de croissance de la couche mince [175]

3.2 Description du système : aspect matériel

Le bâti de pulvérisation cathodique utilisé pour ce travail de recherche a été conçu, monté et automatisé entièrement à l'ICMAB. L'enceinte a été fabriquée par l'entreprise Telstar. Ses dimensions sont de 80 cm de diamètre sur 50 cm de hauteur, soit un volume de 250 l. Les

éléments les plus importants sont commerciaux alors que les divers modules de contrôle ont été conçus et développés à l'ICMAB. Une vue globale du bâti ainsi qu'un schéma de connexion des différents éléments d'alimentation et de contrôle de température, de pression et de dépôt sont présentés figures 3.1 et 3.2 respectivement.

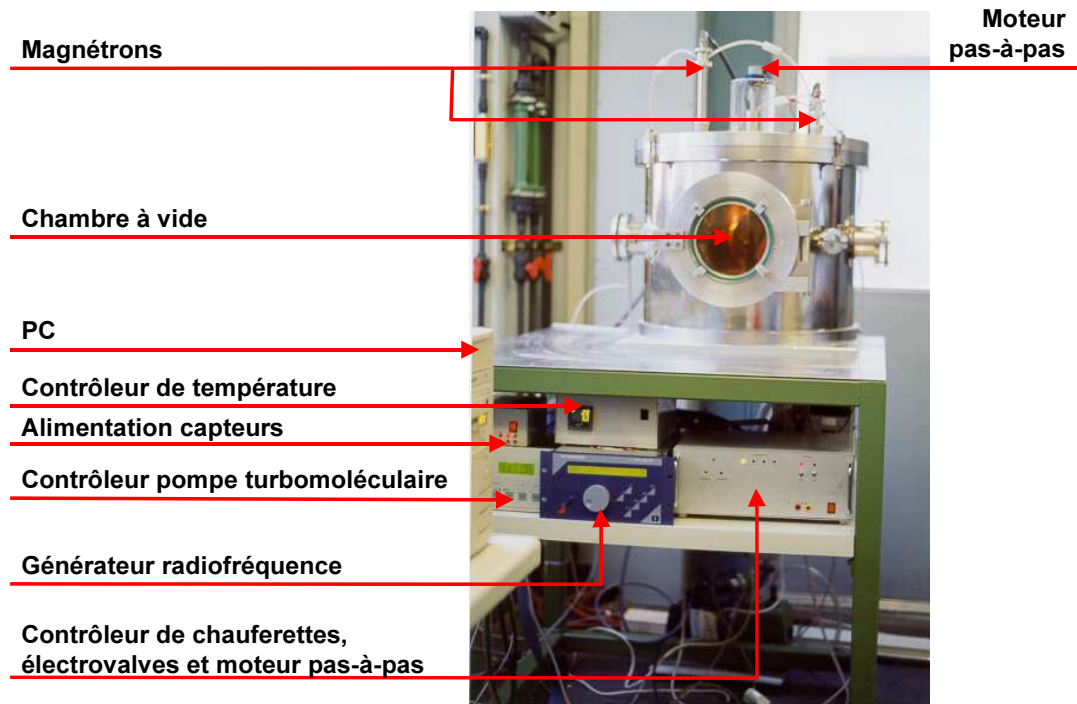


FIG. 3.1 – Le bâti de sputtering.

3.2.1 Interfaces de contrôle et cartes d'acquisition

La communication avec les contrôleurs, la lecture des variables (pression, température, etc) et l'interaction avec les différents éléments du système sont assurées par un ordinateur équipé d'un processeur Intel Pentium (vitesse d'horloge : 166 MHz ; mémoire vive : 64 Mo ; système d'exploitation : Windows 98) par l'intermédiaire des périphériques suivants :

- Une carte comportant 14 entrées analogiques avec conversion digitale sur 14 bits et deux sorties analogiques (14 bits). Par la suite nous désignerons cette carte par *carte AD/DA*.
- Une carte de 48 sorties digitales (6 registres de 8 bits) comportant deux compteurs 8255 (*carte 8255*).
- Deux cartes de port série (RS-232) comportant chacune deux ports.
- Le port parallèle du PC.

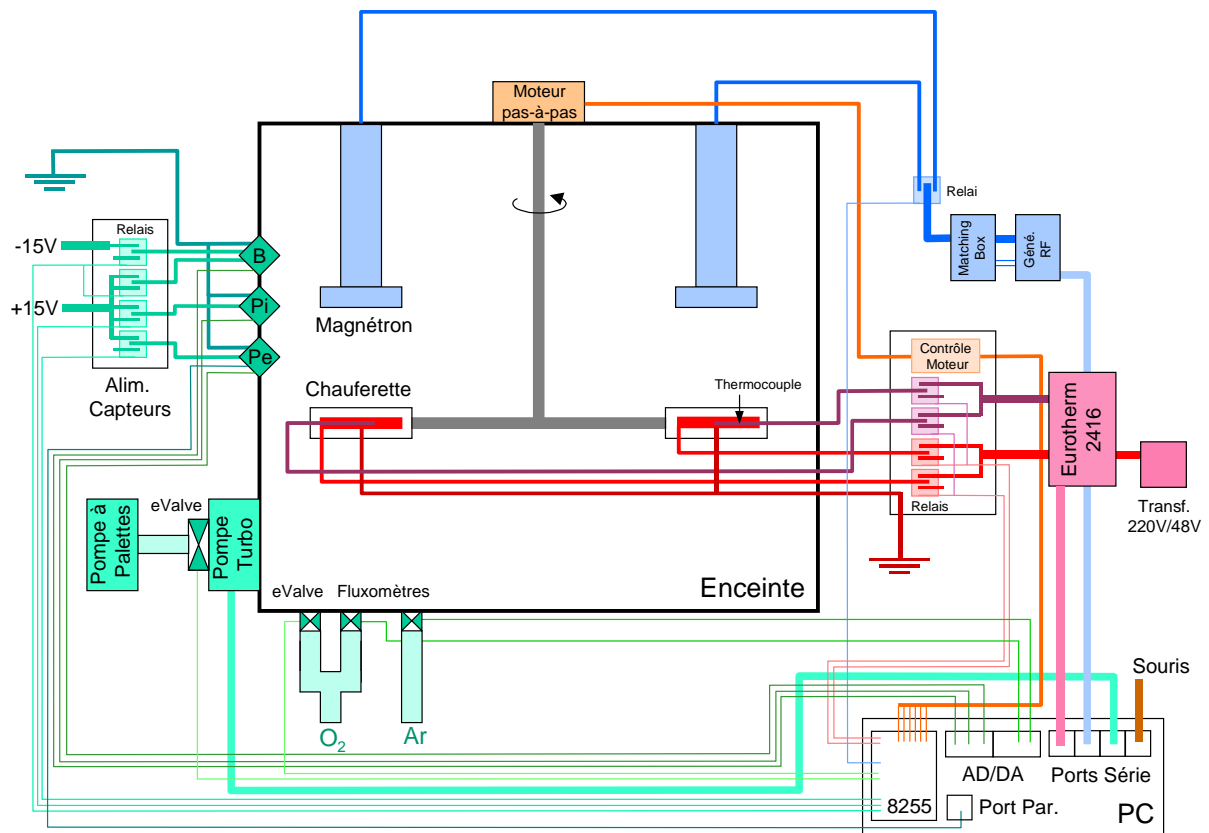


FIG. 3.2 – Représentation schématique des connexions entre les divers éléments du système de dépôt.

3.2.2 Vide et contrôle de pression et de gaz

Le vide nécessaire à l'élaboration de couches minces d'oxydes de propriétés structurales et magnétiques optimales est obtenu par l'intermédiaire d'une pompe à palettes Telstar 2G-6 (permettant d'atteindre un vide primaire de 10^{-3} torr) et d'une pompe turbomoléculaire de marque Alcatel modèle ATP 400 (contrôleur modèle ACT 600 avec module de communication RS-232). Une fois le vide primaire atteint, la pompe turbomoléculaire peut être mise en marche et une pression inférieure à $2 \cdot 10^{-6}$ torr est obtenue en une heure environ. La pression minimale obtenue avec ce système est de $2 \cdot 10^{-7}$ torr après environ 2 jours de pompage ininterrompu à vitesse maximale (27000 rotations par minute). La vitesse de rotation de la pompe turbomoléculaire peut être ajustée dans l'intervalle 4000 - 27000 rpm.

Trois capteurs différents permettent de mesurer la pression à l'intérieur de l'enceinte (voir figure 3.3) :

- Une sonde Pirani MKS Sensovac 907 (10^{-3} torr $\leq P_{\text{travail}} \leq 750$ torr).
- Une sonde Baratron MKS 626A (10^{-4} torr $\leq P_{\text{travail}} \leq 1$ torr).
- Une sonde Penning MKS HPS-903 (10^{-10} torr $\leq P_{\text{travail}} \leq 10^{-3}$ torr).

Si un capteur est alimenté sous une pression supérieure à la limite de son intervalle de travail, il peut être endommagé. Cette pression limite est de 3 atm pour la Baratron, et de 10^{-2} torr pour la Penning. Ce dernier capteur possède un relai intégré pilotant l'alimentation, et que nous avons relié à une ligne du port parallèle. Par ailleurs, l'alimentation de chaque capteur est commandé par une ligne de la carte 8255.

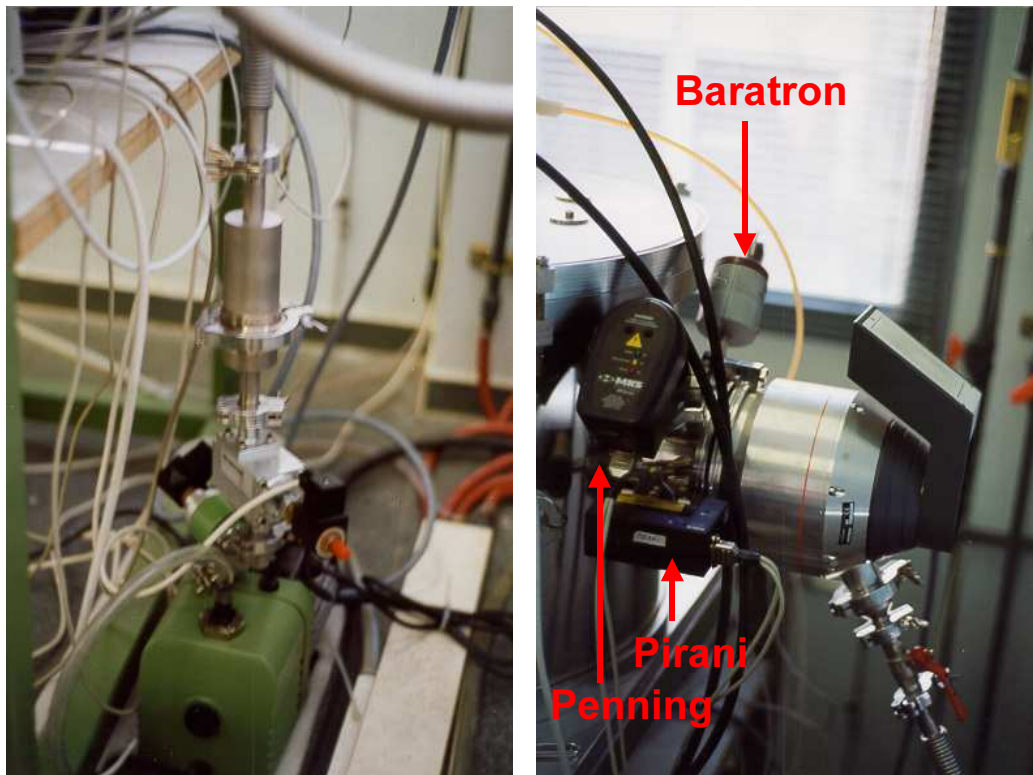


FIG. 3.3 – Pompe à palettes (gauche) ; pompe turbomoléculaire et capteurs de pression (droite).

L'admission de gaz dans l'enceinte est contrôlée par deux fluxomètres Bronkhorst EL-Flow Series (un pour l'argon, un pour l'oxygène) et par une électrovalve (permettant une entrée massive d'oxygène au moment du recuit). Les fluxomètres laissent passer un flux de gaz proportionnel à une tension d'entrée qui est administrée par les sorties de la carte AD/DA. Il est ainsi possible de contrôler la stœchiométrie de l'atmosphère avec précision en ajustant la vitesse de rotation de la pompe turbomoléculaire et les flux de gaz admis dans l'enceinte.

Enfin, un relai commandé par la carte 8255 permet de stopper la pompe à palettes automatiquement et de fermer l'enceinte hermétiquement.

La pression courante, le type de capteur en cours d'utilisation, l'état des électrovalves et le flux de gaz dispensé sont affichés en temps réel sur le moniteur du PC, de même que l'état de la pompe turbomoléculaire et sa vitesse (voir figure 3.8).

3.2.3 Porte-substrats, chaufferettes et contrôle de température

Afin de pouvoir porter les substrats à des températures de l'ordre de 800°C, des chaufferettes spéciales ont été développées. Elles se présentent sous la forme d'une boîte cylindrique dont la paroi est en alumine et le fond constitué d'un ciment spécial résistant aux hautes températures. L'élément chauffant est une spire de khantal (alliage de fer et de chrome) dont les extrémités sont connectées aux câbles d'alimentation par des dominos de nickel ou d'acier inoxydable. La partie supérieure est une plaque de nickel amovible, de 2 mm d'épaisseur, percée d'un trou d'un millimètre de diamètre dans lequel est placée l'extrémité du thermocouple utilisé pour lire la température. C'est sur cette plaque qu'est collé le substrat avec de l'époxy d'argent. Le dispositif global a un diamètre de 40 mm et une hauteur d'environ 20 mm (voir figure 3.4).

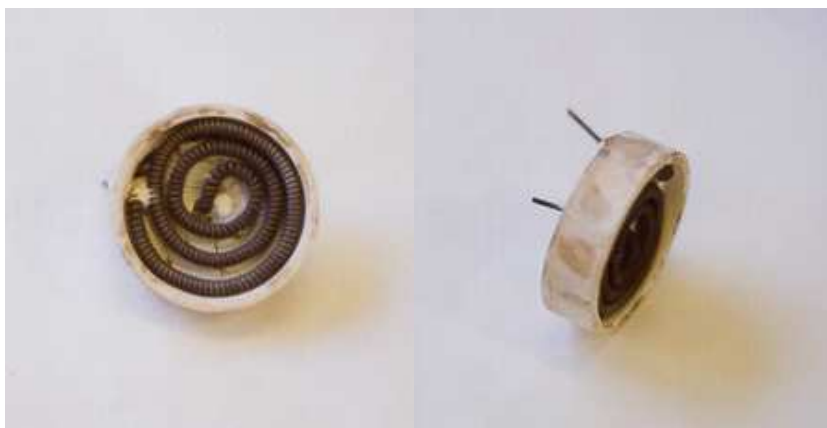


FIG. 3.4 – Une chaufferette à base de khantal.

Des chaufferettes commerciales Thermocoax ont également été utilisées. Leur coût est largement supérieur à celui des chaufferettes décrites précédemment mais elles ont l'avantage de présenter une plus grande durée de vie. La figure 3.5 montre une chaufferette Thermocoax durant le dépôt d'une couche à 775°C.

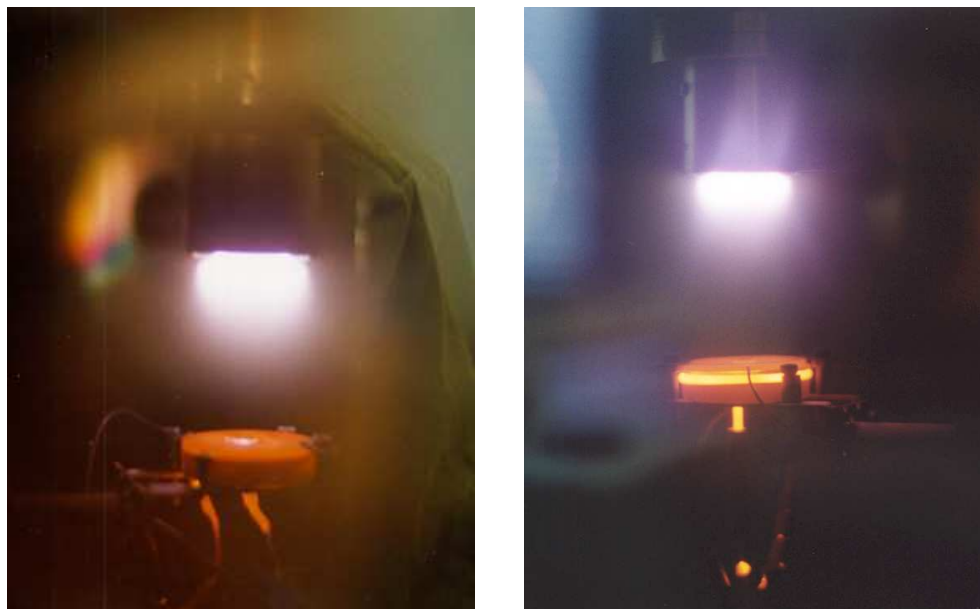


FIG. 3.5 – Vues de deux chaufferettes utilisées pendant le dépôt d'une couche mince à $T_{\text{dep}} = 775^{\circ}\text{C}$ (khantal : gauche ; Thermocoax : droite).

Un contrôleur programmable Eurotherm 2416 permet de réguler la température par PID pour une des quatre chaufferettes que comporte le bâti. Celles-ci sont montées sur des tubes en laiton fixés sur un axe central pouvant tourner à 360° . Il est ainsi possible de déplacer chaque chaufferette et de la positionner sous chacun des magnétons (voir figure 3.6). La connexion des câbles d'alimentation et du thermocouple de chaque chaufferette avec le contrôleur de température est assurée par des relais commandés par la carte 8255.

La communication avec le contrôleur s'effectue par liaison série. Des programmes de 2 à 8 étapes (de type rampe ou palier) peuvent ainsi être définis. Selon la chaufferette utilisée, les paramètres PID adéquats sont transmis au contrôleur et durant le process, la température, la puissance fournie, l'état du contrôleur (HOLD, RUN, END) et le numéro de l'étape en cours sont affichés en temps réel sur le moniteur du PC (voir figure 3.8).

3.2.4 Magnétons

Le système dispose d'un générateur radiofréquence (RF) de marque Hüttinger (modèle PFG 300 RF), d'un boîtier adaptateur d'impédance (matching box) et de deux magnétons de marque

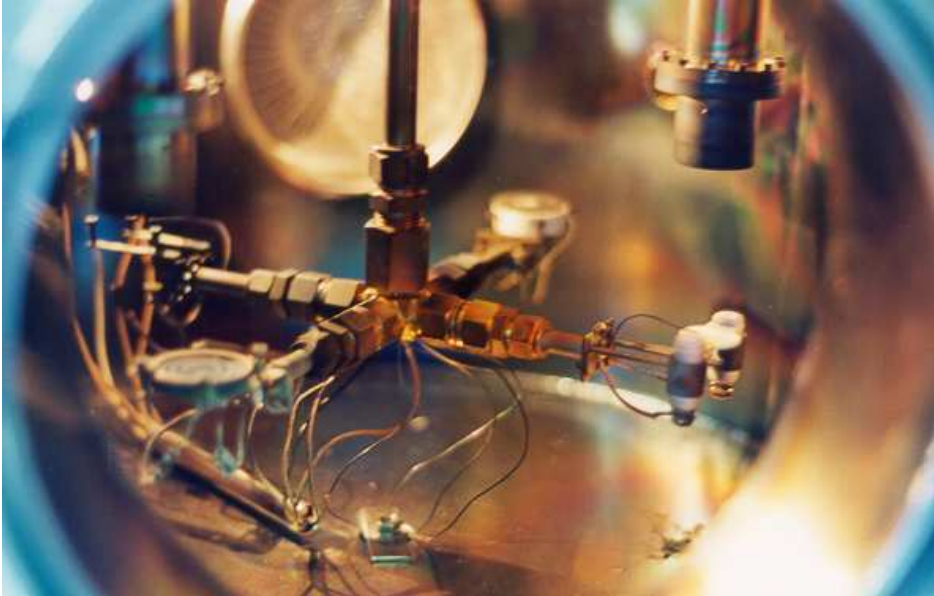


FIG. 3.6 – Vue de l'axe central du bâti et des quatre bras pouvant supporter chacun une chaufferette.

US gun (modèle Minimak) s'utilisant avec des cibles de 1.3 pouce de diamètre ¹. Un sélecteur commandé par une ligne de la carte 8255 permet de connecter l'un ou l'autre des magnétons.

La communication entre le générateur et le PC s'effectue par liaison série. La puissance RF et les valeurs initiales des condensateurs de l'adaptateurs d'impédance (CL et CT) sont ainsi transmises au générateur. Durant le process, l'état du générateur, les valeurs courantes de la puissance efficace, de la puissance réfléchie, de la tension entre la cible et la masse (dc-bias) et de CL et CT sont affichées en temps réel sur l'écran du Pentium.

3.2.5 Moteur pas-à-pas

La rotation de l'axe du système de chaufferettes est assurée par un moteur pas-à-pas couplé à un réducteur de rapport 100/3. Le moteur est commandé par une carte développée à l'ICMAB [176] et reliée à la carte 8255 du PC. Celle-ci fournit le signal des phases du moteur, contrôle le sens de rotation et gère la détection de la position de référence (zéro). Un interrupteur de

¹Les cibles sont fabriquées à l'ICMAB par frittage de poudres stoechiométriques, également élaborées à l'ICMAB.

sécurité stoppe la rotation par voie matérielle lorsqu'une position limite est atteinte.

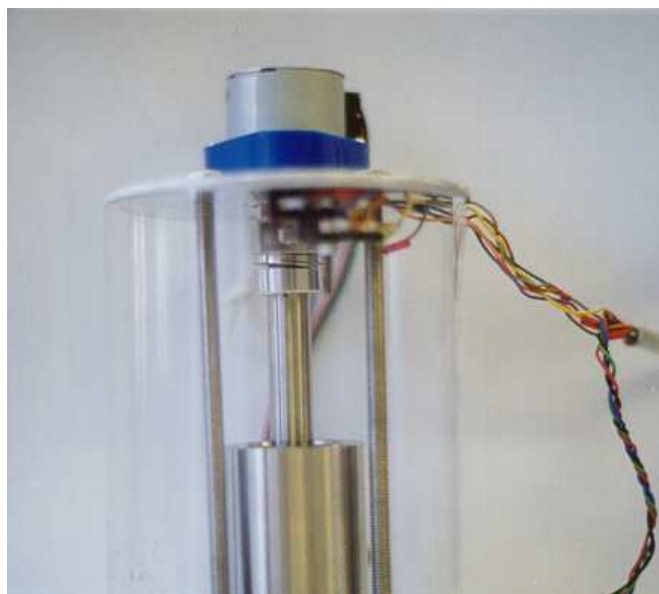


FIG. 3.7 – Moteur pas-à-pas permettant le positionnement des chaufferettes.

3.3 Description du système : aspect logiciel

3.3.1 Fabrication d'une couche mince

Tous les programmes gérant les différents éléments du bâti et les séquences des process de fabrication d'échantillons ont été développés sous LabView 5.0. Pour le contrôleur de la turbopompe, le contrôleur de température et le générateur RF, des drivers ont été programmés. L'application permettant de gérer l'intégralité de l'élaboration d'un échantillon comporte une quarantaine d'étapes que l'on peut résumer par la liste suivante :

- Initialisation et positionnement de la chaufferette.
- Réalisation d'un vide primaire puis d'un vide secondaire.
- Programmation du contrôleur Eurotherm et lancement du programme de température.
- Admission des gaz et stabilisation de la pression de dépôt.
- Presputtering
- Dépôt de la couche mince

- Arrêt de la pompe turbomoléculaire, admission d'oxygène et annealing.

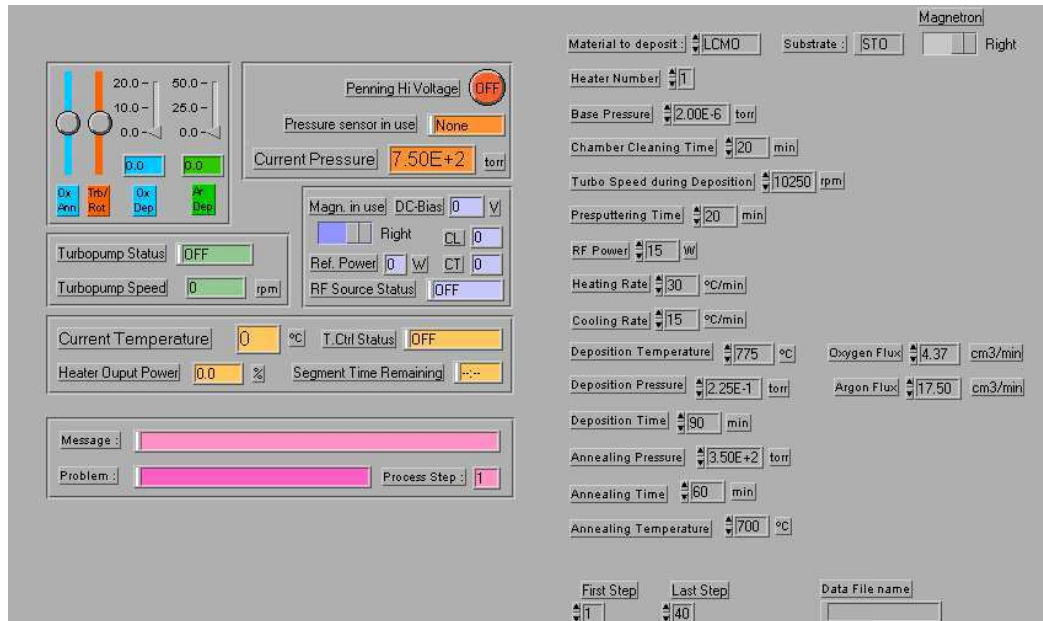


FIG. 3.8 – Interface utilisateur du programme permettant la fabrication automatique d'une couche mince. L'utilisateur spécifie les conditions de dépôt (partie de droite) avant le lancement du process; durant la croissance, les différents paramètres sont affichés et actualisés en temps réel (partie de gauche).

3.3.2 Fabrication d'une tricouche

Le programme permettant la fabrication automatique d'une tricouche comprend les mêmes étapes que le programme précédent, plus les étapes suivantes venant s'intercaler avant la dernière phase de la liste précédente :

- Admission des gaz et stabilisation de la pression de dépôt pour la seconde couche
- Presputtering
- Positionnement du substrat sous le magnétron adéquat et dépôt de la seconde couche
- Admission des gaz et stabilisation de la pression de dépôt pour la troisième couche
- Presputtering
- Positionnement du substrat sous le magnétron adéquat et dépôt de la troisième couche

Le montage de ce bâti de sputtering ainsi que son automatisation ont été réalisés sur une période d'environ 6 mois par deux personnes (Lluís Balcells et l'auteur) y consacrant 4 à 5 heures

par jour en moyenne. Le coût de revient de ce système est environ 250 kF, mise à part la main d'œuvre. La fabrication d'un tel système dans son intégralité a l'avantage d'offrir une grande flexibilité de modifications et de permettre des réparations plus simples et moins coûteuses. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, des couches de manganite de très bonne qualité ont été obtenues avec ce bâti. Par ailleurs des tests préliminaires ont démontré la faisabilité d'hétérostructures de type jonction tunnel dont l'élaboration et l'étude sont prévues dans les prochains mois à l'ICMAB.

Chapitre 4

Techniques expérimentales

4.1 Propriétés structurales

4.1.1 Composition chimique

La composition chimique d'une couche de LCMO de 180 nm d'épaisseur ($T_C \simeq 270\text{K}$) a été estimée par microsonde de rayons X aux Serveis Científicotècnics de l'Universitat de Barcelona par Dr. Xavier Llovet avec un système CAMECA SX-50. La détermination de la stœchiométrie de couches minces par cette technique est assez délicate car les électrons incidents induisent des transitions interatomiques dans la couche et dans le substrat, la profondeur de pénétration augmentant avec la tension appliquée. Afin d'obtenir une estimation correcte, il convient de mesurer les intensités des pics associés aux transitions interatomiques (raies K_α) des différents éléments (La, Mn, Ca, O, Sr et Ti) pour plusieurs énergies différentes (dans notre cas 12, 15, 18 et 20 keV), puis d'ajuster la dépendance en énergie de l'intensité correspondant à chaque espèce. Cette analyse (effectuée avec le programme `layerf`) nous a permis de déterminer les concentrations suivantes :

Ces valeurs n'étant que relatives, il n'est pas possible de connaître la formule exacte du

Elément	Concentration massique (%)	Concentration molaire (%)
La	42.8	12.2
Mn	27.8	20.0
Ca	5.81	5.74
O	25.1	62.1

TAB. 4.1 – Concentrations massique et molaire des différentes espèces présentes dans la manganite.

composé constituant la couche. Si nous supposons que le contenu en oxygène correspond à la valeur idéale, nous obtenons $\text{La}_{0.59}\text{Ca}_{0.28}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$. Dans le cas où l'on considère que c'est la concentration en Mn qui est idéale, le composé obtenu est $\text{La}_{0.61}\text{Ca}_{0.29}\text{MnO}_{3.10}$. Si l'on essaie d'estimer la concentration en ions Mn^{3+} à partir de ces données, on obtient environ 0.20 au lieu de 0.67 dans le cas idéal. Cette valeur correspond à un composé isolant et antiferromagnétique, ce qui est en forte contradiction avec le comportement observé pour cet échantillon, et nous devons donc conclure que l'erreur dans les données expérimentales ne permet pas de calculer cette quantité.

A partir des données du tableau 4.1.1, il est possible d'estimer le rapport de concentrations entre La, Ca et Mn, ce qui évite d'avoir recours aux suppositions précédentes. Si nous supposons que l'erreur de détermination vaut environ 10% (erreur typique dans le cas de mesures sur des couches minces), on peut déduire $\text{La}/\text{Mn} = 0.609 \pm 0.061$, $\text{Ca}/\text{Mn} = 0.286 \pm 0.029$ et $\text{Ca}/\text{La} = 0.470 \pm 0.047$. Ces valeurs sont raisonnables et indiquent donc que cette couche a une stœchiométrie correcte bien que les concentrations en La et en Ca soit légèrement trop faibles par rapport au composé idéal $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$.

4.1.2 Diffraction de rayons X

Le diffractomètre utilisé ¹ (Philips MRD) permet de travailler en configuration symétrique (les plans de diffraction sont parallèles à la surface de l'échantillon) ainsi qu'en configuration asymétrique (l'échantillon est orienté de sorte que les plans non parallèles à la surface de l'échantillon puissent diffracter). Un schéma du diffractomètre est présenté figure 4.1.

L'angle d'incidence ω est l'angle que forme le faisceau incident avec la direction correspondant à l'intersection de la surface de l'échantillon et du plan de diffraction. Dans la configuration symétrique, ω est donc l'angle que forme le faisceau incident avec la surface de l'échantillon. Ce plan diffracte si l'angle θ satisfait la condition de Bragg :

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

$d_{(hkl)}$ étant la distance interréticulaire des plans (hkl) et λ la longueur d'onde du faisceau incident. Dans notre cas, la radiation incidente contient deux longueurs d'onde provenant des raies K_{α_1} et K_{α_2} du cuivre. La longueur d'onde moyenne associée à ces deux raies vaut $\bar{\lambda} = 1.5418 \text{ \AA}$.

Après avoir diffracté sur le plan (hkl) , le faisceau est réfléchi avec un angle 2θ par rapport à la direction incidente, vers le détecteur. Le diffractomètre utilisé possède un autre degré de liberté auquel on associe l'angle Ψ (angle d'inclinaison). Dans la configuration symétrique, $\Psi = 0$, et comme $\Psi = \theta - \omega$, l'angle d'incidence est égal à l'angle de diffraction ($\omega = \theta$). En pratique, la rotation du porte-échantillon selon z (associée à ω) s'effectue de façon corrélée avec le déplacement du détecteur (angle associé 2θ).

¹Les mesures décrites dans cette section ont été effectuées au Servei de Difracció de Raigs X des Serveis Científicotècnics de l'Universitat de Barcelona dont les responsables sont Dr. Josep Bassas et Dr. Xavier Alcobé.

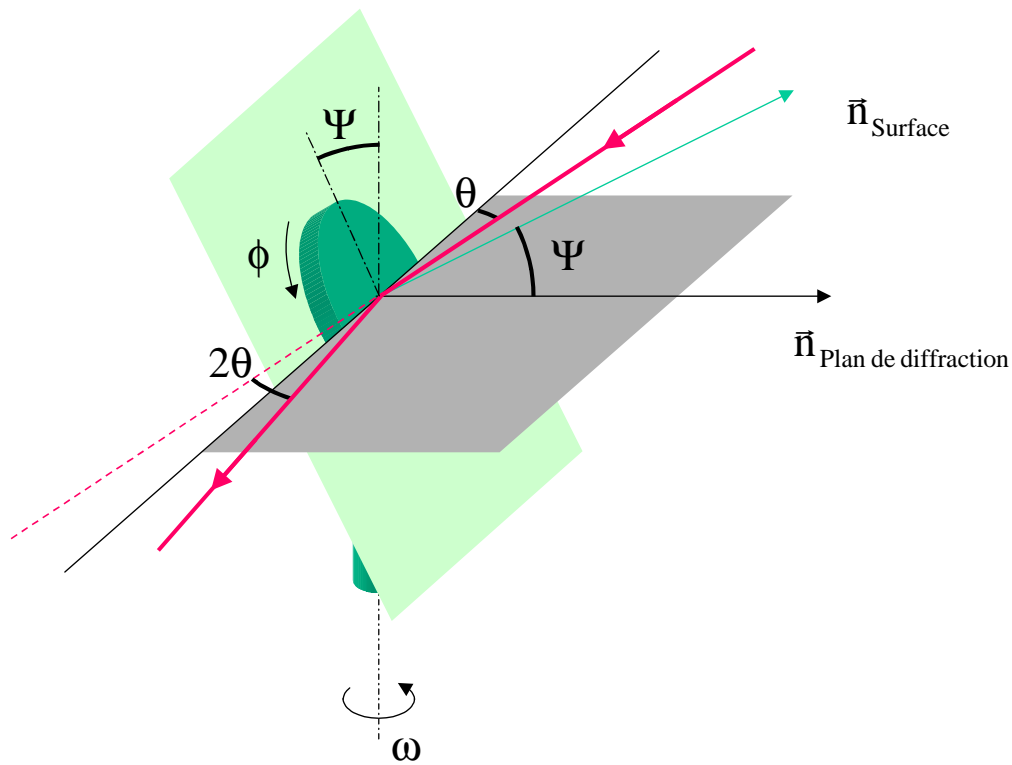


FIG. 4.1 – Schéma du diffractomètre utilisé.

Dans la configuration asymétrique, $\Psi \neq 0$ et donc $\omega \neq \theta$. Cette condition peut être réalisée de deux manières : soit en effectuant une rotation du porte-échantillon selon un axe horizontal (voir figure 4.2a), soit en découplant le mouvement du porte-échantillon (ω) et du détecteur (figure 4.2b). Ces deux opérations induisent une différence entre ω et θ et permettent de détecter des réflexions asymétriques, c'est-à-dire des réflexions sur des plans non parallèles à la surface de l'échantillon. Un quatrième angle (ϕ), associé à la rotation du porte-échantillon selon un axe normal à son plan permet notamment d'étudier la texture dans le plan (ϕ scans).

La diffraction de rayons X est une technique primordiale et très puissante pour étudier la qualité structurale de couches minces. Une analyse complète permet de classer la couche dans la liste énoncée page 38. En général, la caractérisation d'une couche s'effectue selon les étapes suivantes :

- Un balayage en $\theta - 2\theta$ est effectué en configuration symétrique, d'environ 10 à 20° jusqu'à 100 à 120°. Dans le cas où le substrat est un monocristal orienté selon (001), l'obtention d'un diffractogramme ne présentant que des pics correspondant à des réflexions du type

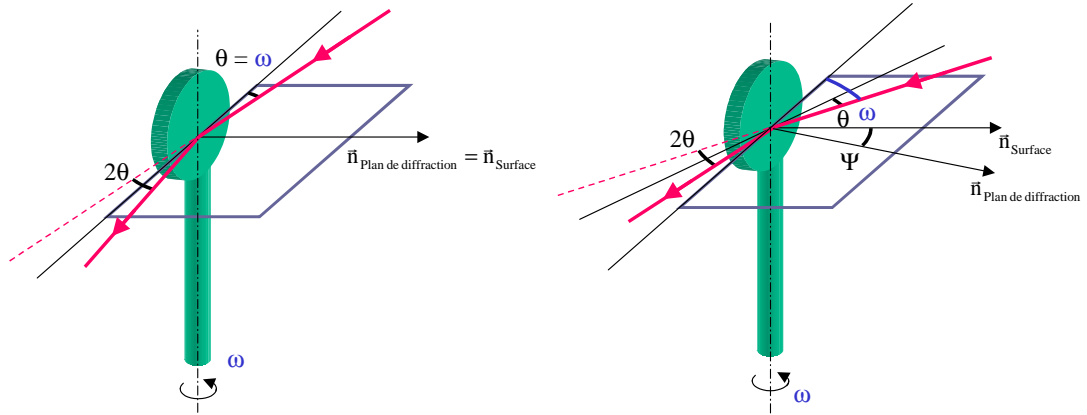


FIG. 4.2 – Représentation schématique des deux géométries de mesure possibles : symétrique (a), asymétrique (b).

(00 l) pour le substrat et la couche est la preuve que la couche est épitaxiale hors du plan (tous les cristallites la constituant sont orientés selon la direction [001]). La position en 2θ des pics (00 l) permet de calculer le paramètre de maille de la couche normal à la surface (c).

- Une rocking-curve permet d’obtenir de l’information sur la dispersion de l’orientation des plans détectés précédemment. Ce type de diffractogramme est obtenu en maintenant θ fixe et en faisant varier ω autour de la valeur idéale ($\omega = \theta$). La largeur à mi-hauteur du pic obtenu ($\Delta\omega$) caractérise cette dispersion pour la réflexion considérée.
- Un balayage en ϕ (ou ϕ scan) selon une direction asymétrique permet d’explorer la texture de la couche dans le plan. Si le nombre de pics obtenus est en accord avec la symétrie de la réflexion, la couche est épitaxiale dans le plan. Pour une même réflexion, si les pics détectés lors de ϕ scans apparaissent à des positions angulaires identiques pour la couches et le substrat, on peut déduire que la texture dans le plan de la couche est analogue à celle du substrat. La combinaison de cette propriété avec l’observation d’une épitaxie hors du plan (par des $\theta - 2\theta$ scans) constitue la preuve d’une croissance ”cube-on-cube” . Si les pics détectés en ϕ scan apparaissent en plus grand nombre (deux fois plus par exemple), la texture de la couche dans le plan est celle d’une mosaïque, avec des cristallites désorientés entre eux. Une autre façon de s’assurer de la qualité épitaxiale (dans le plan) de la couche consiste à effectuer des figures de pôles. Celles-ci sont obtenues en réalisant plusieurs ϕ scans pour différentes valeurs de Ψ ou de ω .
- La détermination des paramètres planaires s’opère via la détection de réflexions asymétriques de la couche. La détection de la réflexion équivalente pour le substrat permet de calculer le paramètre planaire (a) avec précision et rapidité, par comparaison des posi-

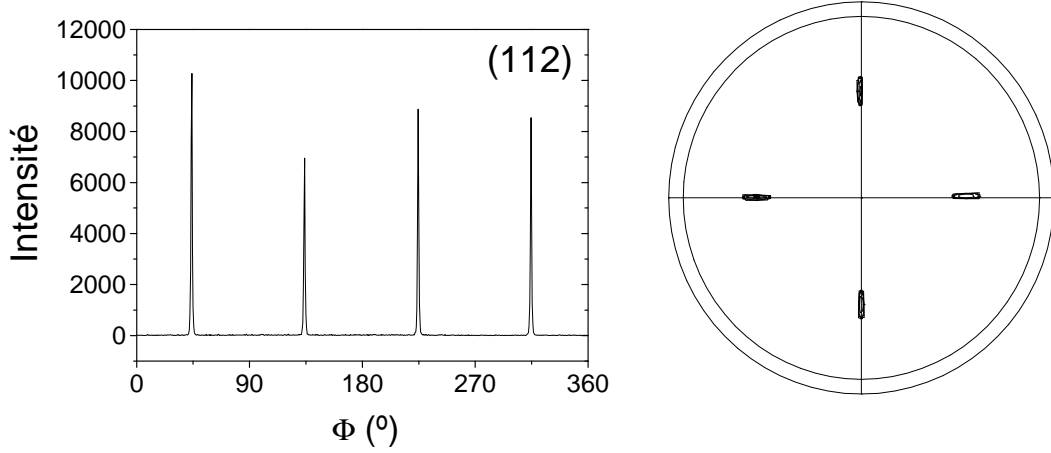


FIG. 4.3 – ϕ scan de la direction [112] pour une couche de LCMO sur STO (a). Figure de pôles autour de la direction [103] (b).

tions en 2θ et ω du pic du substrat et de celui de la couche. Lorsque l'on s'intéresse aux réflexions asymétriques, les valeurs de $\Psi = \theta - \omega$ obtenues contiennent un certain décalage par rapport aux valeurs réelles, dû à une aberration instrumentale. Afin de déterminer a , il convient donc de corriger Ψ : la différence entre la valeur expérimentale et la valeur théorique de Ψ pour le substrat détermine un $\Delta\Psi$ qui permet de calculer la vraie valeur de Ψ pour la couche. Cette valeur théorique correspond à l'angle que forme le vecteur représentant le plan associé dans le réseau réciproque par rapport à l'axe correspondant à la direction normale à la surface de la couche, voir figure 4.4. Dans le cas où on étudie la réflexion (103), on a les deux relations suivantes :

$$\Psi = \theta - \omega \quad (4.2)$$

$$\Psi = \text{atan}\left(\frac{a^*}{3c^*}\right) = \text{atan}\left(\frac{1/a}{3/c}\right) = \text{atan}\left(\frac{c}{3a}\right) \quad (4.3)$$

Dans le cas où le substrat est cubique (cas de SrTiO_3), $\Psi_{\text{th}} = \text{atan}(c/3a) = \text{atan}(1/3) \approx 18.43^\circ$. La différence entre cette valeur théorique et la valeur expérimentale ($\Delta\Psi$) permet de corriger la valeur de Ψ obtenue pour la réflexion relative à la couche. Le paramètre a est ensuite déduit par la formule suivante :

$$a_{\text{couche}} = \frac{1}{3} \frac{c_{\text{couche}}}{\tan(\theta_{\text{couche exp}} - \omega_{\text{couche exp}} \pm \Delta\Psi)} \quad (4.4)$$

- Enfin, afin de mieux visualiser le degré de relaxation du paramètre de maille de la couche, on peut effectuer un "area-scan" près d'une réflexion asymétrique (plusieurs $\theta - 2\theta$ scans

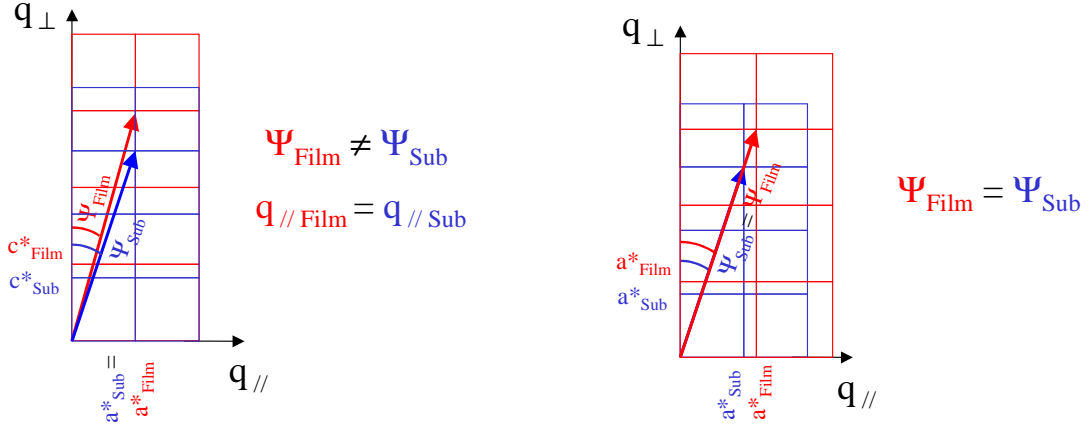


FIG. 4.4 – Représentation des réflexions (103) de la couche et du substrat dans l’espace réciproque. Les plans associés à ces réflexions sont représentés par des vecteurs (en rouge pour le film, en bleu pour le substrat) dont les coordonnées s’expriment en fonction des paramètres de maille réciproques a^* et c^* du matériau correspondant. Les axes du réseau réciproque sont tels que les projections du vecteur d’onde incident \vec{q} , $q_{//}$ et q_{\perp} sont parallèles à \vec{a}^* et \vec{c}^* respectivement.

pour différentes valeurs de ω) et le représenter dans l’espace réciproque (“cartes d’espace réciproque”). Dans le cas où le matériau constituant la couche est cubique sous sa forme bulk, le lieu des pics correspondant à la réflexion de la couche est un secteur angulaire limité par une demi-droite verticale (le pic de la couche et du substrat apparaissent pour la même valeur de a^* et la couche a le même paramètre de maille que le substrat : cas *totalelement contraint*) et une demi-droite oblique formant un angle Ψ_{th} avec l’axe vertical (cette demi-droite est le lieu des composés cubiques et correspond donc à une couche *totalelement relaxée*).

4.1.3 Réflectométrie de rayons X

La réflectométrie de rayons X est une technique très utile pour déterminer les épaisseurs et rugosités des diverses couches d’une hétérostructure². Contrairement à la diffraction de rayons X, le faisceau incident n’est pas sensible à la position des plans atomiques mais aux interfaces entre deux milieux de constantes diélectriques différentes. Les interférences entre les faisceaux incidents et réfléchis sur les diverses interfaces de l’échantillon produisent des oscillations dans le signal mesuré. Celles-ci peuvent être modélisées et la comparaison entre la courbe expérimentale et les

²Ces mesures ont été réalisées par Dr. Pierre Baulès au Service de Diffraction de Rayons X du CEMES.

courbes théoriques permet de déduire les différentes grandeurs caractéristiques de l'échantillon, c'est-à-dire épaisseurs et rugosités.

Dans ce type de mesures, l'angle d'incidence du faisceau est très faible, inférieur à 5° . Dans une courbe expérimentale typique, l'intensité reçue par le récepteur est maximale entre 0° et un angle critique qui dépend de la densité du matériau. Pour des angles supérieurs, l'intensité diminue de façon exponentielle dans un intervalle de quelques degrés en formant des oscillations périodiques, cette dépendance étant convoluée par une enveloppe reliée à la rugosité des différentes interfaces. La période des oscillations est inversement proportionnelle à l'épaisseur du milieu considéré et leur amplitude varie de façon non systématique en fonction des rugosités. Il est ainsi possible de déterminer avec précision l'épaisseur d d'une couche : la courbe expérimentale est comparée avec des courbes simulées pour diverses valeurs de d . Par tâtonnement, on aboutit ainsi à la valeur de l'épaisseur.

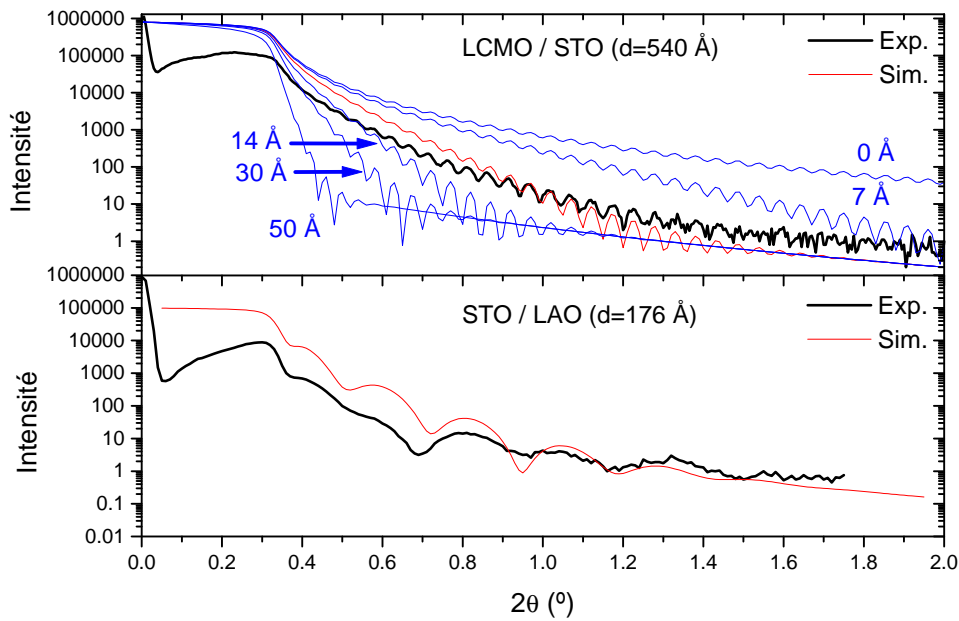


FIG. 4.5 – Courbe de réflectivité (en noir) pour une couche de LCMO sur STO (haut); les courbes bleues sont des simulations effectuées pour une épaisseur constante (540 \AA) et pour diverses valeurs de la rugosité de surface, la courbe rouge étant la simulation qui reproduit le mieux le spectre expérimental; on déduit ainsi une rugosité de surface de 21 \AA . Courbe de réflectivité et simulation pour une couche de STO sur LAO (bas) : on déduit $d = 176 \text{ \AA}$.

La réflectométrie de rayons X a été utilisée pour déterminer l'épaisseur de couches de LCMO déposée sur STO et de STO déposée sur LAO. Les courbes expérimentales ont été comparées à

des courbes modélisées et des épaisseurs de 540 Å et 176 Å, respectivement, ont été obtenues. Ainsi, les vitesses de croissance pour ces deux matériaux ont pu être déterminées. La figure 4.5 montre les spectres expérimentaux et théoriques pour ces deux échantillons. Les rythmes de croissance déduits de ces mesures sont de 6 Å.min⁻¹ pour LCMO et de 3 Å.min⁻¹ pour STO.

Outre l'épaisseur du matériau considéré, il est généralement possible d'estimer la rugosité des différentes interfaces (avec le vide et avec le substrat, dans le cas d'une couche mince) : en effet, le spectre idéal est convolué par des fonctions caractéristiques de chacune de ces rugosité. Par modélisation, et lorsque l'on dispose de données expérimentales de très bonne qualité, il est ainsi possible de déterminer la rugosité de surface et la rugosité d'interface (voir figure 4.5). Cependant, si l'une d'entre elles est importante ($> 10\text{-}15$ Å), les valeurs obtenues sont peu fiables. Lorsque les conditions expérimentales sont optimisées, la valeur de la rugosité de surface d'une couche mince obtenue par réflectométrie de rayons X est analogue à la rugosité moyenne déterminée par AMF (voir paragraphe suivant).

4.1.4 Microscope à force atomique

Les images de microscopie à force atomique présentées dans cette thèse ont été obtenues aux Serveis Científicotècnics de l'Universitat de Barcelona avec un système Nanoscope III (Extended multimode atomic force microscope, Digital Instruments). L'observation des échantillons a été réalisée par Dr. Ismael Diez et Dr. Albert Verdaguer. Les images ont été obtenues en mode sans contact (tapping mode) à une fréquence de 1 Hz. Dans ces conditions, la résolution latérale vaut environ 5 nm et la résolution axiale 1 Å.

4.2 Propriétés magnétiques

4.2.1 Mesures d'aimantation par susceptomètre SQUID

Les mesures d'aimantation ont été effectuées à l'ICMAB grâce un susceptomètre SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) de marque Quantum Design comportant une bobine supraconductrice permettant d'atteindre des champs de ± 5.5 teslas, dans un intervalle de température allant de 4.2 K jusqu'à 400 K. Lors de la mesure, l'échantillon est déplacé selon l'axe vertical le long duquel sont situées deux spires à SQUID. La tension induite par la variation de flux magnétique provoquée par le déplacement de l'échantillon à l'intérieur des deux spires SQUID permet de remonter à la valeur de l'aimantation de l'échantillon avec une très grande précision, un SQUID étant capable de mesurer des variations de flux de l'ordre du quantum e/\hbar^2 . L'électronique de mesure réduit cette résolution, mais des variations d'aimantation de l'ordre de 10^{-7} emu sont détectables.

Lorsque l'on mesure des couches minces, la quantité de matériau est très faible, de l'ordre de 10^{-6} cm³. Le signal d'une couche mince ferromagnétique est donc faible (entre 10^{-4} et 10^{-3} emu)

et il convient de minimiser la contribution du porte-échantillon au signal total. L'échantillon est donc généralement attaché à une paille en plastique qui donne un signal diamagnétique quasi-négligeable (de l'ordre de 10^{-6} emu). Il est important de prendre en compte la contribution du substrat, qui est faible pour SrTiO_3 et LaAlO_3 (environ 10^{-5} emu) mais qui peut prendre des valeurs beaucoup plus élevée que le signal provenant de la couche même dans le cas de NdGaO_3 qui est paramagnétique (on obtient dans ce cas des aimantations supérieures à 0.01 emu à basse température).

Le mode de chargement du champ magnétique a une importance significative sur la qualité des mesures d'aimantation, surtout pour les couches les plus fines. Les trois mode de chargement possibles sont :

- *Hysteresis mode* : l'interrupteur connectant la source de courant à la bobine supraconductrice est constamment fermé et le champ est peut être varié rapidement en fonction du courant administré.
- *Oscillate mode* : l'interrupteur connectant la source de courant à la bobine supraconductrice ne se ferme que lorsque l'utilisateur décide de changer la valeur du champ appliqué ; alors, la source de courant alimente la bobine jusqu'à ce que la valeur désirée du champ soit atteinte, la stabilisation s'effectuant par oscillation autour de cette valeur.
- *No overshoot* : l'action de l'interrupteur est identique au cas précédent, mais la stabilisation du champ s'effectue sans jamais dépasser la valeur de consigne.

Divers tests réalisés sur des couches d'épaisseurs différentes ont clairement indiqué que le mode *Oscillate* permet d'obtenir les mesures de meilleure qualité.

4.2.2 Mesures magnéto-optiques

Principe physique

Des mesures d'aimantation par effet Kerr magnéto-optique ont été réalisées au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de Toulouse dans le groupe du Prof. André Fert. Le principe de mesure consiste en la détection de l'angle θ_k (angle Kerr) correspondant à la rotation de la direction du vecteur champ électrique (polarisation) d'un faisceau laser après sa réflexion sur un matériau aimanté, en l'occurrence une couche de manganite. L'angle Kerr est proportionnel à l'aimantation du matériau par l'intermédiaire des coefficients magnéto-optiques. Ceux-ci n'étant pas connus pour les manganites, il n'est pas possible d'obtenir des valeurs quantitatives de l'aimantation. Cependant, la dépendance en température de θ_k permet d'extraire la T_C du composé. Le champ coercitif peut également être déterminé avec précision.

Système expérimental

Le système expérimental (voir figure 4.6) consiste en un cryostat comportant une tige en cuivre refroidie par un cryogénérateur et équipée d'un système de chauffage. L'échantillon est

collé à la tige par du vernis General Electric. La température est mesurée par un thermocouple et réglée par un contrôleur électronique. L'intérieur du cryostat est porté à une pression de quelques torrs par l'intermédiaire d'une pompe à palettes ; ainsi, il est possible de travailler entre 40 K et 320 K. Le cryostat est également percé de trois fenêtres : une permet au faisceau laser (He-Ne, $P=15$ mW) d'atteindre l'échantillon avant d'être réfléchi vers le système de détection en traversant la seconde fenêtre, la troisième servant à observer l'échantillon et à régler la position du spot.

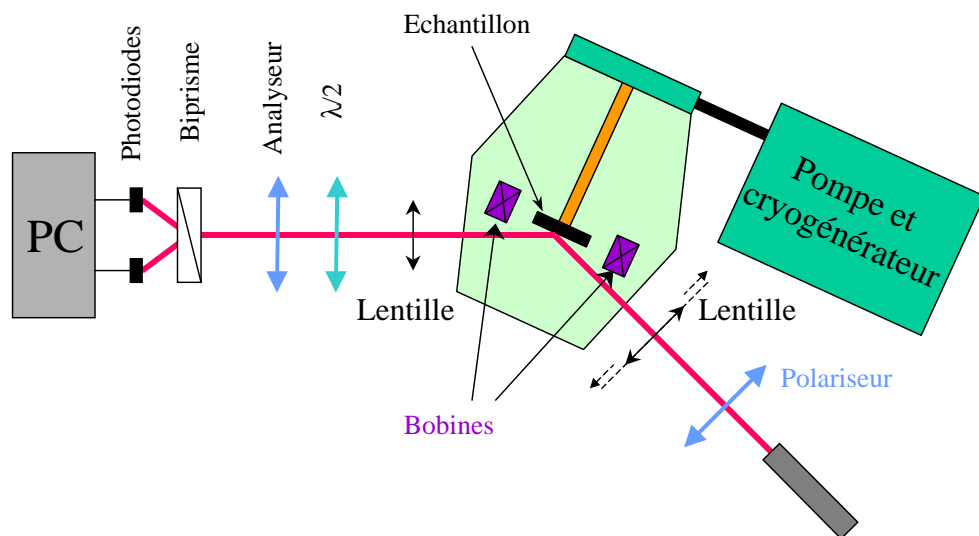


FIG. 4.6 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures d'effet Kerr magnéto-optique.

Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau atteint un bisprisme de Wollaston qui en sépare les deux composantes circulaire gauche et circulaire droite et les dévie vers deux photodiodes. L'intensité de chaque sous-faisceau est lue par un voltmètre et enregistrée dans le fichier de mesure ; la différence entre les deux tensions δV est proportionnelle à θ_k et donc à l'aimantation. Les tensions correspondant aux deux sous-faisceaux sont également acquises et utilisées pour normaliser le signal Kerr, ce qui permet d'annuler l'effet d'éventuelles variations de réflectivité de la surface de l'échantillon. En aval du biprisme un système optique permet de régler δV à zéro à champ magnétique nul. Celui-ci est produit par deux bobines de sorte qu'il est possible d'aimanter la couche dans le plan ou dans la direction perpendiculaire. Nous avons travaillé dans la première configuration (effet Kerr longitudinal). Afin de caractériser l'échantillon localement,

un système de lentilles couplées à une vis micrométrique a été inséré sur le chemin du faisceau laser. Le spot peut ainsi avoir une taille minimale d'environ $50 \mu\text{m}$ et être déplacé sur la couche avec une résolution de 10 à 20 microns.

Exemples de mesures

Quelques exemples de cycles d'hystérésis obtenus avec ce système expérimental sont présentés figure 4.7.

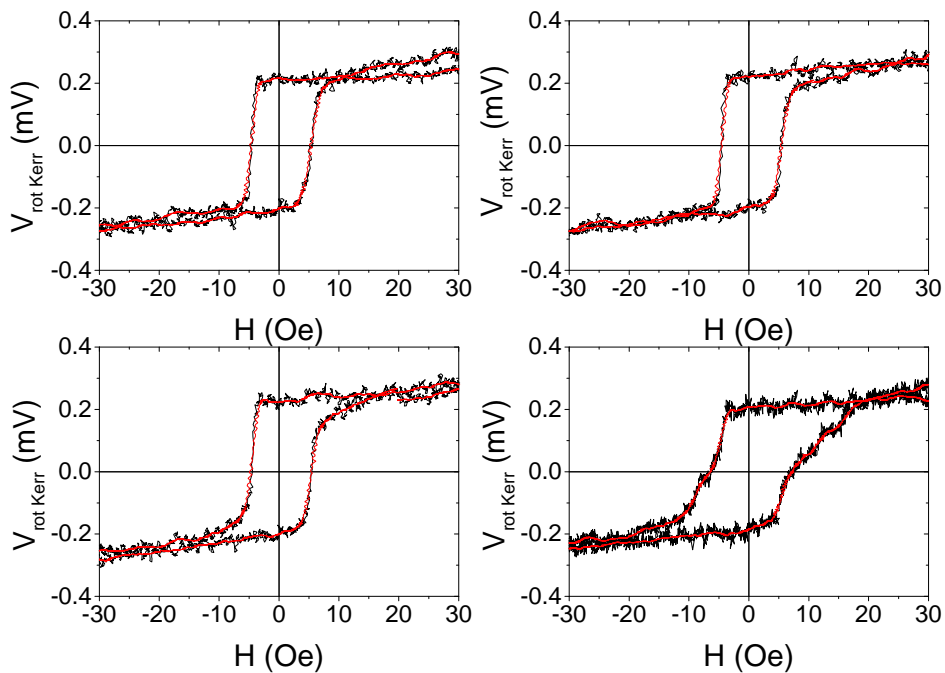


FIG. 4.7 – Quatre cycles d'hystérésis obtenus par effet Kerr magnéto-optique sur différentes régions d'une couche de manganite présentant des interfaces artificielles générées par irradiation laser (voir Partie III) à $T=150\text{K}$.

4.3 Propriétés de transport

4.3.1 Dépendance en champ et en température de la résistivité

Dispositif expérimental

La majorité des mesures de transport ont été réalisées à l'ICMAB dans un système commercial nommé PPMS (Physical Properties Measurements System) de marque Quantum Design.

Il comprend un cryostat à deux enveloppes (interne : hélium ; externe : azote) permettant de travailler dans un intervalle de température allant de 4.2 K à 370 K avec une précision de moins de 0.1 K. Une bobine supraconductrice permet d'effectuer des mesures jusqu'à un champ magnétique de ± 9 teslas.

Ce cryostat est équipé d'un système de mesure de résistance permettant de caractériser jusqu'à trois échantillons lors d'une même expérience, l'intensité provenant de la source de courant étant appliquée successivement aux trois échantillons. Ce courant peut prendre des valeurs dans l'intervalle 5 nA - 5 mA, la limite de résolution du voltmètre étant environ 10^{-8} V.

Préparation des échantillons

Le porte-échantillon utilisé pour réaliser des mesures standard du type R(T) et/ou R(H) comporte 12 bornes correspondant à deux contacts de courant et deux contacts de tension pour chacun des trois échantillons. Ces bornes sont reliées aux échantillons par des fils de platine de 50 ou 25 microns de diamètre et le contact est généralement réalisé à l'aide de laque d'argent (solution colloïdale de particules d'argent baignant dans un liquide organique, l'isobutyl-métacétone).

Dans le cas où les échantillons sont des couches minces épitaxiales, la rugosité de surface est souvent assez basse ce qui réduit l'adhérence de l'argent et augmente la résistance des contacts. Le niveau de bruit est alors plus élevé ce qui peut être gênant si l'on désire mesurer des tensions faibles. De plus, les contraintes mécaniques liées aux changements de température lors de la mesure peuvent parfois conduire à un décollement partiel ou total d'un contact auquel cas les données obtenues sont inexploitable. Afin d'augmenter l'adhérence de l'argent et ainsi améliorer la qualité du contact, on définit 4 pistes d'or sur la couche (par pulvérisation cathodique DC) avant de réaliser les contacts de laque d'argent. La résistance de contact obtenue est généralement plus basse et les contacts sont beaucoup plus stables sous l'effet des variations thermiques. Des images d'échantillons en configuration de mesures sont présentées figures 4.8 et 4.11.

4.3.2 Magnéto-résistance anisotrope

La magnéto-résistance anisotrope (AMR) a été mesurée dans le PPMS grâce à une option spéciale permettant une rotation du porte-échantillon autour d'un axe horizontal, de 0° à 360° . Comme dans ce système, le champ magnétique est orienté selon un axe vertical, l'échantillon doit être positionné sur le porte-échantillon de sorte que lorsque celui-ci tourne, le champ magnétique soit contenu dans le plan de la couche. Ainsi, selon l'angle de rotation du porte-échantillon, le champ magnétique fait un angle Θ avec le courant dont la direction est fixe. Cette configuration de mesure est obtenue via le montage de la couche dans un plan orthogonal au plan du porte-échantillon. Une photographie d'un échantillon monté dans ce type de configuration est présentée sur la figure 4.8.

De manière générale, les mesures sont effectuées à température constante, en commençant

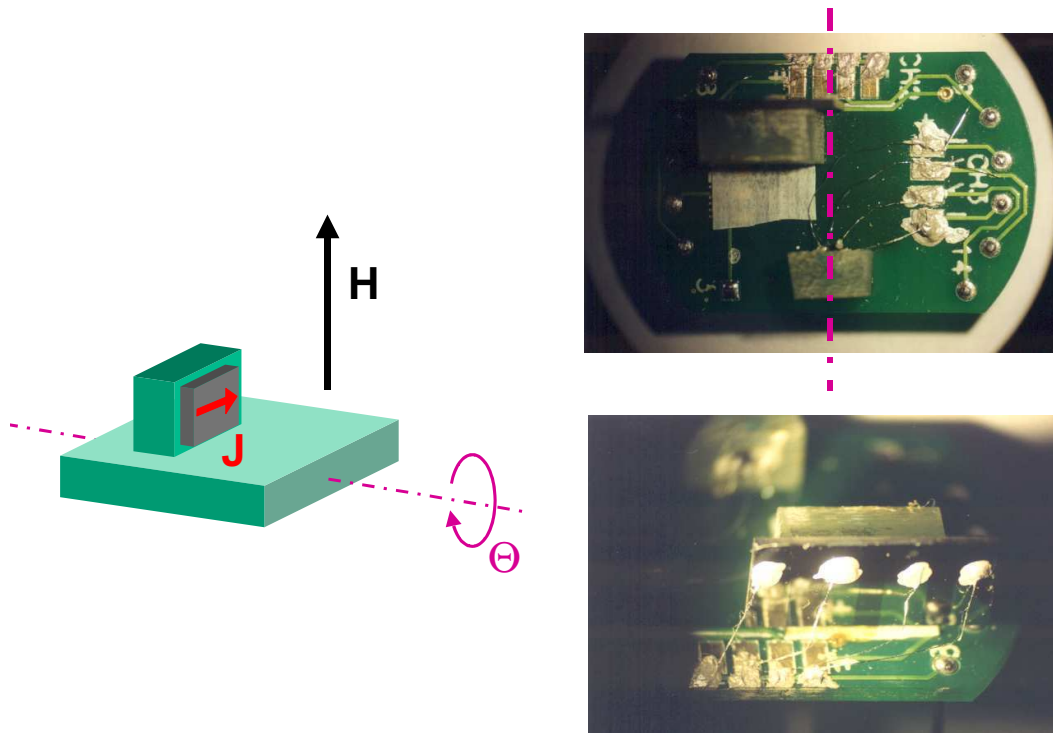


FIG. 4.8 – Représentation schématique de la configuration de mesures de la magnétorésistance anisotrope (gauche) et images optiques de deux échantillons monté sur le porte-échantillon (droite).

par le champ appliqué le plus élevé. La tension de mesure est collectée pour Θ croissant et décroissant, par intervalles de 5° .

4.3.3 Effet Hall

Définition et description phénoménologique

La mesure de l'effet Hall d'un composé permet d'en déterminer de nombreuses caractéristiques relatives aux propriétés de transport intrinsèques, comme la densité de porteurs de charge, leur type (électrons ou trous), leur mobilité, etc. Dans les manganites, l'effet Hall a été étudié par quelques groupes seulement, à cause des difficultés expérimentales qui accompagnent sa détermination.

L'effet Hall ordinaire, découvert en 1879 par E.H. Hall [177, 178], consiste en l'apparition d'un champ électrique E_H perpendiculaire à la fois à la densité de courant \vec{j} et à l'induction magnétique \vec{B} de sorte que \vec{E}_H , \vec{j} et \vec{B} forment un trièdre (voir Figure 4.9).

E_H est relié à j et à B par l'expression :

$$E_H = R_{HO}jB \quad (4.5)$$

où R_{HO} est le coefficient Hall ordinaire donné en cm^3/C (j : A/cm^2 , E_H : V/cm , B : $\text{V.s}/\text{cm}^2$).

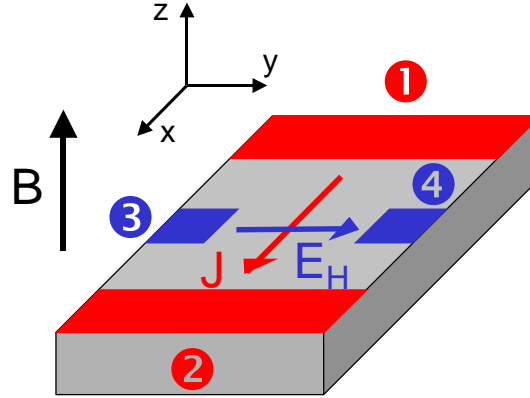


FIG. 4.9 – Représentation schématique d'un échantillon dans lequel on désire mesurer l'effet Hall. L'induction magnétique est appliquée normalement au plan de l'échantillon, plan dans lequel sont contenus les vecteurs densité de courant \vec{j} et champ de Hall \vec{E}_H . Le courant est appliqué entre les contacts 1 et 2 et la tension mesurée entre 3 et 4.

Dans le cadre d'un modèle simplifié, l'effet Hall ordinaire apparaît sous l'effet de la force de Lorentz qui dévie les porteurs dans la direction transversale par rapport à \vec{j} . Un état stationnaire est atteint lorsque l'excès de charge induit dans la direction transversale par cet effet conduit à l'apparition d'un champ électrique \vec{E}_H qui compense la force de Lorentz. On peut alors écrire :

$$qE_H = q(\vec{v} \times \vec{B})_y = qvB_z \quad (4.6)$$

Comme la densité de courant vaut $j = nqv$ (v : vitesse des porteurs), on a :

$$R_{HO} = \frac{1}{qn} \quad (4.7)$$

où n est la densité des porteurs et q leur charge ($q = \pm e$).

Lorsque plusieurs bandes indépendantes interviennent simultanément dans la conduction électrique, le coefficient Hall s'écrit :

$$R_{HO} = \frac{1}{e^2} \frac{\sum_i q_i \tau_i n_i \mu_i^2}{\left(\sum_i n_i \mu_i^2 \right)^2} \quad (4.8)$$

où μ est la mobilité et r un facteur numérique dépendent du mécanisme de diffusion.

Dans les matériaux ferromagnétiques, un second terme vient s'ajouter à l'effet Hall normal. Il est proportionnel à l'aimantation du composé et est appelé effet Hall extraordinaire.

$$E_H = R_{HO}Bj + \mu_0 R_{AHE}Mj \quad (4.9)$$

Les mécanismes pouvant donner lieu à l'effet Hall extraordinaire ont été présentés dans la première partie (page 27).

Géométries de mesure

La mesure précise du coefficient Hall d'un échantillon requiert la résolution d'un grand nombre de problèmes expérimentaux. La première difficulté vient du fait que la mesure d'une tension transversale est forcément entachée d'une contribution longitudinale due à la non-punctualité des contacts de mesures, aux défauts d'alignement et à la différence de résistance de ces contacts. Cette contribution longitudinale conduit à une tension non nulle à champ nul entre les contacts 3 et 4 de la figure 4.9.

Cet inconvénient peut-être supprimé par l'utilisation d'une géométrie de mesure à cinq contacts (voir Fig. 4.10). Un potentiomètre est placé entre deux des trois contacts de mesure et son ajustement permet d'obtenir une tension nulle à champ nul. Cependant, l'ajout du potentiomètre induit souvent une forte augmentation du bruit de sorte que l'augmentation de la précision apportée par cette géométrie à cinq contacts ne peut être vraiment exploitée si les signaux sont faibles.

Dans les manganites, la présence d'une contribution longitudinale dans la tension mesurée est un problème d'autant plus grand que cette partie du signal dépend fortement du champ magnétique, notamment près de T_C (dans le régime CMR). Cette difficulté peut néanmoins être surmontée si la tension V_{3-4} est mesurée pour des valeurs positives puis négatives du champ magnétique. Comme l'effet Hall est une fonction impaire du champ alors que la magnéto-résistance est une fonction paire, on a :

$$V_{MR} = \frac{1}{2}(V_{3-4}(H) + V_{3-4}(-H)) \quad (4.10)$$

$$V_H = \frac{1}{2}(V_{3-4}(H) - V_{3-4}(-H)) \quad (4.11)$$

Par ailleurs, les effets magnéto-caloriques et thermoélectriques sont à prendre en compte si le signal Hall est faible [179]. Ces effets peuvent être en partie éliminés si le courant de mesure est alternatif et par retournement du champ magnétique.

Afin de réduire le poids de la contribution longitudinale, les couches minces utilisées ont été lithographiées en une piste de 150 microns de large comportant 6 contacts (voir figure 4.11). Le courant est appliqué entre les contacts 1 et 2, et la tension est mesurée entre 3 et 4 ou entre 5

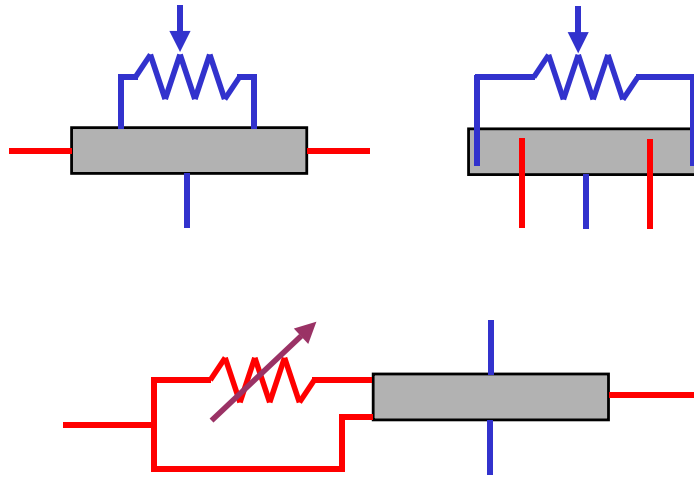


FIG. 4.10 – Trois exemples de géométrie de mesure à cinq contacts permettant d’ajuster la tension mesurée (ici entre les points 1 et 2) à l’aide d’un potentiomètre de sorte que celle-ci soit nulle sous champ nul (d’après [179]).

et 6, selon la valeur de la tension à champ nul (plus la tension à champ nul est faible, moins le poids de la contribution longitudinale dans le signal total sera grand et plus la précision sur la tension Hall sera importante).

Les mesures d’effet Hall ont été réalisées dans le cryostat du PPMS Quantum Design décrit en 4.3.1 utilisé comme cryostat et contrôleur de champ magnétique, la mesure électrique étant effectuée par un appareil externe : un voltmètre à détection synchrone Lakeshore 100 AS. Ce voltmètre n’a pas une fonction de générateur de courant mais de tension ($V_{\max} = 2\text{V}$) de sorte qu’un changement de la résistance de l’échantillon fait varier la valeur du courant appliqué et induit une erreur sur la détermination postérieure des coefficients Hall. A nouveau, cet effet est d’autant plus important que les manganites sont des matériaux fortement magnétorésistifs. Cette difficulté a été résolue en insérant une forte résistance en série entre la source de tension en le contact 1. Si la résistance totale du circuit correspondant est supérieure à la résistance R_{1-2} d’un facteur 20 ou plus, la variation de R_{1-2} avec H n’induera qu’un changement faible sur la densité de courant traversant l’échantillon, celle-ci pouvant ainsi être considérée comme quasi-constante. Cette opération a pour inconvénient de réduire le courant de mesure (comme la tension maximale appliquée par le voltmètre est de 2 V, si la résistance de R_{1-2} vaut 10 k Ω et la résistance ajoutée vaut 240 k Ω , le courant total vaudra seulement 8 μA), ce qui diminue l’amplitude de la tension totale mesurée.

De même que pour les mesures de transport standard, des pads d’or ont été déposés sur les

zones de contact par pulvérisation cathodique DC, et des contacts de laque d'argent ont permis de relier des fils de platine de 25 microns de diamètre à l'échantillon (voir Figure 4.11).

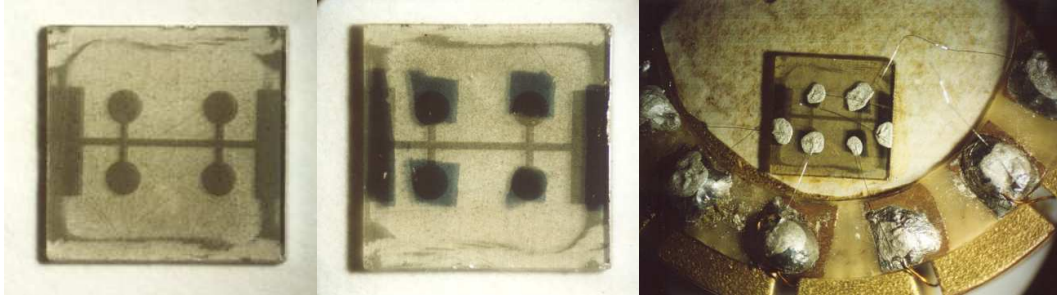


FIG. 4.11 – Images d'une couche de LCMO sur STO (5 mm × 5 mm) après lithographie optique (gauche), dépôt de pads d'or (centre) et montage sur le porte-échantillon (droite).

Acquisition et traitement des données

Lors de la mesure, le champ magnétique et la température sont gérés et enregistrés dans un fichier texte par le PC contrôlant le PPMS. Un autre ordinateur communique avec le Lakeshore 100 AS par liaison GPIB et la valeur des tension en phase et en quadrature de phase sont lues et enregistrées dans un autre fichier texte. Le temps est également enregistré dans les deux fichiers texte de sorte qu'il est possible de reconstruire les courbes tension - champ magnétique à partir des deux fichiers de données.

La séparation des contributions ordinaire et extraordinaire à l'effet Hall est également une tâche ardue. Dans la limite de fort champ, à basse température, l'effet Hall total ne dépend pas de M mais seulement de H . Le calcul de la pente $\partial V_H / \partial H$ donne R_{HO} par la formule suivante :

$$R_{HO} = \frac{\partial V_H}{\partial H} \frac{d}{I} \quad (4.12)$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon et I le courant appliqué.

Cependant, lorsque la température augmente, la susceptibilité à fort champ devient non négligeable et la pente $\partial V_H / \partial H$ inclut une contribution liée à l'effet du champ (effet Hall ordinaire) et une contribution liée à cette variation de l'aimantation avec H (effet Hall extraordinaire). Dans le cas où, comme dans les manganites, l'effet Hall extraordinaire devient largement prédominant lorsque T augmente, la forte variation du signal total observée à bas champ peut

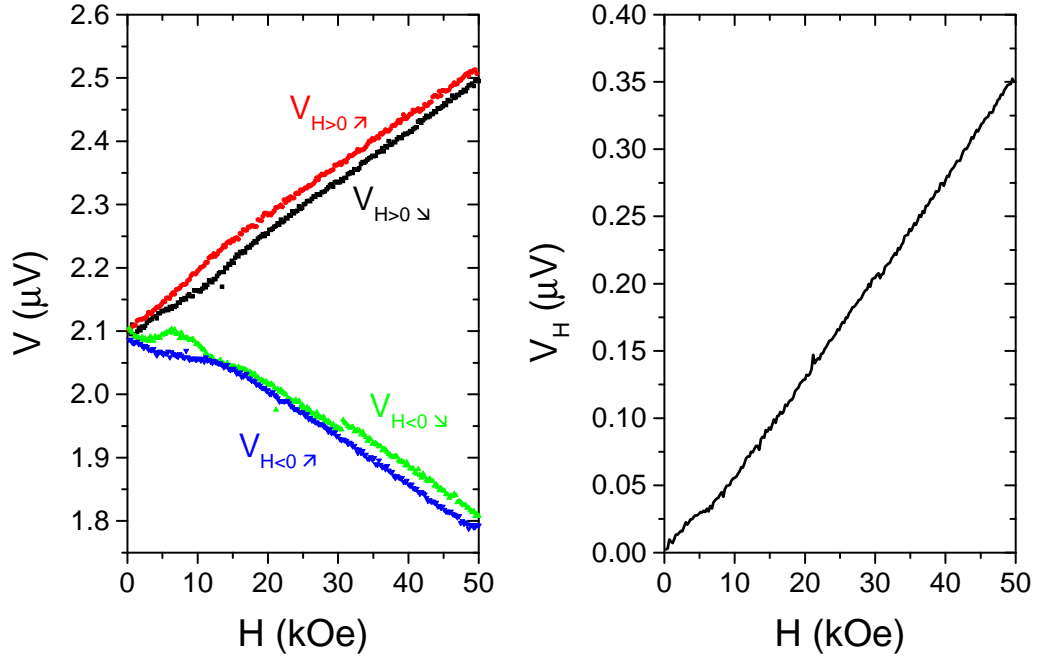


FIG. 4.12 – Exemple de mesure d'effet Hall à 10K. Sur la figure de gauche est représentée la dépendance en champ magnétique de la tension totale, pour des valeurs de H positives et négatives, le champ étant appliqué à partir de $H=0$ ou de $H= \pm 9$ teslas. Sur la figure de droite, la demi-différence entre les tensions moyennes obtenues à champ positif et négatif est représentée. Cette courbe est donc le signal Hall en fonction du champ.

être interprétée comme provenant quasi-exclusivement de la contribution extraordinaire, auquel cas le coefficient R_{AHE} est directement relié aux pentes $\partial V_H/\partial H$ et $\partial M/\partial H$ calculées à champ faible.

Si R_{HO} est généralement déterminé par la pente de la tension totale à fort champ, une des deux méthodes suivantes est utilisée pour déterminer R_{AHE} :

$$R_{\text{AHE}} = \left(\frac{\partial V_H}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0} / \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0} \quad (4.13)$$

$$R_{\text{AHE}} = \lim_{H \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial V_H}{\partial H} \right)_{H \rightarrow \infty} H \right] \quad (4.14)$$

Remarquons que, quelle que soit la méthode utilisée pour séparer les deux composantes de l'effet Hall, il est nécessaire de faire des approximations et que l'interprétation des données ainsi

obtenues doit en tenir compte.

Chapitre 5

Croissance, caractérisation et lithographie de couches minces de LCMO

5.1 Description du processus de fabrication

5.1.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés pour l'élaboration de couches minces de LCMO ont été acquis auprès du fabricant Crystec. La majorité des couches ont été déposées sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 dont la surface polie est parallèle au plan (001) à une erreur de moins de 0.2° près, les côtés étant parallèles aux directions [100] et [010]. Ces cristaux sont des parallélépipèdes de 10 ou 5 mm de côté, l'épaisseur valant 0.5 mm. La rugosité de surface moyenne mesurée par le fournisseur vaut généralement moins de 2 Å (voir figure 5.1) mais on n'observe pas de terrasses atomiques car la surface du substrat adsorbe des molécules de H_2O et CO_2 [180]. Nous verrons dans la section 5.4 que l'état de surface de substrats de STO peut être notablement amélioré par des traitements chimiques ou thermiques appropriés.

Nous avons également élaboré des couches sur des substrats de LaAlO_3 et de NdGaO_3 . L'analyse de rugosité fournie par le fabricant révèle des surfaces très lisses, la rugosité moyenne étant d'environ 2 Å, comme nous avons pu le vérifier par nos propres observations en AFM. La dimension de ces substrats est également 5 mm \times 5 mm \times 0.5 mm. Les substrats de LAO sont orientés selon [001] et ceux de NGO selon [110] (dans la maille orthorhombique). Les caractéristiques structurales des trois types de substrats utilisés sont résumées dans le tableau 5.1.1.

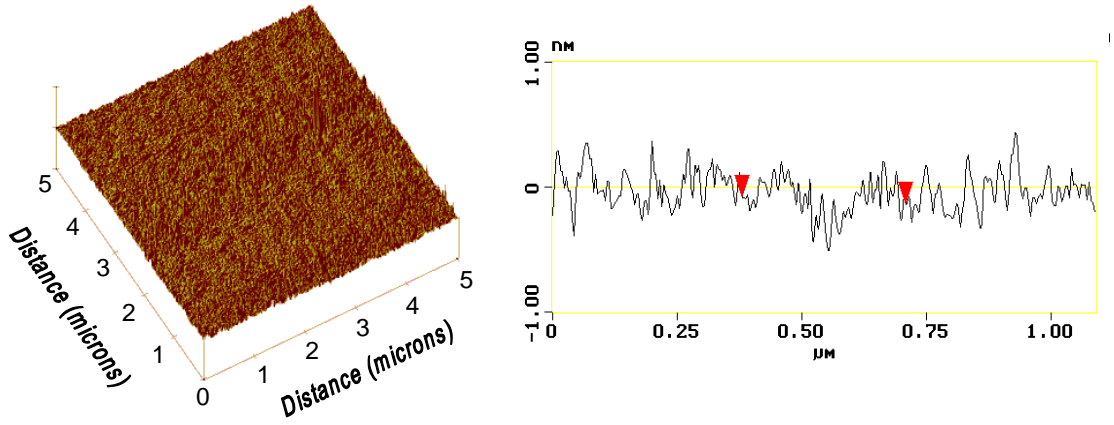


FIG. 5.1 – Images AFM d'un substrat de STO vierge (rugosité : 0.17 nm).

Composé	Structure	Orient.	Prm. planaires (Å)	Dés. Maille (%)	Prm. normal (Å)
SrTiO ₃	Cubique	(001)	3.905 - 3.905	1.17	3.905
LaAlO ₃	Cubique	(001)	3.792 - 3.792	-1.76	3.792
NdGaO ₃	Orthorh.	(110)	3.861 - 3.853	-0.08	3.853

TAB. 5.1 – Paramètres structuraux des différents substrats utilisés.

Les paramètres de maille sont donnés dans la maille pseudo-cubique et le désaccord de maille est calculé par rapport aux paramètres de LCMO, considéré comme pseudo-cubique ($a \simeq c \simeq 3.860 \text{ \AA}$). Notons que LAO est cubique pour $T > 500^\circ\text{C}$ et donc lors de la déposition. A des températures inférieures, ce composé est orthorhombique : cette transition structurale induit la génération d'un réseaux de mâcles orientées selon les directions [100] et [010] de la maille cubique.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, les substrats sont collés aux plaques porte-substrats grâce à de l'époxy d'argent. Un traitement thermique ($T=240^\circ\text{C}$) de 90 min permet d'évaporer le composé organique de cette colle et d'assurer ainsi une bonne adhérence et un bon contact thermique. Suite à cette étape, la plaque portant le substrat est montée sur une des chaufferettes de la chambre de sputtering, le thermocouple est introduit dans ce porte-substrat et le processus est lancé.

5.1.2 Fabrication d'une couche mince de LCMO

La première phase de la procédure de fabrication consiste à atteindre une pression de base suffisamment basse pour que des impuretés (H_2O , CO_2 , etc) présentes dans l'atmosphère ne

puissent pas perturber la phase de dépôt en induisant des instabilités du plasma, une vitesse de croissance différente ou un mauvais transfert de stoechiométrie de la cible vers la couche. Dans le cas des manganites, une pression de 10^{-5} torr semble suffisante pour satisfaire ces impératifs. Cependant, la chambre est portée à une pression de $2 \cdot 10^{-6}$ torr durant cette phase afin de réduire au maximum l'incidence d'éventuelles impuretés. Cette phase dure environ 60 minutes.

Dans la seconde phase, le substrat est porté à la température de dépôt (en général $T_{\text{dep}} = 775^{\circ}\text{C}$) à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ensuite, la vitesse de la pompe turbomoléculaire est réduite de 27000 rpm à 10400 rpm. Lorsque cette vitesse est atteinte, les fluxomètres admettent l'oxygène et l'argon avec un débit de $4.37 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ et $17.5 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement. La pression d'équilibre est atteinte au bout de quelques minutes et vaut $P_{\text{dep}}=225$ mtorr à une erreur de 5 mtorr près. Comme la pompe turbomoléculaire agit de la même façon sur l'oxygène que sur l'argon, la proportion des gaz dans l'atmosphère est fixée par les flux de gaz entrant et contient donc 80 % d'Ar et 20 % d' O_2 .

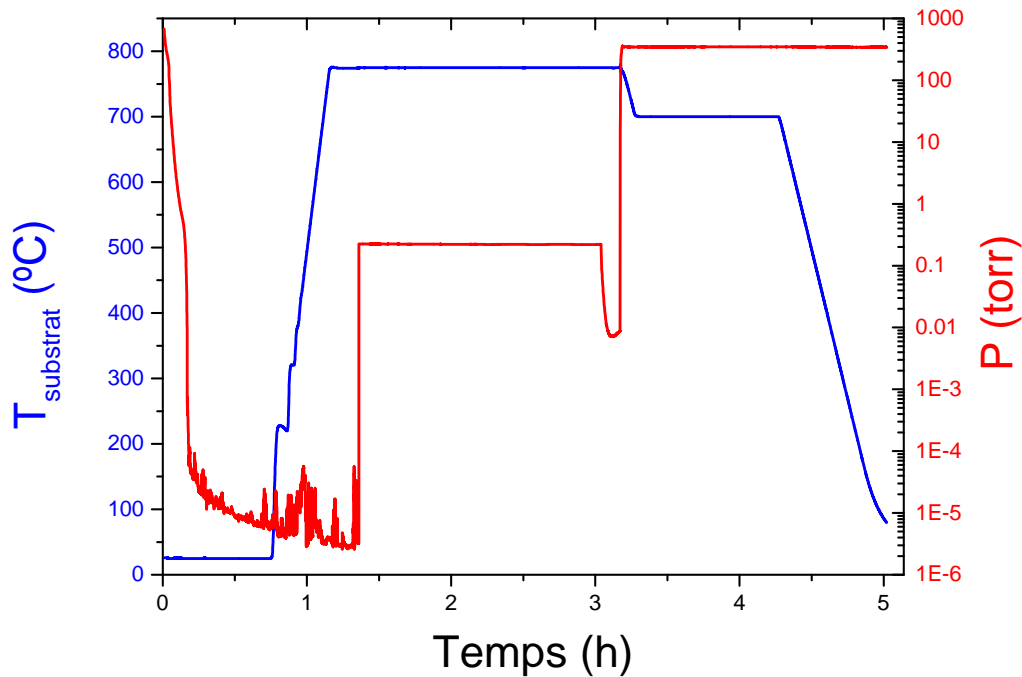


FIG. 5.2 – Evolution de la pression et de la température du substrat durant le dépôt.

Lorsque la pression est stable, la source RF est activée (la puissance standard vaut 15 W) et un plasma s'allume sous le magnétron connecté. Le substrat est situé à une distance d'environ 20 cm du plasma pendant cette étape de presputtering (durée : 20 min). Ensuite, la chaufferette

est placée sous le magnétron (distance : 6 cm) et la déposition commence.

Lorsque le temps prévu pour le dépôt est écoulé, la source RF est désactivée, la pompe turbomoléculaire s'arrête et le flux d'argon est réduit à zéro. La chambre est ensuite déconnectée de la pompe à palettes (via la fermeture d'une électrovalve) et l'oxygène est admis à fort flux (via l'ouverture d'une seconde électrovalve) jusqu'à ce que la pression d'annealing (350 torr) soit atteinte. La température du substrat se stabilise alors à 700°C et reste constante durant 60 min. Enfin, la température décroît à $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température ambiante. Les différents paramètres du processus sont gravés en temps réel dans un fichier texte, ce qui permet de vérifier le bon déroulement de la fabrication a posteriori. Un exemple de graphe représentant l'évolution des principaux paramètres est présenté figure 5.2.

5.2 Influence des conditions de dépôt

5.2.1 Structure

Influence de la température de croissance

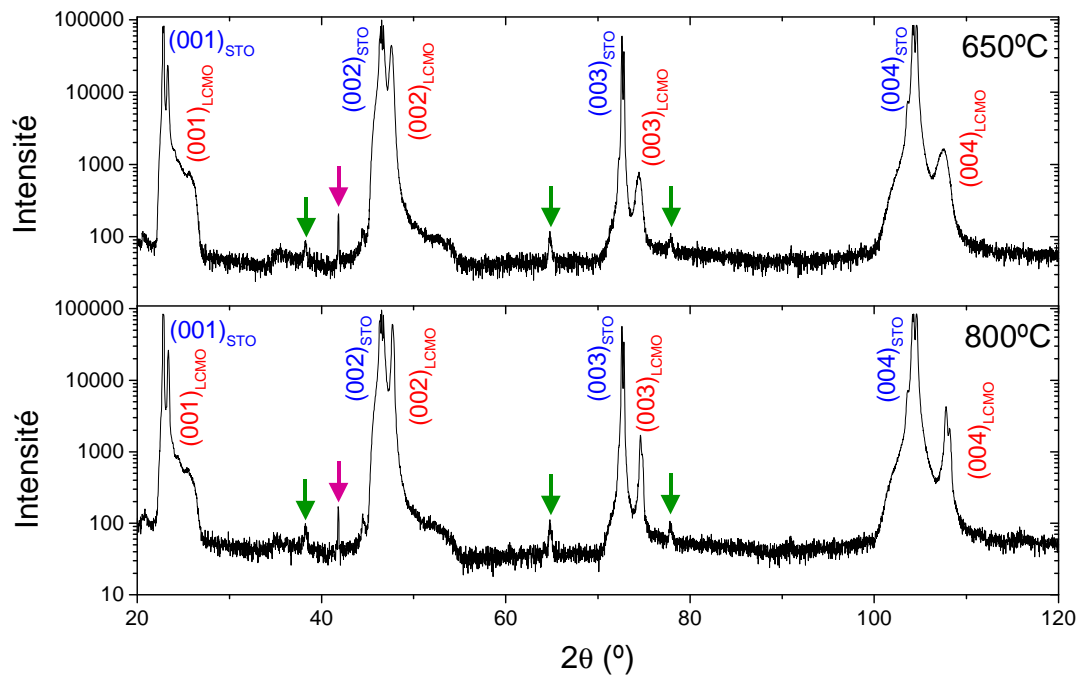


FIG. 5.3 – Balayage en $\theta - 2\theta$ de deux couches de LCMO sur STO déposées à deux températures différentes.

Des couches de LCMO ont été déposées sur des substrats de STO (001) à une vitesse de

croissance constante de 0.6 nm/min et à différentes températures ($650^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{dep}} \leq 800^{\circ}\text{C}$) durant 90 min (l'épaisseur correspondante valant environ 54 nm). Des balayages en $\theta - 2\theta$ entre 20° et 120° ont été effectués et n'ont révélé que la présence de cristallites orientés selon [001]. Deux de ces diffratogrammes sont présentés figure 5.3 à titre d'exemple. Les pics indiqués par des flèches vertes sur la figure 5.3 correspondent à des réflexions d'Ag, une faible quantité de ce composé restant collée sous le substrat après fabrication de la couche. Le pic désigné par la flèche mauve provient d'un problème de l'électronique de mesure [181].

Le paramètre normal au plan c a été calculé à partir de la position du pic correspondant à la réflexion (004) de la couche de manganite. Les valeurs obtenues sont plus faibles que le paramètre du LCMO bulk ce qui suggère que les couches sont fortement contraintes ; c augmente pour les couches déposées aux températures les plus basses et se rapproche de c_{bulk} (voir figure 5.4). Les paramètres de maille de ces échantillons sont donc d'autant plus relaxés que la température de croissance diminue. La largeur en ω des pics (004) augmente sensiblement pour $T_{\text{dep}} \leq 750^{\circ}\text{C}$ ce qui semble en accord avec la relaxation des paramètres de maille. Pour la plupart de ces couches, des ϕ scans ont été effectués, révélant une croissance du type "cube-on-cube".

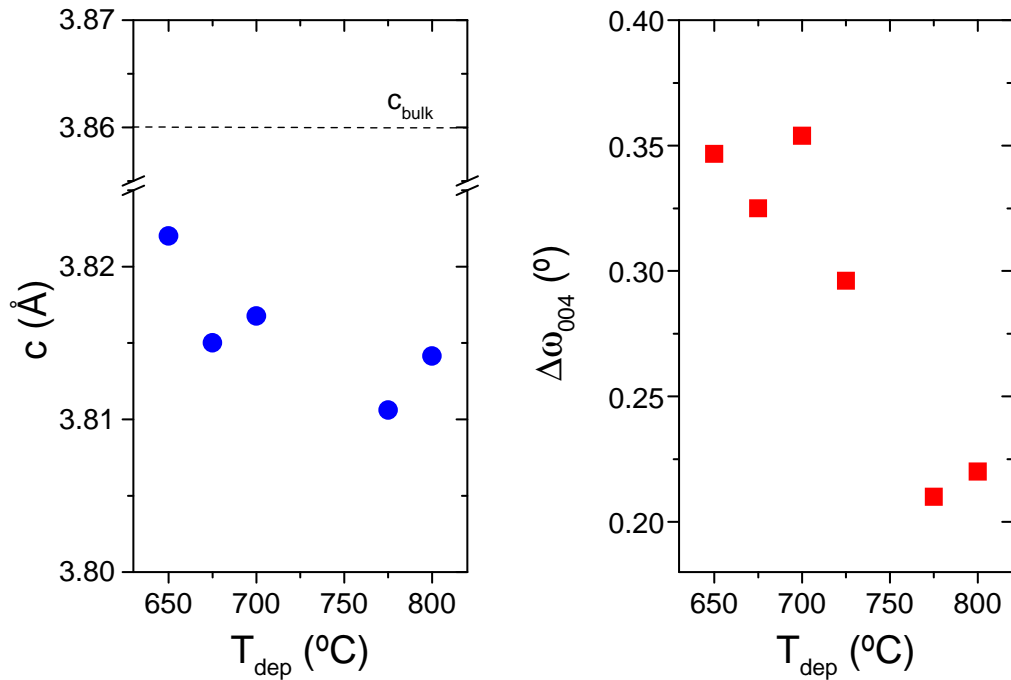


FIG. 5.4 – Evolution du paramètre de maille normal au plan (c) déduit de la position du pic associé à la réflexion (004) de la couche de LCMO en fonction de la température de dépôt (gauche). Largeur à mi-hauteur des rockings curves de ces pics en fonction de T_{dep} (droite).

Influence de la vitesse de dépôt

Des couches de LCMO d'environ 54 nm d'épaisseur ont été élaborés à 775°C et sous une pression de 225 mTorr, la puissance RF étant variée de 15 W à 45 W. Les vitesses de dépôt associées à ces puissances ont été estimées (grâce à des mesures de réflectométrie de rayons X ou de profilométrie) à $6 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $P=15 \text{ W}$, $15 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $P=30 \text{ W}$ et $32 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $P=45 \text{ W}$. Un échantillon a été fabriqué pour chacune de ces trois puissances. L'analyse des couches obtenues en diffraction de rayons X révèle une croissance épitaxiale hors du plan comme dans le plan. Les positions des pics associés aux réflexions (004) et (103) sont légèrement modifiées en fonction de la puissance, ce qui indique que la structure de la manganite est plus ou moins relaxée; la largeur en ω augmente avec la vitesse de croissance, ce qui est cohérent avec une relaxation progressive des paramètres de maille du LCMO (voir figure 5.5).

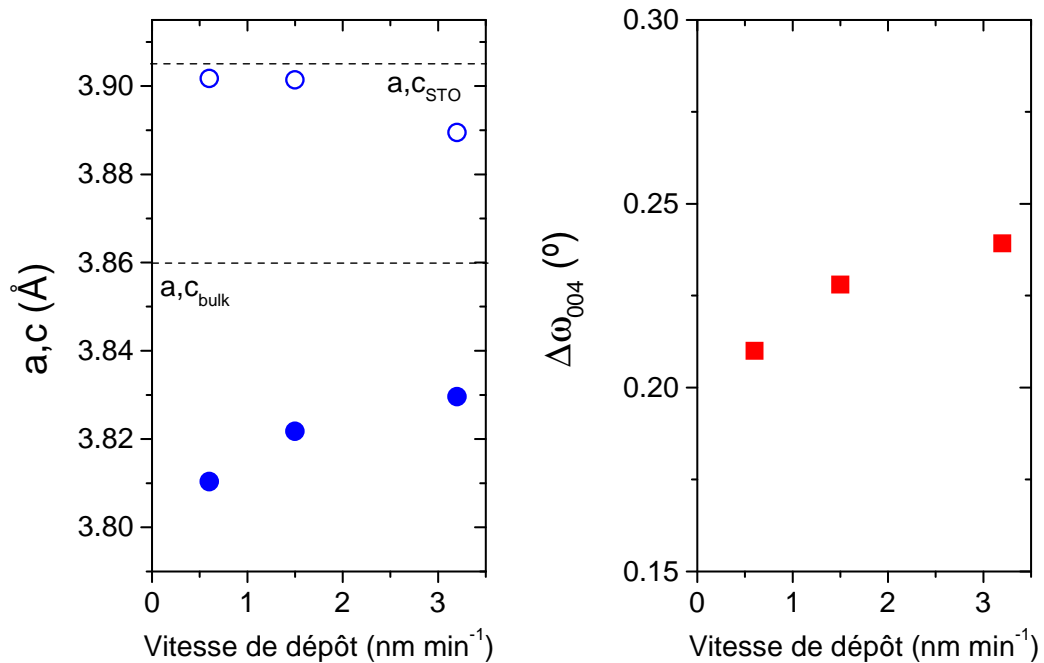


FIG. 5.5 – Evolution des paramètres a (symboles vides) et c (symboles pleins), et de la largeur en ω du pic de la réflexion (004) en fonction de la vitesse de croissance.

Des couches plus épaisses ont également été fabriquées à des vitesses de dépôt différentes. Alors qu'une couche de 180 nm déposée à $6 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ est totalement contrainte, si le rythme de croissance augmente jusqu'à $22 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ ($P=37 \text{ W}$), pour $t=195 \text{ nm}$, la manganite est fortement relaxée et proche de la structure du bulk, voir figures 5.6.

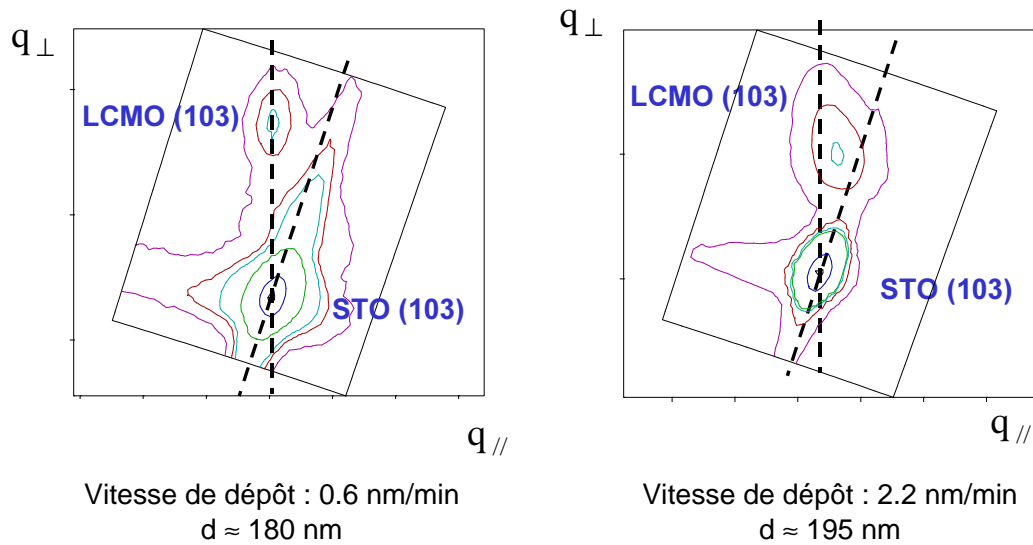


FIG. 5.6 – Cartes d'espace réciproque de deux couches de LCMO déposées à des vitesses différentes.

Il semble donc clair que la vitesse de croissance est un facteur crucial qui détermine le degré de relaxation des paramètres de maille de la couche de LCMO. Son effet est d'autant plus sensible que l'épaisseur des couches augmente. L'épaisseur critique à partir de laquelle une couche déposée sur un substrat présentant un certain désaccord de maille commence à se relaxer peut être calculée par les lois de la thermodynamique : si l'énergie élastique nécessaire pour maintenir une structure totalement contrainte devient supérieure à l'énergie associée à la génération d'un réseau de dislocations, le système va adopter une structure relaxée. Cependant, les épaisseurs critiques observées expérimentalement sont souvent largement supérieures à ce que prévoit ce simple modèle thermodynamique : ceci est généralement expliqué par un phénomène de surfusion [182]. Une couche totalement contrainte de grande épaisseur se trouve ainsi dans un état métastable qui sera d'autant plus facilement détruit que la dynamique de croissance va le perturber. Ainsi, une vitesse de dépôt faible favorise la pérennité de cet état et autorise la croissance de couches contraintes de plus de 10 fois l'épaisseur critique théorique.

La vitesse de dépôt et l'épaisseur sont donc deux facteurs qui tendent à rapprocher les paramètres de la couche de ceux du bulk. Cette tendance peut être observée expérimentalement sur la figure 5.7 où est représenté le paramètre c de couches d'épaisseurs diverses déposées à des vitesses différentes.

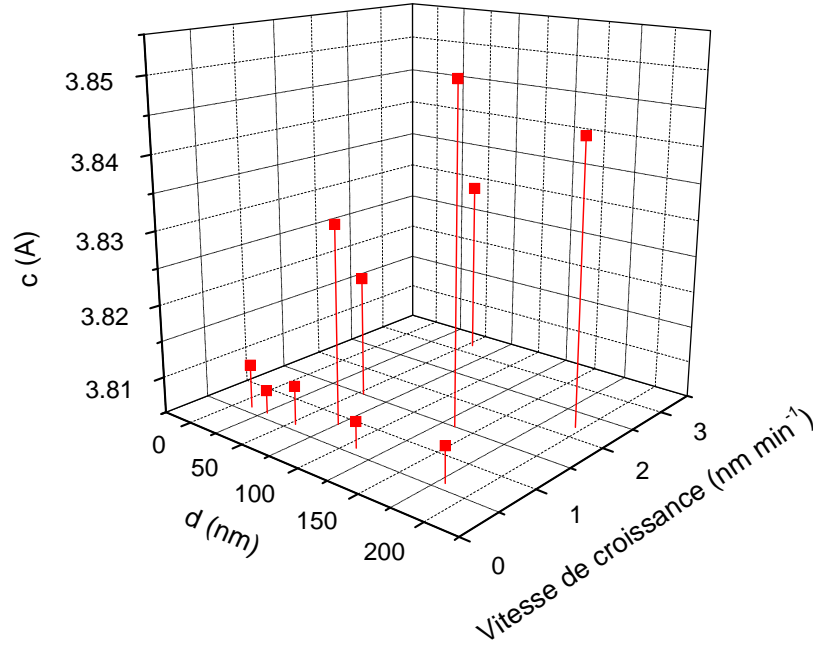


FIG. 5.7 – Evolution du paramètre c pour des couches de diverses épaisseurs déposées à des vitesses différentes.

5.2.2 Transition métal-isolant et température de Curie

L'influence de la température à laquelle est porté le substrat durant la croissance sur la position de la transition métal-isolant a été étudiée pour des couches d'épaisseur $t \simeq 54$ nm dans l'intervalle $650^\circ\text{C} \leq T_{\text{dep}} \leq 800^\circ\text{C}$. La courbe correspondante est présentée figure 5.8. La variation de T_P est relativement faible (environ 13 K) et n'est pas systématique, ce qui peut être dû à de légères variations de la stœchiométrie et notamment du contenu en oxygène. Toutefois, une conséquence positive de cette observation est que, quelle que soit la température de dépôt dans cet intervalle, la température de transition métal-isolant est proche de la valeur du LCMO bulk (environ 270K).

5.2.3 Magnéto-résistance

La magnéto-résistance en fonction du champ magnétique a été mesurée à 10 K pour les échantillons précédents. On n'observe pas de décroissance abrupte à bas champ (LFMR), signe que les grains constituant la couche de manganite ne sont pas magnétiquement découplés. Une

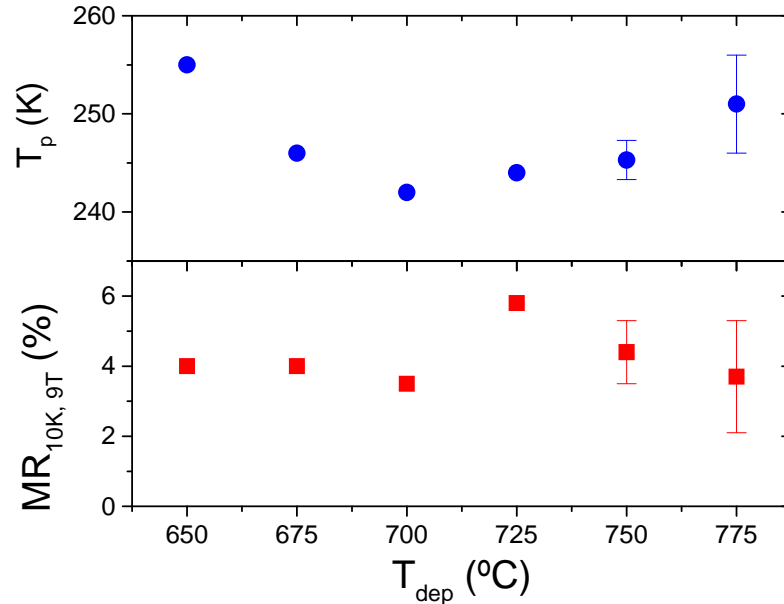


FIG. 5.8 – Evolution de la température de transition métal-isolant T_P et de la MR à 10 K et 9 teslas selon la température de croissance.

augmentation quasi-linéaire de MR lorsque H augmente signale la présence d'un certain désordre de spin. Cependant, la magnétorésistance mesurée sous 9T à 10K est remarquablement faible (environ 4 %) et peu sensible à la valeur de T_{dep} (voir figure 5.8). Les valeurs de MR obtenues indiquent donc que ce désordre de spin est faible, ce qui peut être interprété comme une preuve de la bonne qualité cristalline de ces échantillons.

5.2.4 Rugosité de surface

Des images d'AFM de couches de LCMO sur STO déposées à 775°C pour différentes valeurs de d sont présentées figure 5.9. La rugosité augmente avec l'épaisseur et des structures granulaires apparaissent pour $d > 2.4$ nm. Etant donné que ces couches sont toutes totalement contraintes, cette augmentation de la rugosité n'est pas liée à une relaxation des paramètres de maille. Par contre, il est possible que les conditions d'élaboration ne correspondent pas strictement à l'équilibre thermodynamique, auquel cas la mobilité des atomes sur la surface de la couche peut ne pas être suffisante pour qu'un mode de croissance monocouche par monocouche soit conservé. Dans ce cas, la croissance peut se faire en îlots (island growth), ce qui semble être le cas ici. La figure 5.9 présente également un image d'AFM obtenue pour une couche de 54 nm déposée à

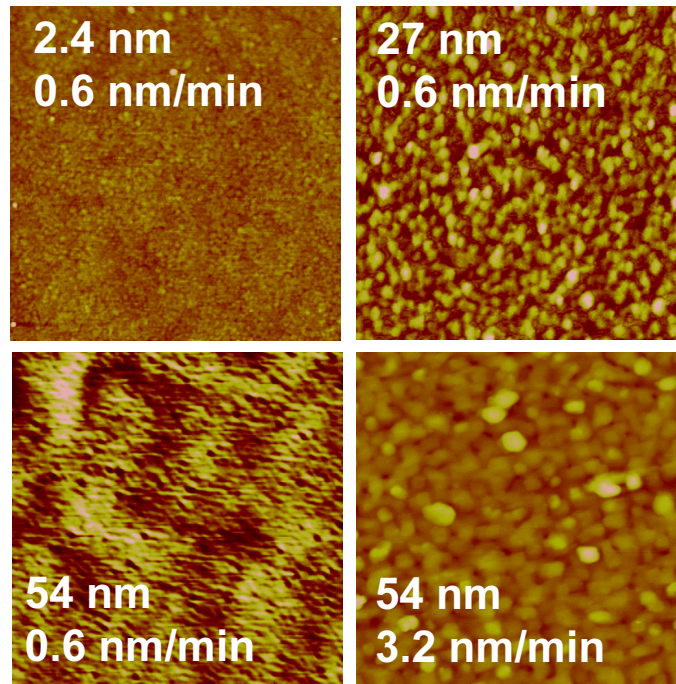


FIG. 5.9 – Images AFM de la surface de couches de LCMO sur STO ($T_{\text{dep}}=775^\circ\text{C}$, vitesse : 0.6 nm/min) pour différentes épaisseurs (échelle : 5 nm), et pour une couche de 54 nm déposée à 3.2 nm/min ($T_{\text{dep}}=775^\circ\text{C}$, échelle : 50 nm).

775°C et 3.2 nm/min. La forte augmentation de la rugosité par rapport à une couche similaire mais déposée à 0.6 nm/min indique qu'une faible vitesse de croissance est un facteur essentiel pour l'obtention de couches peu rugueuses.

Cette sensibilité de la rugosité aux conditions de croissance est illustrée par la figure 5.10 : pour des couches d'épaisseur constante, la température de dépôt est un paramètre déterminant pour l'obtention de couches peu rugueuses, la température optimale valant environ 800°C . Ces résultats sont résumés dans la figure 5.11.

5.3 Lithographie des couches

5.3.1 Description du processus

Afin de définir des pistes de largeur micrométrique sur des couches minces de LCMO, nous avons utilisé le procédé de patterning par lithographie ultraviolet (UV). Celui-ci compte les quatre étapes suivantes :

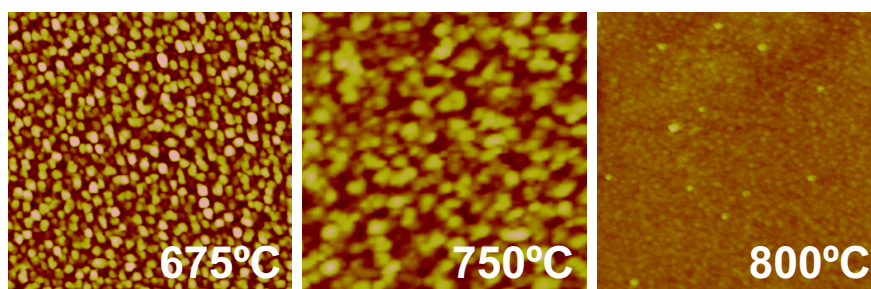


FIG. 5.10 – Images AFM de la surface de couches de LCMO sur STO ($d=54$ nm) pour différentes températures de dépôt (échelle : 15 nm).

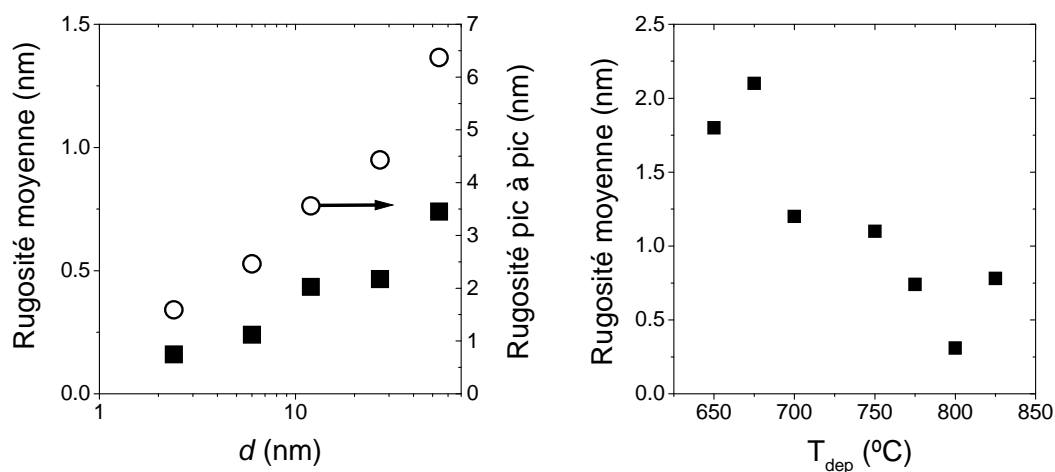


FIG. 5.11 – Evolution de la rugosité de surface de couches de LCMO sur STO en fonction de l'épaisseur (à température de croissance constante $T_{\text{dep}}=775^\circ\text{C}$) et de la température de dépôt (à épaisseur constante $d=54$ nm).

- dépôt de la résine photosensible;
- positionnement du masque représentant le motif à transférer à la manganite et insolation de la résine;
- développement de la résine;
- attaque acide de la couche de manganite.

Les paragraphes suivants décrivent chacune de ces étapes ainsi que les résultats des différentes procédures d'optimisation des conditions expérimentales. La figure 5.12 présente une représentation schématique de l'échantillon durant le processus.

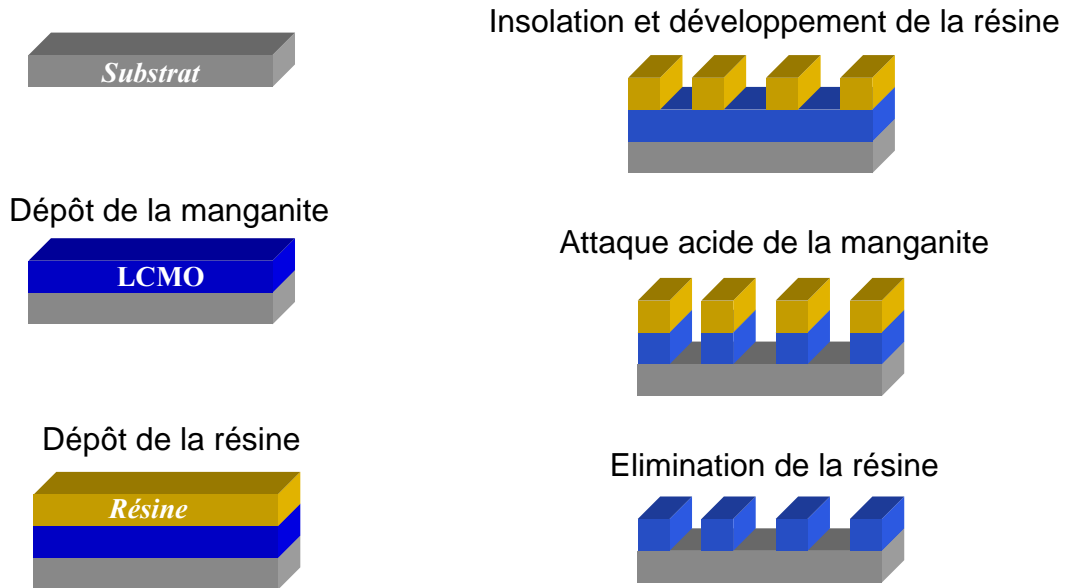


FIG. 5.12 – Représentation schématique de l'état de la couche pour chacune des étapes du processus de lithographie.

Dépôt de la résine

Afin de déposer sur l'échantillon à lithographier une couche uniforme de résine photosensible, celui-ci est monté sur une platine rotative dont la vitesse et l'accélération peuvent être ajustées par l'utilisateur. Une goutte de résine est déposée sur la couche de LCMO juste avant sa mise en rotation et pour une vitesse de 5000 rpm, une accélération de 12000 rpm² et une durée de rotation de 25 s, une pellicule de résine d'environ un micron d'épaisseur est obtenue. Suite à cette étape, l'échantillon est placé à l'étuve à 105°C pendant 30 min.

Insolation de la résine

Les masques utilisés sont des feuilles transparentes sur lesquelles ont été imprimés les motifs à lithographier par un photoplotter haute résolution (2400 dpi). L'analyse des masques au microscope optique indique une faible rugosité latérale (1-2 μm) et un fort contraste entre l'intérieur et l'extérieur du motif. Cette technique de fabrication de masques permet de définir des pistes larges de 15 μm avec une bonne reproductibilité.

Le masque est positionné sur l'échantillon recouvert de résine (marque Shipley référence S-1813) grâce à un système d'alignement de un à deux microns de précision. Ensuite, on procède à

l'insolation de la résine au moyen d'une lampe à mercure ($\lambda = 345$ nm) durant 5 à 10 secondes. Cette durée a été déterminée en fonction du temps de développement postérieur de la résine de sorte que celui-ci soit de l'ordre de une à deux minutes.

Développement de la résine

Le développement de la résine s'effectue par immersion de l'échantillon dans un bain de révélateur de marque Shipley (référence MF-319). Après optimisation du temps d'insolation, le développement dure donc entre une et deux minutes. Une telle durée permet de limiter la possibilité d'un développement excessif qui pourrait induire une augmentation de la rugosité latérale des motifs. A la fin de cette étape, l'échantillon consiste donc en une couche de manganite recouverte d'une pellicule de résine définissant le motif présent sur le masque.

Attaque acide de la couche de manganite

L'ultime étape du procédé consiste à éliminer la manganite dans les zones non recouvertes de résine. Ceci est obtenu via l'immersion de la couche dans une solution aqueuse à 2 % de H_2SO_4 (30 %) et H_2O_2 (26 %). Dans ces conditions, la manganite disparaît à une vitesse de 10 à 20 nm par minute. Postérieurement, la résine est éliminée avec de l'acétone et l'état final de l'échantillon est une couche de manganite définissant le motif désiré déposée sur le substrat (en général de STO).

5.3.2 Caractérisation des échantillons lithographiés

Les couches de manganites lithographiées par la technique précédente ont été caractérisées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (SEM). Les pistes obtenues après optimisation du processus de patterning présentent une faible rugosité latérale comme on peut le constater sur la figure 5.13.

5.3.3 Influence de la largeur de piste sur les propriétés de transport

Afin d'étudier l'effet de la lithographie et l'éventuelle influence de la largeur de piste sur la résistivité de la manganite, des couches (LCMO sur STO) aux propriétés de transport semblables ($245\text{K} \leq T_P \leq 265\text{K}$) sur lesquelles ont été définies des pistes de différentes largeurs w ont été mesurées dans le PPMS. Les courbes de résistance en fonction de la température sont présentées figure 5.14. Si la résistance à 10 K par unité de largeur de piste est représentée en fonction de w , une variation quasi-linéaire est obtenue ce qui indique que le processus préserve les caractéristiques de la couche de LCMO. La pente de cette fonction vaut $120 \mu\Omega \text{ cm}$, ce qui correspond à la résistivité du LCMO à basse température.

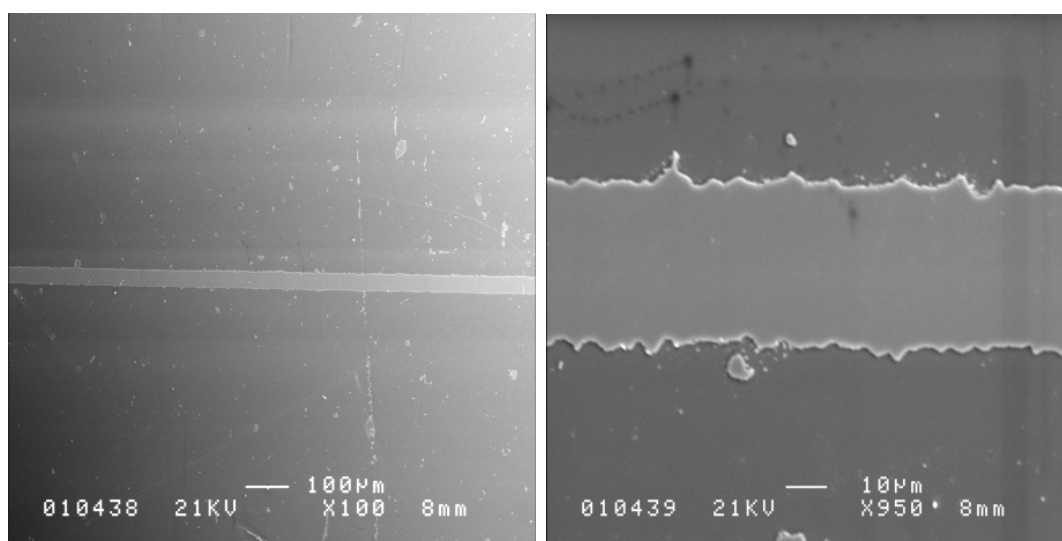


FIG. 5.13 – Images de SEM de la piste de 35 microns.

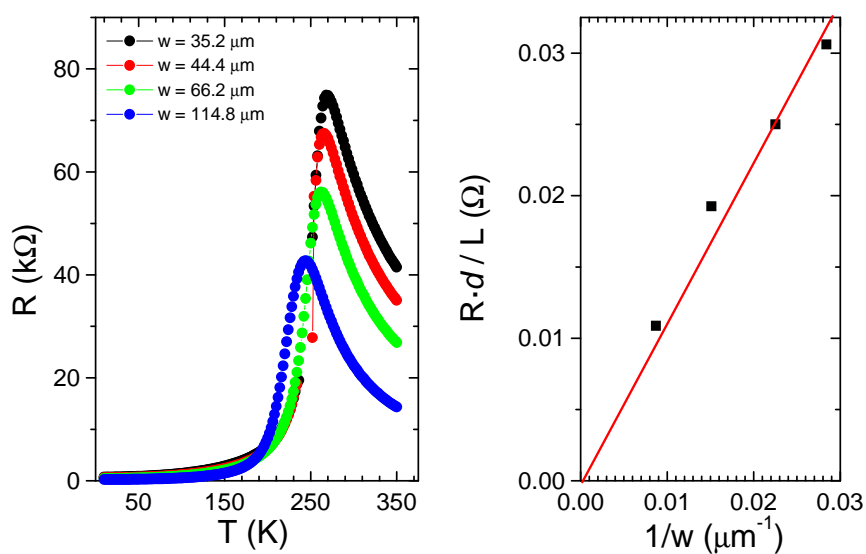


FIG. 5.14 – Résistance en fonction de la température pour différentes largeurs de pistes.

5.4 Optimisation de l'état de surface des substrats.

Nous avons testé plusieurs techniques dans le but d'optimiser l'état de surface et d'obtenir des substrats présentant une rugosité atomique (les différences maximales d'altitude correspondent

à la hauteur d'une maille unité : 3.905 Å). En effet, les résultats présentés dans le Chapitre 1 de la Partie III indiquent que les premières monocouches de manganite déposées sur le substrat ont des propriétés de magnéto-transport très différentes de celles du matériau massif. Il est possible que ce phénomène soit en partie lié à de légères perturbations structurales induites par le substrat sur le LCMO et il semble donc que la préparation de l'état de surface du substrat puisse réduire cet effet.

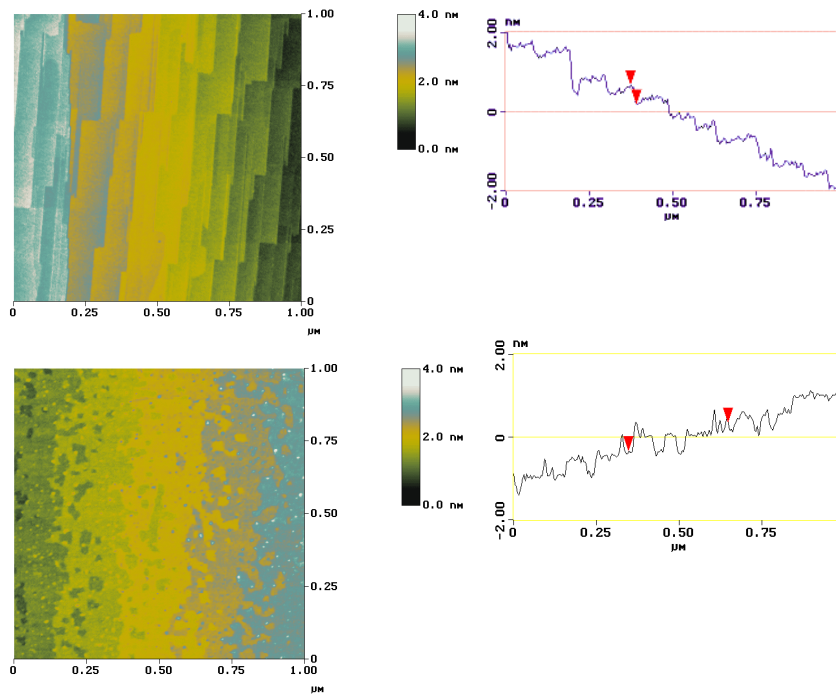


FIG. 5.15 – Images AFM d'un substrat de STO après recuit à 1000°C durant une heure à l'air (haut) et après recuit à 775°C durant 30 min sous vide (bas)

Lors d'un processus de fabrication standard, avant le début de la croissance du LCMO, le substrat est porté à une température de 775°C dans une atmosphère de 10^{-5} torr environ durant 20 à 30 minutes. Nous avons observé l'état de surface d'un substrat de STO après que celui-ci a été soumis à ces conditions (voir figure 5.15). Des terrasses atomiques sont visibles mais leur définition est assez mauvaise et la surface obtenue est loin d'être optimale.

Plusieurs traitements différents ont été testés afin d'améliorer l'état de surface du STO. Afin d'obtenir des terrasses atomiques parfaitement définies et ne comportant qu'un seul type de terminaison (TiO_2 ou SrO), Koster *et al* [131] et Kawasaki *et al* [129] proposent d'appliquer un traitement chimique consistant en une immersion dans une solution tampon de HF. Les terminaisons SrO réagissent préférentiellement avec l'acide et, d'après ces auteurs, une surface

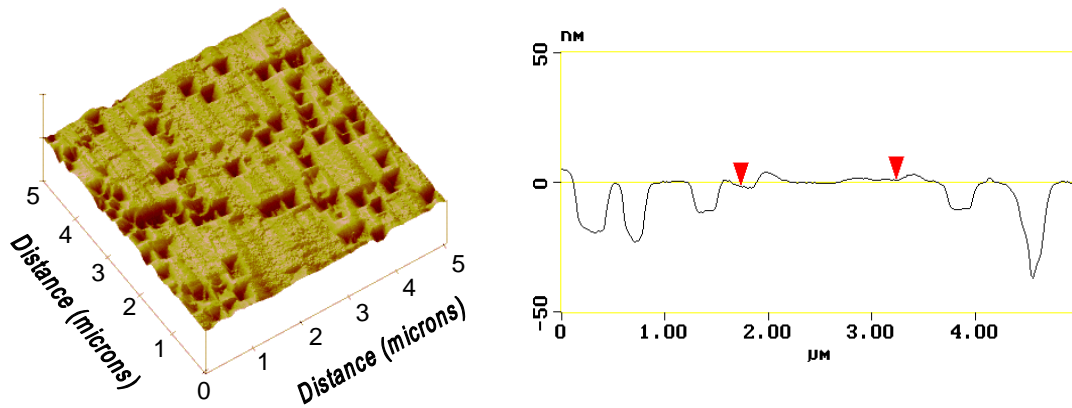


FIG. 5.16 – Images AFM d'un substrat de STO après traitement d'acide fluorhydrique.

ne comportant que des terminaisons du type TiO_2 peut être ainsi obtenue. Nous avons appliqué cette technique mais n'avons pas observé d'amélioration de la surface du STO. Au contraire, l'acide fluorhydrique attaque la surface du substrat et des dépressions de forme pyramidale apparaissent (voir figure 5.16). La durée de l'immersion et le pH de la solution semblent être des paramètres critiques [183] dont n'avons pas pu étudier l'influence de façon systématique.

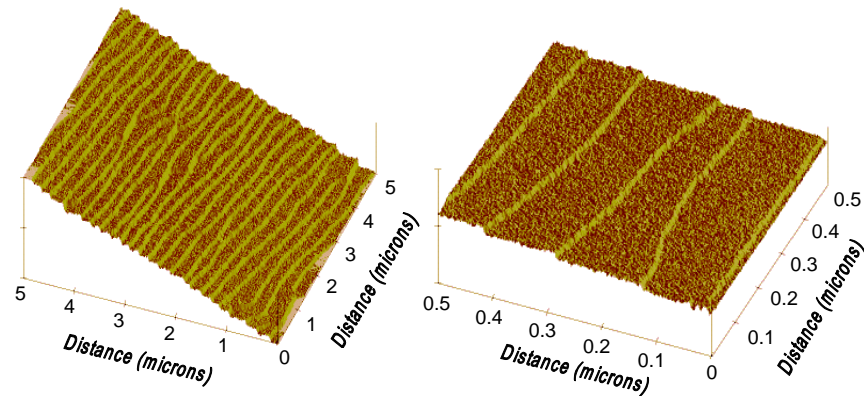


FIG. 5.17 – Images AFM d'un substrat de STO après recuit à 1000°C durant une heure à l'air suivi d'un recuit à 775°C durant 30 min sous vide.

Le traitement proposé par Iwahori *et al* [184] a été appliqué avec succès. Celui-ci consiste à placer le substrat dans un bain d'eau distillée et de l'agiter aux ultrasons durant une minute, puis de lui faire subir un recuit à 1000°C à l'air. Suite à ce traitement, le substrat présente effectivement des rangées parallèles de terrasses atomiques, comme nous avons pu l'observer par

AFM. La figure 5.15 présente l'image d'un substrat après traitement. Les marches atomiques détectées ont une hauteur d'environ 0.4 nm. Ceci suggère que le traitement chimique précédent n'est pas indispensable pour l'obtention de terrasses atomiques présentant la même terminaison.

Après avoir recuit un substrat de STO à 1000°C à l'air, nous l'avons placé dans la chambre de sputtering et porté à 775°C durant 30 min ($P=10^{-5}$ torr) afin de caractériser l'état de surface du substrat avant le début de la croissance de la manganite. L'image AFM obtenue est présentée figure 5.17. Des terrasses atomiques parfaitement définies sont obtenues, révélant un état de surface idéal. Nous nous attendons donc à une amélioration sensible des propriétés de couches de LCMO de quelques nm d'épaisseur déposées sur un tel substrat par rapport aux couches déposées sur les substrats non traités. Cette comparaison fait l'objet d'une étude en cours. Par ailleurs, l'influence des différents paramètres du traitement (durée de recuit, température, temps d'immersion et d'agitation ultrasonique) reste à déterminer.

En résumé, nous avons présenté dans ce chapitre les résultats de mesures de diffraction de rayons X, de rugosité par microscopie à force atomique et de magnéto-transport de couches de LCMO déposées sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés selon [001]. Des couches épitaxiales et possédant des température de transition métal-isolant d'environ 250 K (approximativement la valeur typique pour le LCMO massif) ont été obtenues. Les faibles valeurs de la MR obtenues à fort champ et à basse température indiquent que ces couches présentent un désordre magnétique peu important, ce dont on peut déduire que le désordre structural est également faible. La température et la vitesse de croissance ont une forte influence sur le degré de relaxation des paramètres de maille et sur la rugosité de surface. Les résultats présentés indiquent que des couches de plus de 100 nm d'épaisseur totalement contraintes (leur paramètre de maille planaire est identique à celui du substrat) peuvent être obtenues si la température de dépôt est supérieure à 750°C et la vitesse de croissance de l'ordre de 0.6 nm/min. La rugosité de surface est minimisée pour une température de croissance de 800°C.

Un processus de lithographie UV a été mis au point et des pistes larges de 15 à 20 microns ont été obtenues avec une bonne reproductibilité. Afin de réduire le coût de cette opération, nous avons utilisé des masques imprimés sur des feuilles transparentes et non des masques de chrome. Il est probable que la taille des pistes obtenues puisse diminuer si des masques de ce type étaient employés. Les échantillons lithographiés ont été utilisés avec succès pour réaliser des mesures de magnéto-transport.

Enfin, dans le but d'optimiser la qualité structurale des couches, nous avons testé plusieurs techniques permettant de préparer la surface du substrat avant dépôt. Parmi celles-ci, un recuit du substrat de STO à 1000°C après immersion dans un bain d'eau distillée et agitation ultrasonique nous a permis d'obtenir une surface présentant des terrasses atomiques parfaitement définies et séparées de la hauteur d'une maille unité.

Troisième partie

**Etude de couches minces de
manganite**

Chapitre 6

Interface LCMO/substrat

Comme nous l'avons déjà exposé, leur forte polarisation de spin fait des manganites à valence mixte comme LCMO ou LSMO des électrodes quasi-idéales pour la réalisation de jonctions tunnel magnétiques. Cependant, les performances de ces dispositifs sont décevantes, la magnétorésistance tunnel diminuant fortement avec la température. Ceci suggère donc que les propriétés de la manganite sont fortement perturbées par la proximité de l'intercouche isolante, mais il reste à déterminer en quoi consiste cette perturbation, si ceci est un effet intrinsèque et inhérent à la nature des interactions magnétiques dans la manganite ou bien si la présence de défauts structuraux (dislocations, lacunes d'oxygène, etc) est le facteur déterminant.

Dans ce but, nous avons déposé des couches minces de LCMO de différentes épaisseurs ($2.4 \text{ nm} < d < 180 \text{ nm}$) sur trois substrats différents : SrTiO_3 , LaAlO_3 et NdGaO_3 . Les deux premiers substrats présentent un désaccord de maille de 1.17 % et -1.76 % respectivement alors que le paramètre de maille du NGO est sensiblement le même que celui du LCMO. La faible vitesse de croissance correspondant aux conditions de fabrication permet d'obtenir des couches épitaxiales dont le paramètre de maille planaire est, sauf exception, égal à celui du substrat. Comme nous avons pu le vérifier en microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM), cette caractéristique permet d'éviter la présence de dislocations qui pourraient affecter notablement les propriétés macroscopiques et masquer l'effet de la proximité du substrat. Les propriétés de transport ainsi que le comportement magnétique des échantillons ont été mesurés et analysés, et la comparaison de ces données avec des mesures de résonance magnétique nucléaire (NMR) ^{55}Mn a permis d'identifier une séparation de phases pour les couches sur STO. Notamment, il apparaît qu'à l'interface LCMO / STO, une région non-ferromagnétique et isolante (**nfi**) de 2 à 4 nm se forme et perturbe les propriétés de la phase ferromagnétique métallique (**fm**) jusqu'à des épaisseurs d'environ 50 nm. La comparaison des comportements observés selon le substrat permet de dégager plusieurs causes aux pertes de propriétés observées lorsque d diminue.

6.1 Contraintes et effet sur les paramètres de maille

6.1.1 Diffraction de rayons X

L'analyse des couches de LCMO en diffraction de rayons X a été réalisée grâce au diffractomètre Philips MRD décrit dans la partie précédente. Nous avons fixé l'ouverture du faisceau à 2 mm par 1 mm et utilisé la radiation K_{α} du cuivre ($\bar{\lambda} = 1.5418 \text{ \AA}$). Pour toutes les couches analysées, seuls des pics du type $(00l)$ correspondant à des réflexions du substrat ou de la manganite sont observables sur des balayages en $\theta - 2\theta$ en configuration symétrique. Des figures de pôles et des ϕ scans ont confirmé la bonne texture dans le plan et la croissance de type "cube-on-cube".

Couches sur SrTiO_3

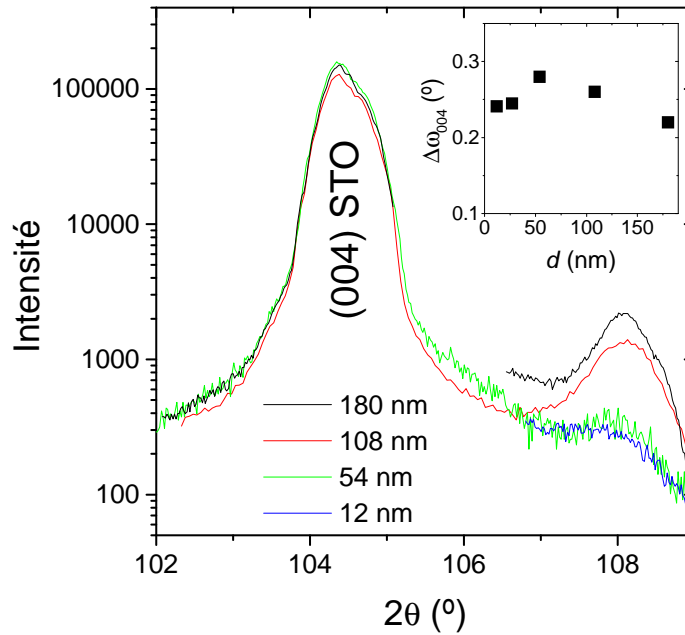


FIG. 6.1 – Balayages en θ - 2θ (configuration symétrique) pour des couches de LCMO sur STO aux environs de la réflexion (004). Encart : largeur à mi-hauteur des rocking-curves de la réflexion (004) de la manganite.

La position du pic (004) a été utilisée pour déterminer le paramètre de maille normal au plan. Les diffractogrammes obtenus en configuration symétrique dans la région angulaire correspondante pour des couches d'épaisseurs diverses sont présentés figure 6.1. La position du pic (004) du STO correspond à un paramètre de maille de 3.905 \AA et les pics associés à la réflexion (004)

de la couche apparaissent pour une valeur de 2θ supérieure et quasiment constante (environ 108°), ce qui signifie que le paramètre c de ces couches est constant et plus petit que 3.905 \AA . Les valeurs de c obtenues par la formule de Bragg sont représentées figure 6.2a. La différence entre ces valeurs et le paramètre de maille du LCMO bulk (3.86 \AA) suggère donc que les couches obtenues sont fortement contraintes en tension. La dispersion de l'orientation des plans cristallographiques (004) a été mesurée par la largeur à mi-hauteur des rocking-curves correspondantes ($\Delta\omega$). Comme on peut l'apprécier sur la figure 6.1 (encart), $\Delta\omega$ est presque constant quelle que soit l'épaisseur du LCMO et on peut en déduire que la texture selon c est similaire pour toutes les couches analysées.

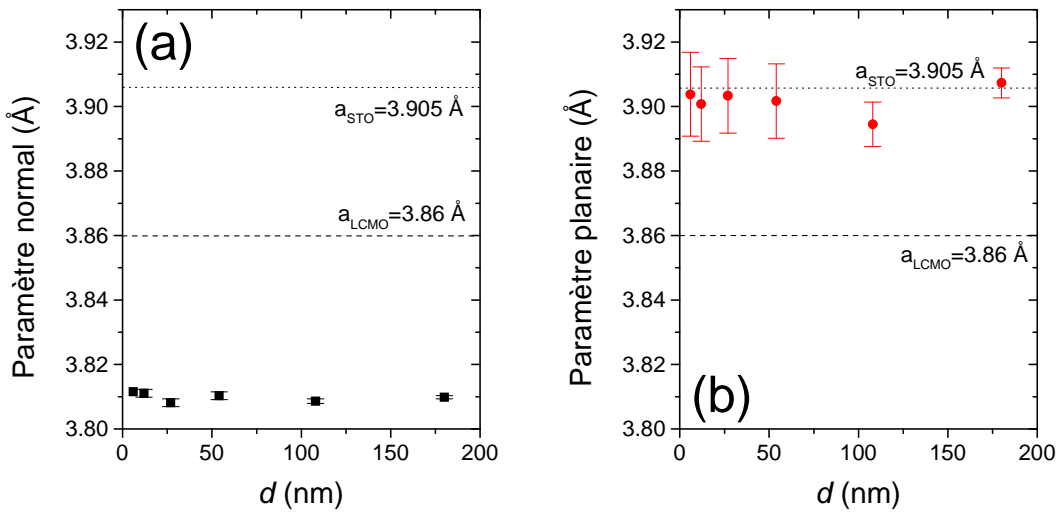


FIG. 6.2 – Evolution des paramètres c et a des couches de LCMO déposées sur STO en fonction de l'épaisseur de manganite.

Afin de confirmer l'état de contrainte des échantillons, nous avons analysé la position de la réflexion (103) de la couche par rapport à celle du substrat. Le paramètre a a été calculé par la procédure décrite page 67; les résultats pour des couches d'épaisseurs $12 \text{ nm} < d < 180 \text{ nm}$ sont présentés figure 6.2b. De même que c , le paramètre a est quasiment constant quelle que soit l'épaisseur de la couche. De plus a est approximativement égal au paramètre de maille du STO. Ceci indique que les couches de LCMO sont totalement contraintes en tension et que la croissance s'effectue sans relaxation du paramètre de maille. Cette caractéristique peut être visualisée par l'intermédiaire d'"area-scans" représentés dans l'espace réciproque (voir page 68) pour les réflexions (103) de la manganite et du substrat. Sur la figure 6.3 sont représentés quatre diagrammes de ce type. Pour les quatre couches considérées, les pics associés à la couche et au STO sont obtenus pour la même valeur de q_{\parallel} ce qui signifie qu'ils correspondent à une même valeur du paramètre planaire a . Cette information confirme donc l'état de contrainte du LCMO.

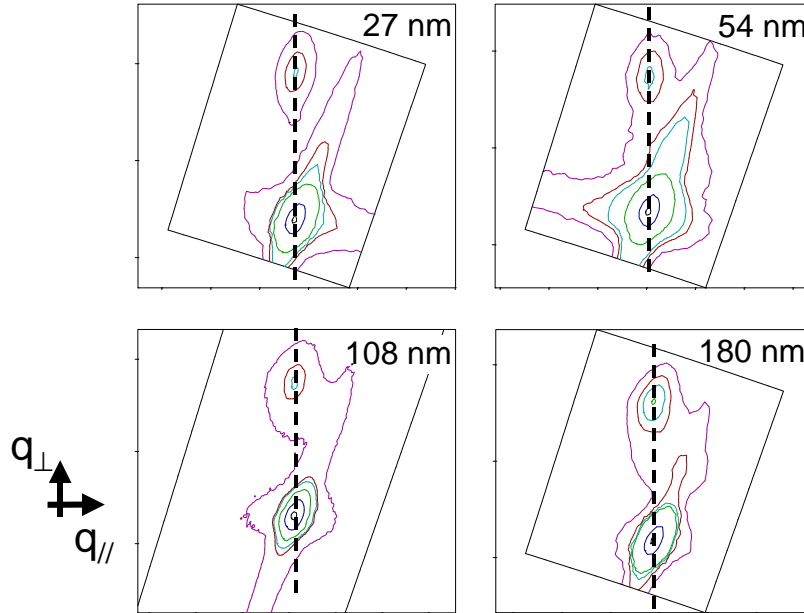


FIG. 6.3 – ”Aera-scans” près des réflexions (103) du LCMO et du STO, représentés dans l’espace réciproque, pour quatre couches de différentes épaisseurs. Le pic correspondant à la manganite apparaît pour une valeur supérieure de q_{\perp} par rapport à celui du substrat car le paramètre c de la couche est plus faible que celui du STO.

Couches sur LaAlO_3

L’aluminate de lanthane possède un paramètre de maille plus faible que celui du LCMO (3.792 Å contre 3.86 Å) et tend donc à induire une contrainte en compression pour la manganite. Cependant, en valeur absolue, le désaccord de maille est plus grand que dans le cas de STO et on peut donc s’attendre à ce qu’il soit plus difficile de conserver une structure non-relaxée pour des épaisseurs importantes. Les balayages en $\theta - 2\theta$ en configuration symétrique près des réflexions (004) sont présentés figure 6.4. Pour la couche de 27 nm, le pic associé à la réflexion (004) du LCMO apparaît à $2\theta \simeq 103^\circ$ ce qui correspond à un matériau fortement contraint en compression. Pour la couche de 108 nm, deux pics sont détectés pour la réflexion (004) du LCMO. L’un d’entre eux apparaît à $2\theta \simeq 103^\circ$ et correspond à une population de cristallites pour lesquels la structure est également fortement contrainte. Le second pic ($2\theta \simeq 104^\circ$) correspond à un paramètre plus proche de la valeur du bulk et révèle donc la présence d’une seconde population de cristallites pour lesquels la structure est partiellement relaxée. Ces résultats suggèrent donc que les couches de LCMO sur LAO sont fortement contraintes mais que pour la couche de 108 nm,

Épaisseur (nm)	c (Å)	a (Å)	$\Delta\omega_{004}$ (°)	$\Delta\omega_{103}$ (°)
27	3.9402	3.7996	0.260	0.262
108 (pic 2)	3.9166	3.8203	0.471	0.482

TAB. 6.1 – Valeurs des paramètres de maille a et c de couches de LCMO déposées sur LAO et largeur en ω de la réflexion correspondante.

une certaine relaxation structurale se produit. Les valeurs de c déduites de ces diffractogrammes sont résumées dans le tableau 1.1.

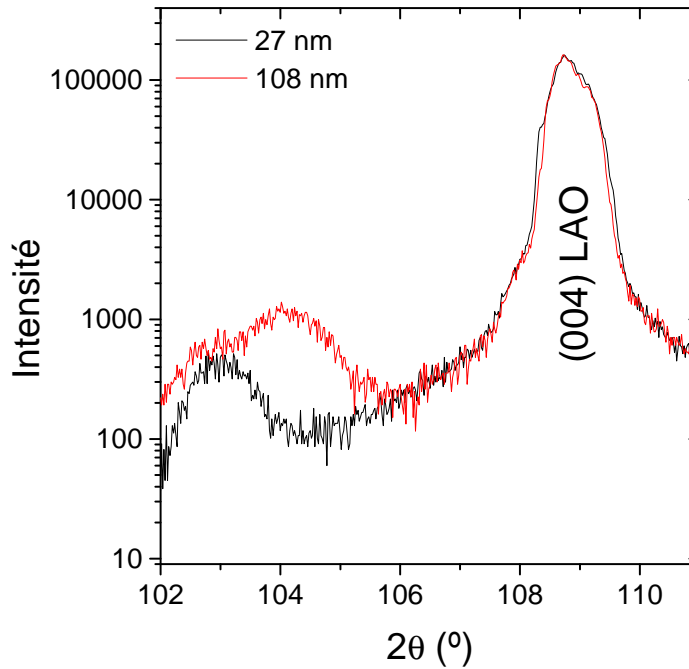


FIG. 6.4 – Balayages en θ - 2θ (configuration symétrique) de couches de LCMO sur LAO aux environs de la réflexion (004).

De même que pour les couches déposées sur STO, nous avons calculé le paramètre a à partir de la position relative des réflexions (103) de la couche et du substrat. Les valeurs de a (voir tableau 1.1) sont égales au paramètre planaire du LAO dans le cas $d = 27$ nm, mais pour la couche la plus épaisse, a se rapproche de la valeur du matériau massif. Nous pouvons donc conclure de cette analyse que les couches de LCMO déposées sur LAO sont totalement contraintes en compression pour des épaisseurs inférieures ou égales à 27 nm et qu'au-delà d'une épaisseur critique (comprise entre 27 nm et 108 nm), la structure de la manganite est partiellement relaxée. Notons que ce

comportement est très similaire à celui observé pour des couches de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ sur LAO par Konishi *et al* [185]. Cette tendance est confirmée sur des "aera-scans" représentés en espace réciproque (voir figure 6.5) : alors que pour la couche de 27 nm les pics correspondant à la manganite et au LAO apparaissent pour une même valeur de q_{\perp} , un léger déplacement est observé dans le cas de la couche de 108 nm.

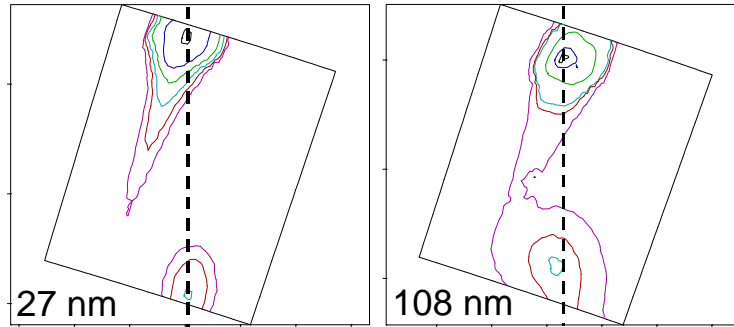


FIG. 6.5 – "Aera-scans" près des réflexions (103) du LCMO et du LAO, représentés dans l'espace réciproque, pour $d=27$ et 108 nm. Le pic correspondant à la manganite apparaît pour une valeur inférieure de q_{\perp} par rapport à celui du substrat car le paramètre c de la couche est plus grand que celui du LAO.

Couches sur NdGaO_3

L'analyse des paramètres de maille des couches de LCMO déposées sur NGO est difficile voire impossible car ces deux matériaux ont des paramètres de maille très proches (voir tableau 5.1.1 dans la Partie II). Aussi, si le LCMO est présent sous sa forme bulk, les pics associés à la couche se superposent à ceux du NGO. L'absence de pics associés à d'autres réflexions suggère que la manganite est bien texturée selon c .

6.1.2 Microscopie électronique par transmission à haute résolution

Les résultats de l'analyse des couches en diffraction de rayons X révèle donc que toutes les couches (sauf la couche de 108 nm sur LAO) possèdent un paramètre de maille identique à celui du substrat, ce qui suggère que la structure cristalline de ces échantillons ne doit pas présenter de défauts apparaissant généralement lors de la relaxation comme des dislocations. Afin de confirmer cette hypothèse, plusieurs des couches déposées sur STO ont été préparées et observées en microscopie électronique en transmission haute-résolution. Les clichés présentés ici ont été obtenus par Dr. M.J. Casanove au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse avec un Philips CM30 (300 keV).

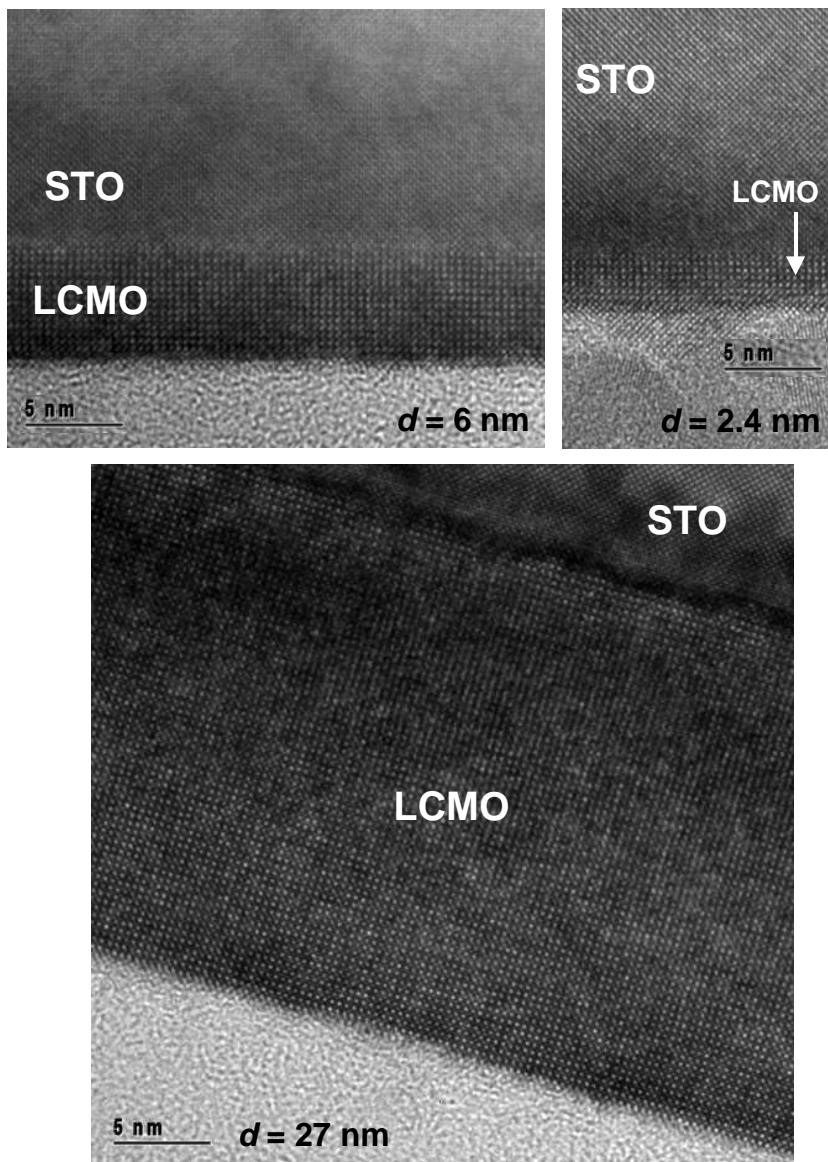


FIG. 6.6 – Vues transverses des couches de LCMO sur STO de 2.4, 6 et 27 nm d'épaisseur. Le grossissement est identique pour les trois images.

Sur la figure 6.6 sont présentées des images de vues transverses pour les couches de LCMO de 2.4, 6 et 27 nm d'épaisseur. Sur ces trois clichés, on observe une interface nette et abrupte entre le substrat et la manganite. De plus, l'analyse détaillée des images révèle un alignement sans défauts des atomes dans la couche de LCMO ; aucune dislocation n'est détectée. L'analyse de couches de plus grande épaisseur est en cours mais, au vu de ces informations et des résultats

de la section précédente, il est d'ores et déjà possible de conclure que les couches de LCMO sur STO sont d'excellente qualité structurale et que la présence de défauts structuraux est minimisée. Aussi, nous pouvons supposer que les mesures macroscopique présentées ci-après ne contiennent qu'une très faible contribution extrinsèque.

6.2 Propriétés magnétiques

6.2.1 Dépendance en température de l'aimantation

L'aimantation des couches a été mesurée dans un magnétomètre à SQUID en fonction de la température sous un champ appliqué de quelques kOe. Un substrat de chaque type (STO, LAO et NGO) a été également mesuré et sa contribution a été soustraite des données mesurées afin d'obtenir la dépendance de la manganite.

Couches sur SrTiO₃

Les courbes $M(T)$ des couches déposées sur STO sont présentées figure 6.7. La courbe d'aimantation d'un échantillon de LCMO bulk est également représentée pour comparaison. Alors que le comportement de la couche de 108 nm est similaire à celui du bulk, avec une T_C d'environ 270 K et un moment magnétique à saturation de $3.6 \mu_B/\text{f.u.}$, les couches de plus faible épaisseur présentent de notables déviations par rapport à cette dépendance idéale. En effet, lorsque d diminue, la température de Curie baisse pour atteindre seulement 110-120 K pour les couches de 6 et 12 nm. Parallèlement à ceci, l'aimantation mesurée à basse température diminue fortement (jusqu'à $0.5 \mu_B/\text{f.u.}$ pour la couche de 6 nm). Une couche de LCMO de 2.4 nm d'épaisseur a également été mesurée mais le signal obtenu est de l'ordre de celui du substrat et il n'est pas possible de déterminer si cet échantillon est ferromagnétique ou non.

Ces résultats conduisent à deux conclusions. Premièrement, la forte diminution de la température de transition ferromagnétique indique que le couplage magnétique entre sites est plus faible pour les couches les moins épaisses. Nous verrons dans la section 6.5 que ce phénomène peut avoir plusieurs origines. Deuxièmement, l'observation d'un moment magnétique à basse température plus faible lorsque d diminue suggère que l'ordre magnétique peut être non-collinéaire ou qu'une proportion importante de la manganite n'est pas ferromagnétique. Dans le premier cas, il est théoriquement possible de réorienter les moments désordonnés par l'application d'un fort champ magnétique, ce qui peut être testé expérimentalement par des cycles d'hystérésis (voir 6.2.2).

Couches sur LaAlO₃

Les courbes d'aimantation de couches déposées sur LAO sont présentées figure 6.8a (H parallèle au plan). En analogie avec le cas des couches sur STO, la T_C d'une couche de 108

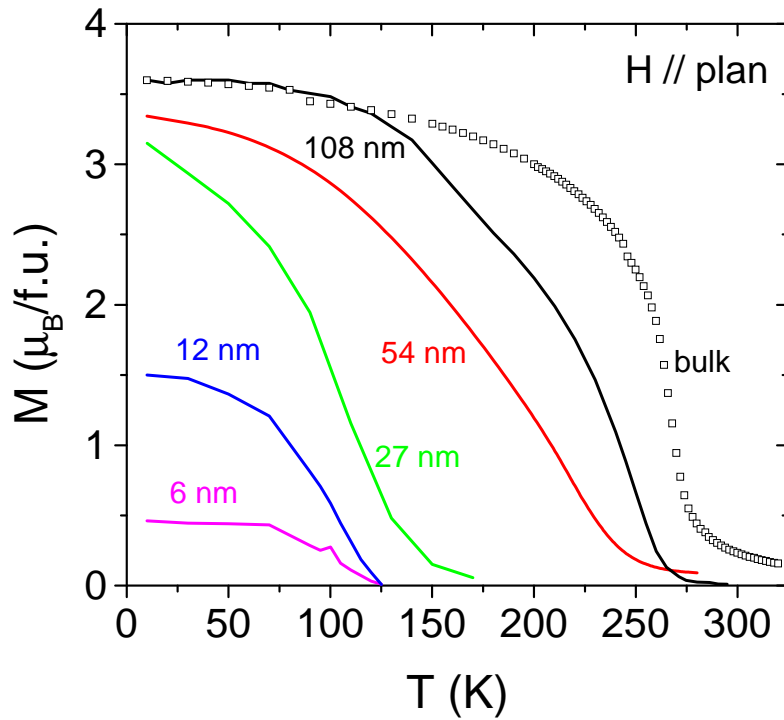


FIG. 6.7 – Courbes d’aimantation de couches de LCMO sur STO ($H=1$ kOe) et d’un échantillon de LCMO bulk ($H=10$ kOe).

nm est similaire à celle du bulk. Lorsque d diminue, la température de transition baisse et le moment magnétique également : la couche de 27 nm présente une transition ferromagnétique-paramagnétique à environ 235 K et son moment à saturation de moins de $3 \mu_B/f.u.$ Pour une couche de 6 nm, aucune transition n’a pu être observée ce qui suggère que cette couche n’est pas ferromagnétique, contrairement à ce qui est observé pour un échantillon analogue sur STO.

Couches sur $NdGaO_3$

La mesure de l’aimantation d’une couche ferromagnétique déposée sur un substrat de NGO est délicate car ce matériau est paramagnétique et contribue donc fortement au signal mesuré (voir figures 6.9(b) et (c)). Pour les couches les plus épaisses ($d \geq 27$ nm), il est néanmoins possible d’extraire le signal provenant de la manganite avec une certaine fiabilité, mais cela est impossible pour les couches les plus minces. Les courbes ainsi obtenues sont présentées figure 6.8 (H parallèle au plan). Un comportement de type bulk est obtenu pour les deux couches présentées ($d = 27$ nm et 108 nm), avec une T_C de 270 K environ. Cependant, le moment magnétique obtenu diminue légèrement avec l’épaisseur, bien que les valeurs numériques soient

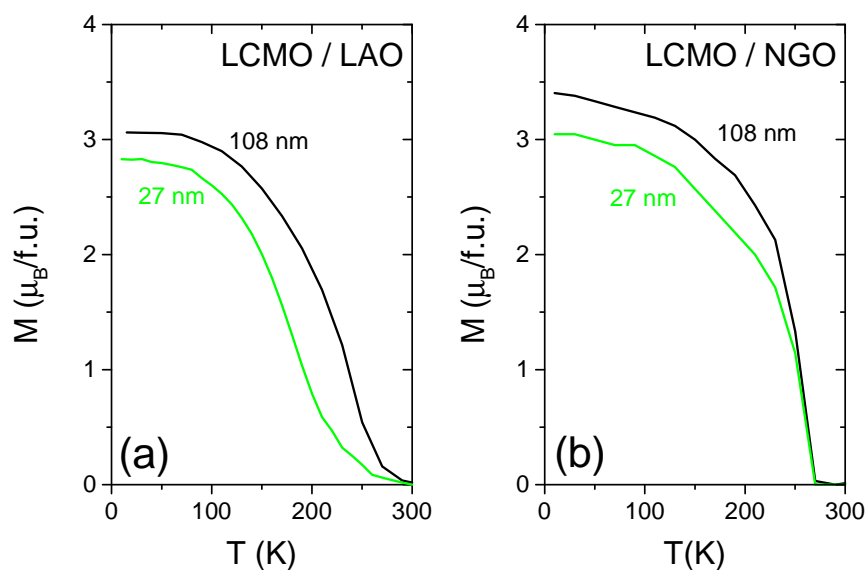


FIG. 6.8 – Courbes d'aimantation de couches de LCMO sur LAO ($H=5$ kOe) (a) et sur NGO ($H=1$ kOe) (b).

probablement entachées d'une erreur de quelques dixièmes de $\mu_B/f.u.$ Pour la couche de 108 nm, un cycle d'hystérésis est présenté figure 6.9(a).

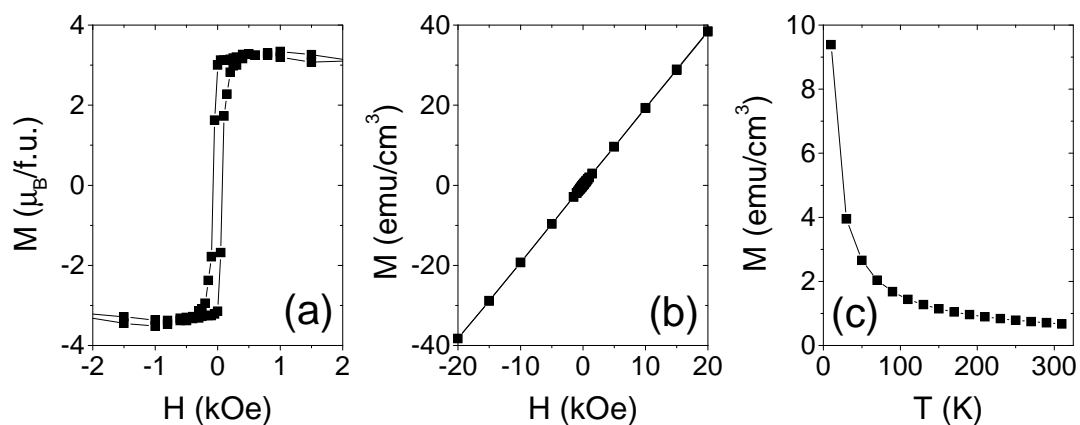


FIG. 6.9 – Cycle d'hystérésis mesuré à 10 K pour une couche de LCMO sur NGO ($d=108$ nm) après élimination du signal du substrat (a); courbes $M(H)$ (b) et $M(T)$ (c) mesurées pour un substrat de NGO.

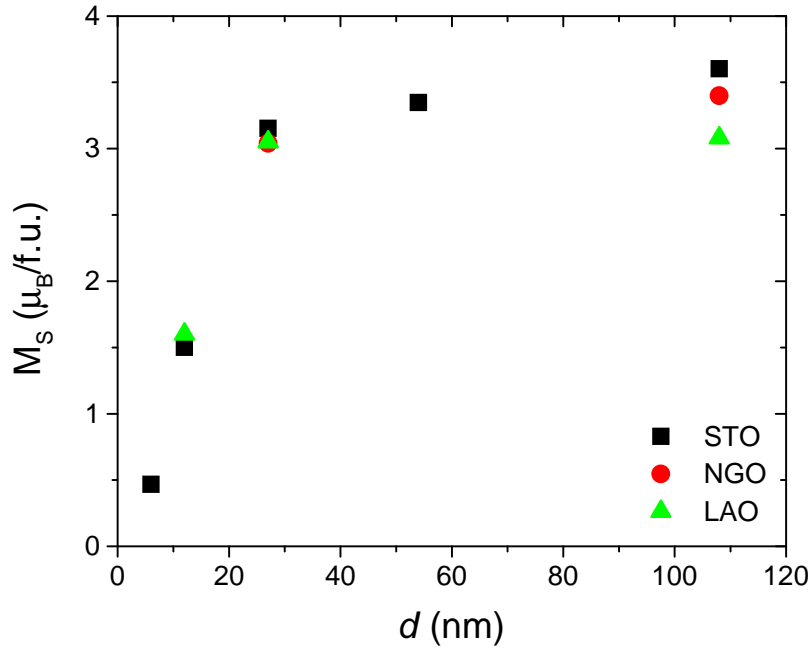


FIG. 6.10 – Moment magnétique à basse température pour des couches de différentes épaisseurs sur STO, LAO et NGO.

La dépendance en épaisseur du moment magnétique à basse température pour toutes les couches mesurées est résumée sur la figure 6.10. Au vu de ces données, il semble que l'influence du substrat sur le comportement magnétique de couches de LCMO soit importante. Pour les couches de 108 nm, la valeur du moment de saturation est quasiment égal à celui du bulk si le substrat est STO alors qu'une différence de 0.2 à 0.5 $\mu_B/f.u.$ est observée dans le cas de NGO et LAO. La dépendance en épaisseur de M_s est forte, surtout en-deçà de $d = 27$ nm et il est difficile de dégager une influence de la nature du substrat, bien que pour les couches sur NGO ($d_m \simeq 0$), aucune perturbation significative n'a pu être observée pour $d \geq 27$ nm.

6.2.2 Anisotropie

Comme nous l'avons vu dans la Partie I 2.2.4, l'orientation des axes de facile et de difficile aimantation est déterminée par la compétition entre l'anisotropie de forme et l'anisotropie magnétoélastique. Dans le cas d'une contrainte en tension, ces deux termes induisent des axes faciles contenus dans le plan alors que dans le cas d'une contrainte en compression, il est possible que l'axe d'aimantation facile tende à s'orienter selon la direction normale.

Couches non contraintes ou en tension (NGO et STO)

Des cycles d'hystérésis ont été mesurés pour la plupart des couches sur STO mentionnées précédemment, le champ magnétique H étant appliqué parallèlement au plan de l'échantillon ($T = 10$ K). Ces couches étant toutes contraintes en tension, l'axe d'aimantation facile doit être contenu dans le plan, ce qui est bien reflété par les cycles obtenus (voir figure 6.11). Après correction de la contribution du substrat, les valeurs d'aimantation obtenues à fort champ sont en bon accord avec les valeurs du moment magnétique à basse température déterminées à partir des courbes $M(T)$. Pour les couches les moins épaisses, la susceptibilité à fort champ est faible ce qui suggère que la diminution du moment magnétique reflète la présence d'une proportion importante de matériau ne contribuant pas au signal.

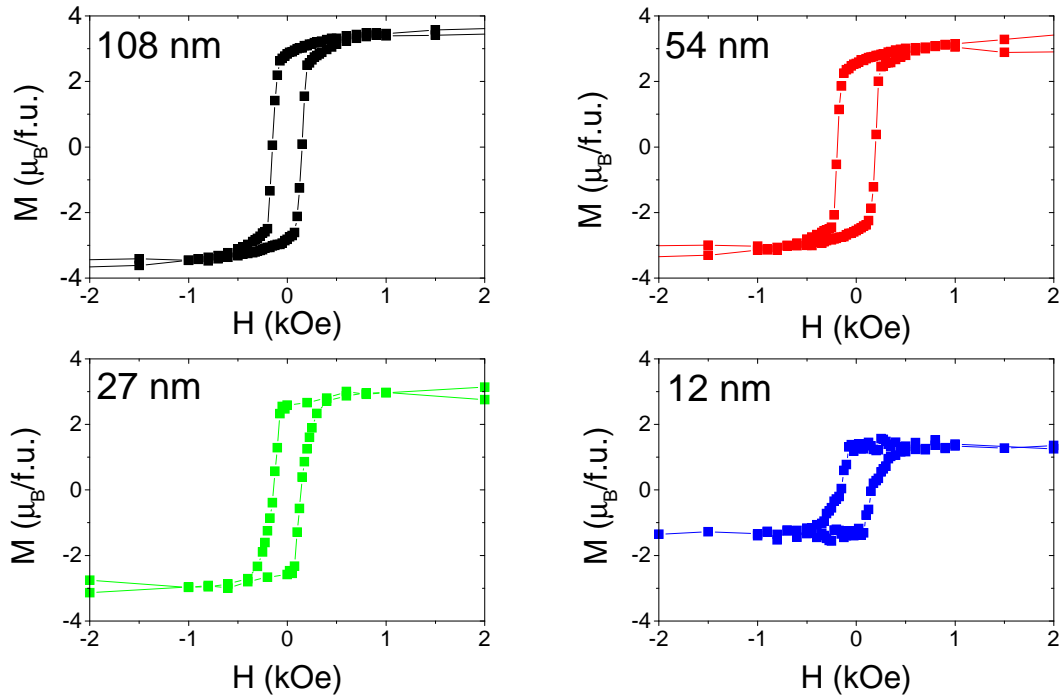


FIG. 6.11 – Cycles d'hystérésis mesurés à 10 K pour des couches de LCMO sur STO d'épaisseurs différentes (H parallèle au plan).

Pour les couches déposées sur NGO, les cycles d'hystérésis (H parallèle au plan) ont été déterminés en éliminant la forte contribution paramagnétique du substrat. La forme des courbes obtenues indique que le champ est appliqué selon une direction facile. Cependant, pour les couches les plus minces, il n'est pas possible d'obtenir des données fiables et un cycle correct n'a pu être obtenu que pour la couche de 108 nm (voir figure 6.9). En accord avec le modèle

présenté précédemment, l'anisotropie de forme domine, les contraintes étant négligeables pour ces échantillons sur NGO.

Couches en compression

Dans le cas de couches déposées sur LAO, le désaccord de maille avec le substrat induit une forte contrainte en compression. Il existe donc une forte compétition entre l'anisotropie de forme et l'anisotropie magnétoélastique. Pour ces couches, des cycles d'hystérésis ont été mesurés, le champ étant appliqué dans le plan ou selon la direction perpendiculaire. La couche de 27 nm présente une dépendance en champ de l'aimantation différente à celle des couches considérées jusqu'ici : lorsque H est parallèle au plan, la forme du cycle obtenu suggère que H est appliqué selon une direction difficile (voir figure 6.12). Dans le cas H normal au plan, un cycle "carré" est observé ce qui signale que le champ est orienté selon un axe d'aimantation facile. Pour cette couche, nous pouvons donc déduire que l'anisotropie magnétoélastique domine et induit un axe facile perpendiculaire au plan.

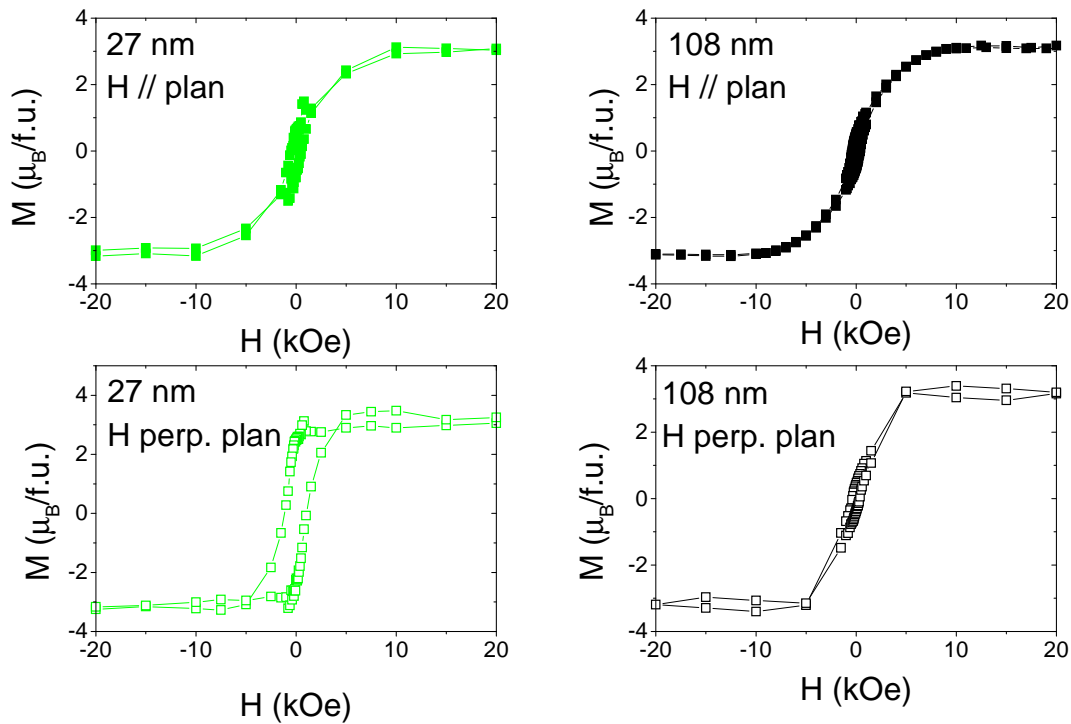


FIG. 6.12 – Cycles d'hystérésis mesurés à 10 K pour des couches de LCMO sur LAO pour $d=27$ nm et 108 nm.

Les mêmes mesures ont été réalisées pour la couche de 108 nm. Comme nous l'avons vu

auparavant, les paramètres de maille de cette couche correspondent à une situation intermédiaire entre le cas totalement contraint et le cas relaxé. Les cycles obtenus pour H parallèle et H perpendiculaire (figure 6.12) ont une forme similaire et ne semblent correspondre à aucun des deux cas limites précédents (H appliqué selon un axe facile ou difficile). Ces résultats suggèrent donc que les directions d'aimantation facile se situent à une direction intermédiaire entre le plan et la normale au plan, et on peut supposer que le lieu de ces directions est un cône dont l'axe correspond à la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon [148].

Une forte contrainte en compression conduit donc à une forte anisotropie magnétoélastique capable d'induire une direction d'aimantation facile normale au plan de la couche. Cependant, dans le cas où cette contrainte est légèrement soulagée et qu'une fraction importante des cristallites constituant la couche présente une relaxation partielle des paramètres de maille de la manganite, la compétition avec l'anisotropie de forme est renforcée et peut induire une orientation non conventionnelle des directions faciles.

6.3 Propriétés de magnétotransport

La résistance des échantillons a été mesurée en fonction de la température par la méthode quatre pointes, les contacts étant disposés parallèlement au bord de l'échantillon (et donc à la direction [100] ou [010] du LCMO dans la maille pseudo-cubique). La résistivité a été déterminée à partir de l'épaisseur de la couche et de la distance entre les contacts mesurée au microscope optique. Les mesures ont été réalisées dans le PPMS Quantum Design. Dans le cas des mesures sous champ magnétique, celui-ci a été appliqué perpendiculairement au plan des échantillons.

6.3.1 Dépendance en température de la résistivité

Couches sur SrTiO₃

Les résultats de mesure pour les couches sur STO sont présentés figure 6.13. La couche de 180 nm présente une dépendance en température analogue à celle d'échantillons massifs, la transition métal-isolant se produisant à une température de 270 K environ. La résistivité à basse température (ρ_0) vaut 100-200 $\mu\Omega$ cm ce qui correspond également aux valeurs rapportés pour le bulk. Lorsque l'épaisseur de la manganite se réduit, la transition se déplace vers les basses températures : T_P vaut environ 250 K pour $d = 54$ nm, 160 K pour $d = 27$ nm et 110 K pour $d = 12$ et 6 nm. Cette forte baisse de la température de transition est accompagnée d'une augmentation de ρ_0 . La dépendance en température de la résistivité de la couche de 2.4 nm n'a pu être mesurée que pour des températures supérieures à 130 K. En-deçà, la résistance est trop importante et même sous l'application d'un champ de 9 teslas, cette couche reste isolante, ce qui suggère que cet échantillon est isolant jusqu'à $T=0$.

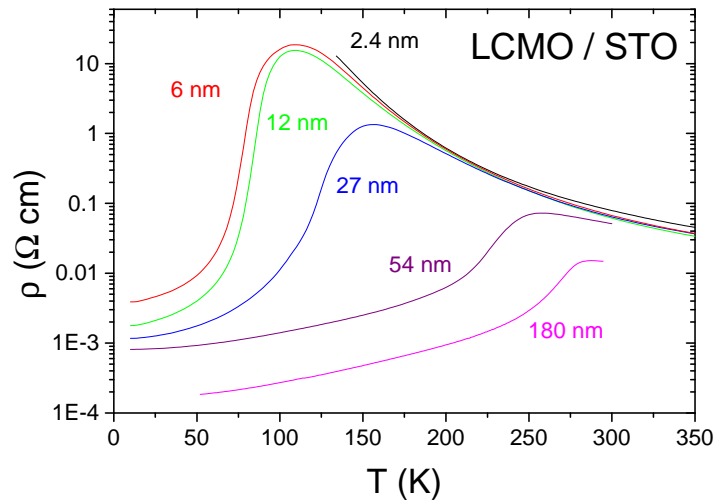


FIG. 6.13 – Dépendance en température de la résistivité de couches de LCMO sur STO pour différentes valeurs de d .

Couches sur LaAlO_3

La dépendance en température de la résistivité des couches de LCMO sur LAO est présentée figure 6.14. Pour la couche de 108 nm, $T_P = 260$ K et $\rho_0 \simeq 600 \mu\Omega \text{ cm}$. De même que dans le cas des couches sur STO, la température de transition métal-isolant diminue fortement pour les couches les moins épaisses. La résistivité à basse température augmente sensiblement et les couches de 6 et 9 nm d'épaisseur présentent un comportement isolant dans tout l'intervalle de température accessible. En analogie avec le cas de la couche de 2.4 nm sur STO, un champ de 9 teslas ne permet pas d'observer un comportement métallique à basse température et ces deux échantillons sont donc considérés comme isolants. La couche de 12 nm présente une transition métal-isolant à 95 K environ mais est à nouveau isolante pour $T < 75$ K.

Couches sur NdGaO_3

Les courbes de résistivité des couches sur NGO (voir figure 6.15) montrent une dépendance en épaisseur moins marquée. Les échantillons présentent une T_P de 270 K environ pour $d \geq 27$ nm avec une résistivité à basse température assez faible (quelques centaines de $\mu\Omega \text{ cm}$). A partir de $d = 12$ nm, le comportement de la manganite s'éloigne de celui du massif et la T_P diminue fortement ; ceci est accompagné d'une augmentation de ρ_0 .

Sur la figure 6.16, nous représentons la conductance G de ces couches en fonction de l'épaisseur. Quelle que soit le substrat, la dépendance $G(d)$ est linéaire et coupe l'axe des abscisses

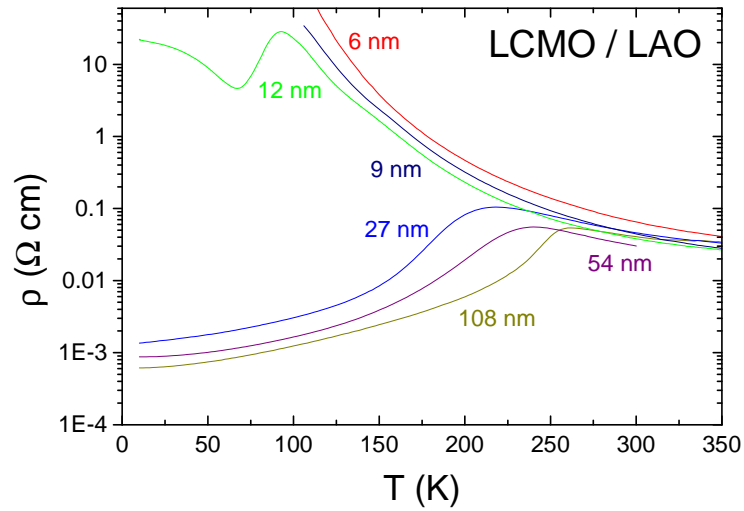


FIG. 6.14 – Dépendance en température de la résistivité de couches de LCMO sur LAO pour différentes valeurs de d .

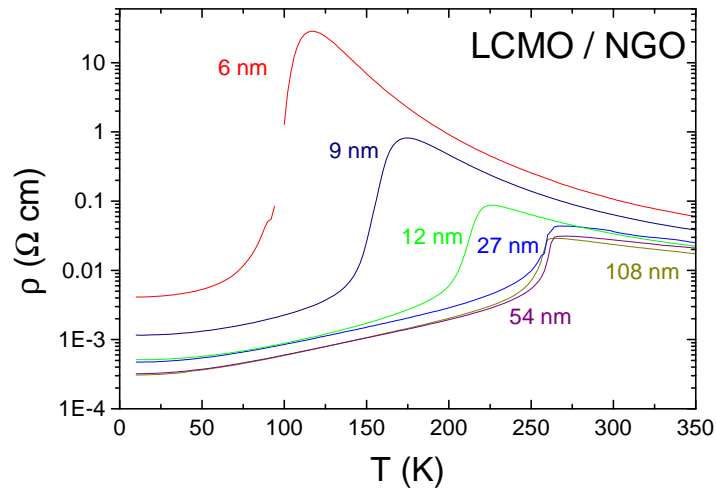


FIG. 6.15 – Dépendance en température de la résistivité de couches de LCMO sur NGO pour différentes valeurs de d .

à une valeur non nulle correspondant à l'épaisseur équivalente de matériau non métallique ou couche morte (voir Partie I, 2.2.3). L'épaisseur de cette couche varie selon le substrat et reflète une modification des propriétés électroniques de la manganite à la proximité du substrat. Nous reviendrons sur ce point dans la section 6.5.

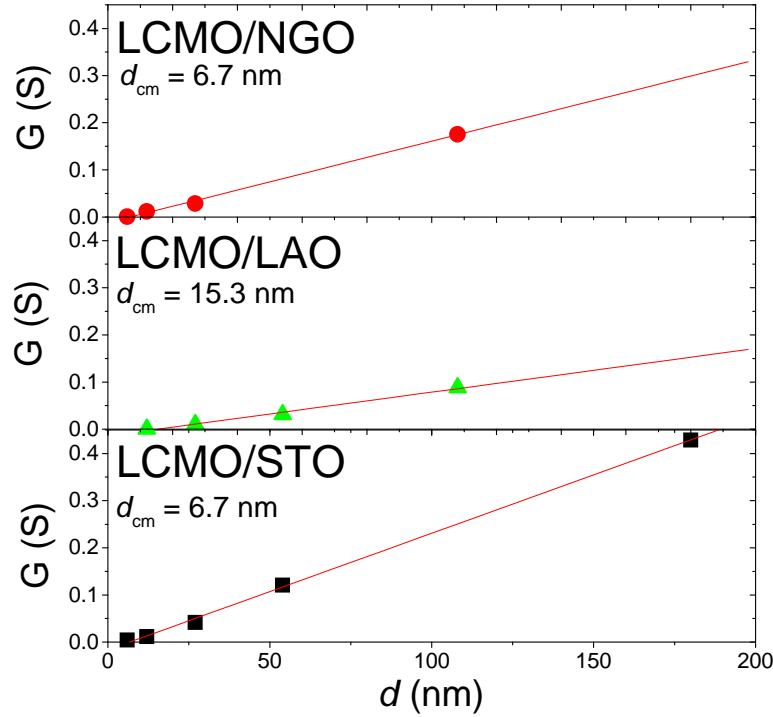


FIG. 6.16 – Dépendance en épaisseur de la conductance de couches de LCMO sur différents substrats.

Transition métal-isolant

La dépendance en épaisseur de la température de transition métal-isolant T_P pour les couches déposées sur STO, LAO et NGO est résumée par la figure 6.17. Les valeurs de T_C déterminées à partir des courbes d'aimantation sont également représentées. De manière générale, les deux températures de transition concordent avec précision, ce qui suggère que la contribution à la résistivité d'éventuels défauts structuraux de type joints de grains est faible, en accord avec les résultats de l'analyse structurale. Quel que soit le substrat, les couches les plus épaisses ont des températures de transition similaires à celles du massif alors que pour les couches ferromagnétiques et métalliques les moins épaisses, ces températures valent environ 100 K. Cependant, la forme de la dépendance en épaisseur de T_P et T_C diffère selon le substrat. Alors que T_P et T_C diminuent quasi-linéairement avec d à partir de 27 nm pour les couches sur NGO et de 54 nm pour les couches sur LAO, dans le cas de STO, on observe une forte décroissance dans l'intervalle $12 \text{ nm} < d < 54 \text{ nm}$, puis un palier pour $d \leq 12 \text{ nm}$. Cette observation suggère que plusieurs mécanismes peuvent être responsable de la décroissance des températures de transition

avec l'épaisseur. Ceux-ci seront présentés dans la section 6.5.

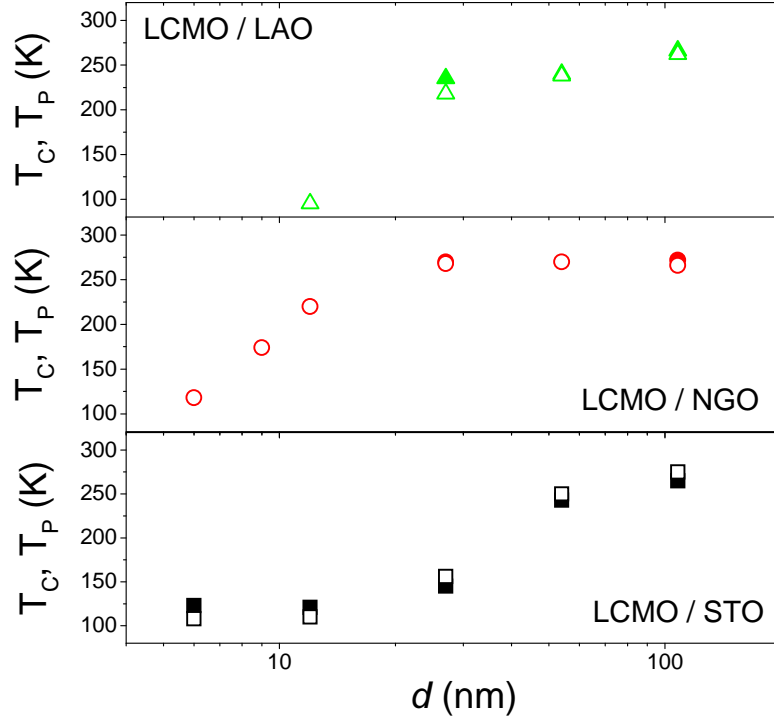


FIG. 6.17 – Evolution de la température de Curie (symboles pleins) et de la température de transition métal-isolant (symboles vides) avec d pour des couches de LCMO déposés sur STO, LAO ou NGO.

Comportement à basse température

A basse température, la forme des courbes de résistivité est déterminée par la nature et l'amplitude des différents processus de diffusion des porteurs de charges. Comme nous l'avons vu dans la Partie I, plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour déterminer la dépendance en température de ρ pour $T < T_C/2$. Parmi ceux-ci, nous retiendrons les modèles associés aux équations suivantes :

- Modèle de Kubo-Ohata :

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{9/2} T^{9/2} \quad (6.1)$$

- Modèle de Caldéron-Brey :

$$\rho = \rho_0 + \rho_{5/2} T^{5/2} \quad (6.2)$$

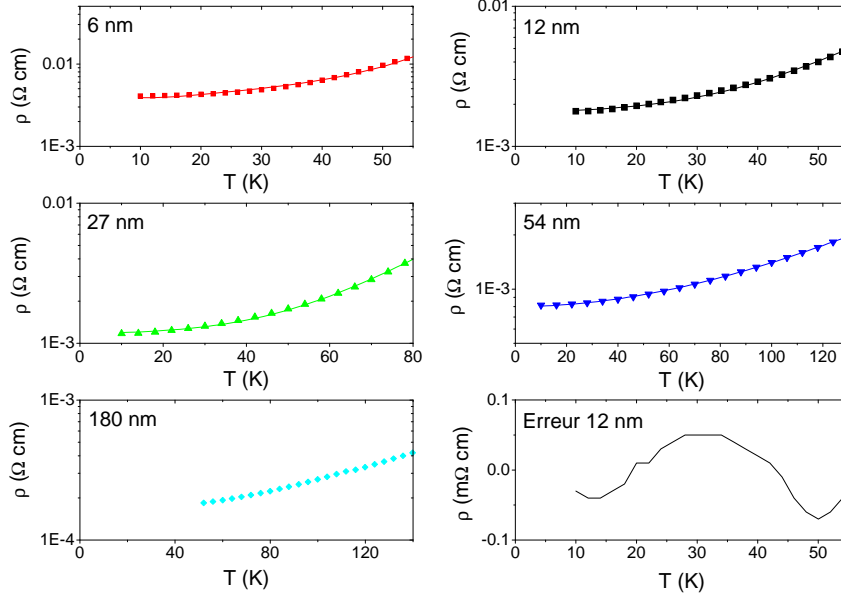


FIG. 6.18 – Dépendance en température de la résistivité de couches de LCMO sur STO pour $T < T_C/2$ (symboles) et courbe modélisée par l'équation 6.1. La figure en bas à droite représente l'erreur entre les données expérimentales et l'ajustement par l'équation 6.1 pour la couche de 12nm.

Les données obtenues pour les couches de LCMO sur STO ont été ajustées par ces deux équations et les résultats sont présentés figure 6.18 et figure 6.19. Afin d'estimer la qualité d'ajustement entre les deux modèles nous avons calculé la différence entre la courbe expérimentale et la courbe ajustée. A titre d'exemples, nous avons représenté cette différence en fonction de T pour la couche de 12 nm : il apparaît clairement que la qualité de l'ajustement est meilleure dans le cadre du modèle de Kubo-Ohata (l'erreur vaut au maximum 0.07 mΩ cm au lieu de 0.18 mΩ cm dans le cas où le modèle de Calderón-Brey est utilisé). Les paramètres ρ_2 et $\rho_{9/2}$ obtenus pour ces couches peuvent être représentés en fonction de l'épaisseur, voir figure 6.20a.

Comme nous l'avons vu dans la première Partie, section 1.3.1, le coefficient $\rho_{9/2}$ dépend de la rigidité du réseau de spin D et de la densité de porteurs de charge n . D s'exprime donc en fonction de $\rho_{9/2}$ et de n via la relation :

$$D = (\rho_{9/2})^{-2/9} C^{2/9} f(n) \quad (6.3)$$

C étant une constante égale à :

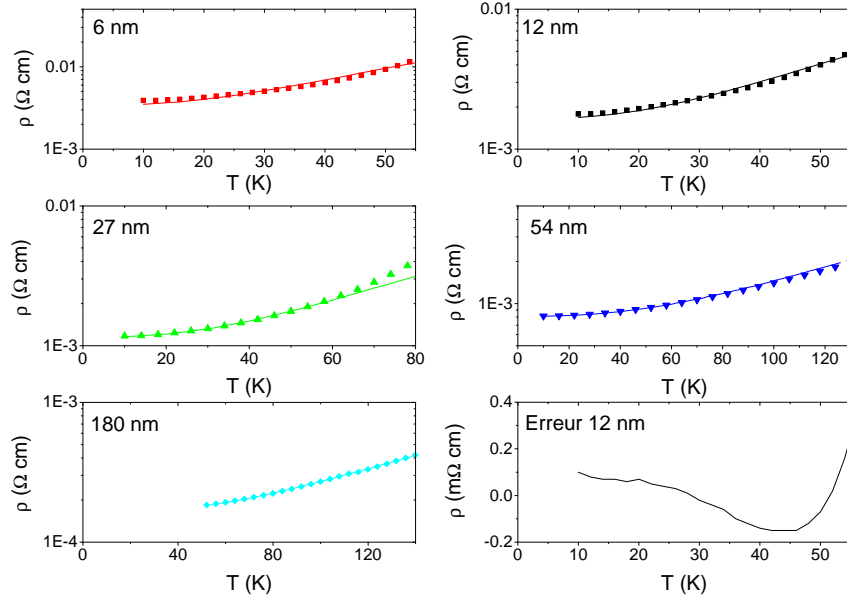


FIG. 6.19 – Dépendance en température de la résistivité de couches de LCMO sur STO pour $T < T_C/2$ (symboles) et courbe modélisée par l'équation 6.2. La figure en bas à droite représente l'erreur entre les données expérimentales et l'ajustement par l'équation 6.2 pour la couche de 12nm.

$$C = \frac{3a\hbar}{32\pi e^2} \frac{2.52}{4} (6\pi^2)^{5/3} \left(\frac{a^2 k_B}{(6\pi^2)^{2/3}} \right)^{9/2} \quad (6.4)$$

et $f(n)$ une fonction de la densité de porteurs définie par :

$$f(n) = n^{10/27} (0.5^{2/3} - n^{2/3})^{-1} \quad (6.5)$$

Comme la T_C des couches de LCMO sur STO varie entre 275 K et 110 K environ, on peut s'attendre à ce que la densité de porteurs varie au maximum entre 0.33 et 0.15 environ, si n est le principal facteur déterminant T_C . Si d'autres facteurs (voir 6.5.3) sont responsables de la diminution de la température de Curie, n doit varier dans un intervalle plus restreint. Dans l'intervalle $0.15 \leq n \leq 0.33$, $f(n)$ (représentée dans l'encart de la figure 6.20) ne varie que d'un facteur 2 environ et on peut donc supposer que la majeure partie de la dépendance en épaisseur de D provient de la variation de $\rho_{9/2}$. Dans la figure 6.20b, nous avons représenté les valeurs de D pour chaque couche de LCMO sur STO et sur NGO. Une claire dépendance linéaire avec T_C est observée, conformément aux données de Zhao *et al* [53] obtenues pour des couches minces de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Cette analogie suggère donc que la densité de porteurs est le facteur principal qui détermine la T_C des couches de LCMO sur STO.

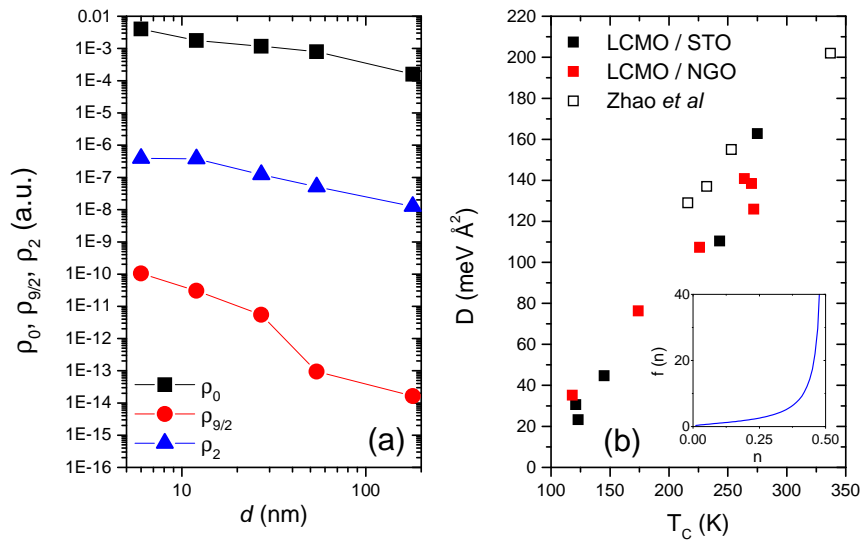


FIG. 6.20 – Evolution des différents paramètres d’ajustement (équation 6.1) en fonction de l’épaisseur de la couche (a). Relation entre la rigidité du réseau de spin D et la température de Curie (b) et dépendance de la fonction $f(n)$ définie par l’équation 6.5(encart).

6.3.2 Magnétorésistance

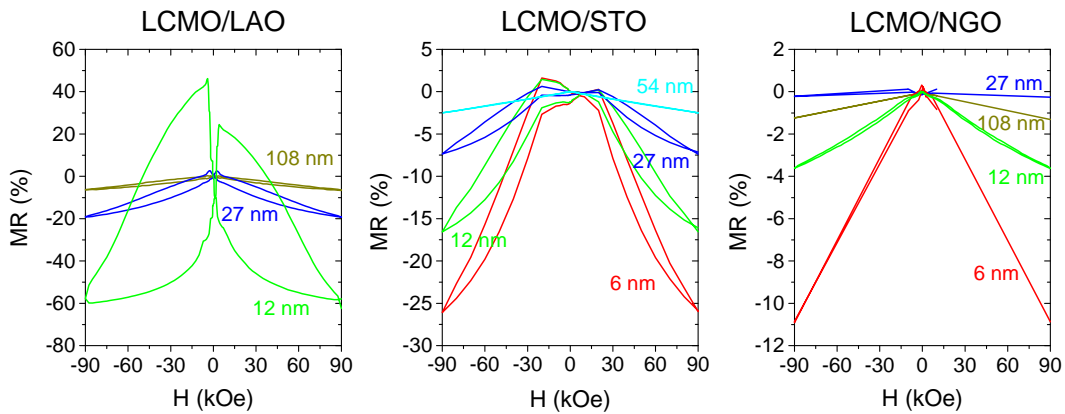


FIG. 6.21 – Dépendance en champ de la magnétorésistance mesurée à 10 K pour des couches de LCMO sur STO, LAO et NGO

La magnétorésistance des couches a été mesurée à basse température (10 K) en fonction du

champ magnétique (voir figure 6.21). Tout d'abord, il convient de remarquer que pour aucun des échantillons une forte dépendance de la MR à bas champ du type présenté dans la Partie I 1.4.2 n'est obtenue. Ceci indique que les échantillons ne présentent pas de discontinuités pouvant induire des processus de transport par effet tunnel polarisé en spin. Pour les couches suffisamment épaisses, quel que soit le substrat, la magnétorésistance est très faible ce qui suggère que le désordre de spin est très peu important. Lorsque l'épaisseur diminue, la MR tend à augmenter comme on peut l'observer sur la figure 6.22. Pour toutes les épaisseurs considérées, la MR mesurée à 9 T et 10K est plus forte lorsque le substrat est LAO que pour STO et NGO. Ceci reflète un plus grand désordre magnétique pour les couches sur LAO que l'on peut rapprocher de la valeur du désaccord de maille qui est supérieur pour LAO que pour STO et NGO.

Par ailleurs, les courbes MR(H) correspondant aux couches les moins épaisses déposées sur STO et LAO présentent une forte hystérésis, cet effet étant particulièrement spectaculaire pour la couche de 12 nm sur LAO en analogie avec cet qui a été observé par Biswas *et al* sur des couches ultraminces de LCMO sur LAO [186]. Cette hystérésis peut signaler la nature percolative du transport et donc la coexistence de régions métalliques et de régions isolantes. Il est également possible que cet effet soit lié à l'augmentation du volume relatif des régions métalliques favorisée par l'application d'un fort champ magnétique grâce auquel les spins, localement désorientés à bas champ, s'alignent, ce qui permet la délocalisation des électrons e_g piégés par le désordre magnétique. L'estimation des fractions volumiques relatives des différents types de régions éventuellement présentes pourrait permettre de mieux cerner l'amplitude de l'effet dû à ces deux phénomènes (percolation ou délocalisation induite par le champ).

6.3.3 Effet Hall

L'analyse des courbes de résistivité à basse température nous a permis d'établir une corrélation entre la rigidité du réseau de spin et la T_C , et la comparaison avec les données de la littérature suggère que la densité de porteurs a une forte influence sur le couplage ferromagnétique. Les propriétés des porteurs peuvent également être extrapolées à partir de mesures d'effet Hall. Quelques unes des couches de LCMO sur STO ont donc été lithographiées dans le but de mesurer la composante transverse du tenseur de conductivité. Ces mesures ont été réalisées selon la technique décrite en Partie 2 après lithographie des couches en un motif à six contacts. Pour les couches de 6 nm et 180 nm, les courbes représentant la tension Hall en fonction du champ magnétique obtenues à 10 K sont approximativement linéaires, ce qui suggère que la contribution extraordinaire est faible (voir figure 6.23). La pente $\partial\rho_H/\partial H$ est beaucoup plus forte pour $d = 6$ nm : dans un modèle d'électrons libres (Drude), cette pente est inversement proportionnelle à la densité de porteurs de charge n et, dans ce cadre, on peut donc interpréter l'augmentation de $\partial\rho_H/\partial H$ pour la couche de 6 nm comme reflétant une diminution de la densité de porteurs. Les valeurs de n ainsi déduites sont résumées dans le tableau 1.2. Alors que pour la couche de 180 nm, n vaut 2.8 trous par ion Mn soit une valeur similaire aux données de la

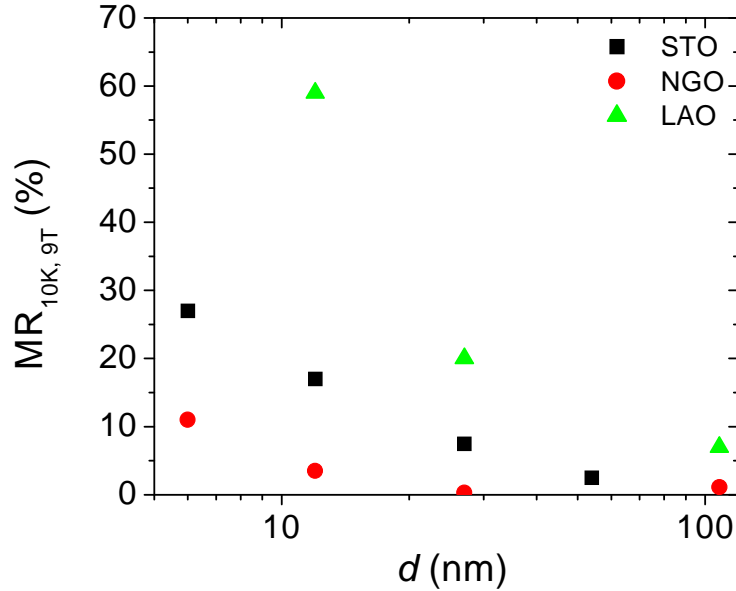


FIG. 6.22 – Evolution de la MR mesurée à 10 K et 90 kOe pour des couches de LCMO sur STO, LAO et NGO en fonction de l'épaisseur

littérature pour des couches assez épaisses ou des monocristaux, n vaut seulement 0.0087 trou par ion Mn pour la couche de 6 nm. Cette valeur est beaucoup trop faible par rapport à la T_C de cette couche : dans le diagramme de phase du composé $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, pour x ($\simeq n$) ≤ 0.18 , la conduction n'est plus métallique. Cette incohérence indique que le modèle utilisé pour calculer n à partir des mesures d'effet Hall n'est pas compatible avec la structure électronique du matériau. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, les couches de LCMO sur STO sont fortement inhomogènes et le modèle de Drude ne peut donc pas être valide.

Les valeurs de R_{HO} sont parfois interprétées dans le cadre d'un modèle à deux bandes (voir Partie I 1.3.5) dans lequel interviennent les densités de porteurs et leur mobilités. La valeur du rapport des mobilités $\mu^* = \mu_e/\mu_h$ calculée pour $d = 180$ nm est en accord avec les données de Gordon *et al* [73] mais μ^* n'est pas défini pour la valeur du coefficient Hall obtenue pour la couche de 6 nm. Ceci est une autre indication que les modèles courants ne permettent pas d'interpréter les mesures d'effet Hall pour cette couche ultramince.

Epaisseur (nm)	R_{HO} (m^3/C)	n_{Drude} (h/Mn)	μ^*
6	$4.28 \cdot 10^{-8}$	0.0087	—
180	$1.31 \cdot 10^{-10}$	2.8	2.77

TAB. 6.2 – Valeur des coefficients d’effet Hall, des densité de porteurs (calculées dans le modèle de Drude) et des mobilités relatives (calculées dans un modèle à deux bandes, cf. 1.3.5 Partie I.)

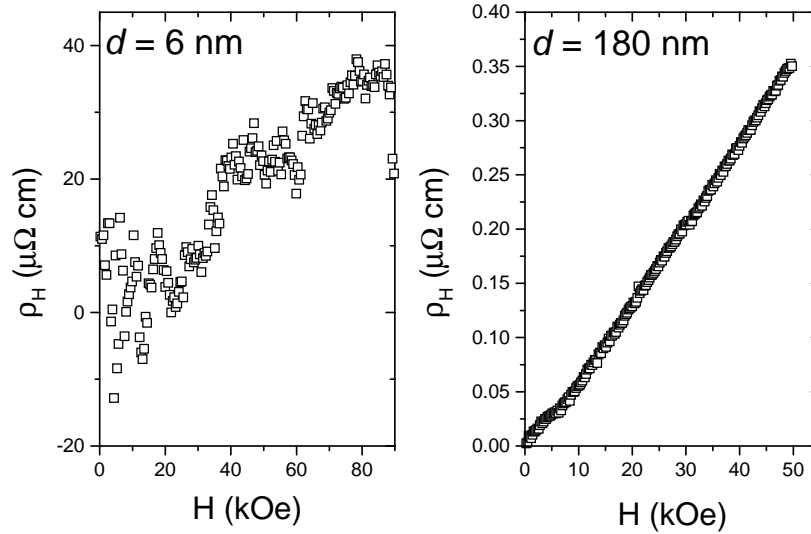


FIG. 6.23 – Résistivité Hall en fonction du champ magnétique mesurée pour deux couches de LCMO sur STO ($T=10\text{K}$).

6.4 Résonance magnétique nucléaire

6.4.1 Principe physique

La forte diminution de l’aimantation à saturation et l’augmentation de ρ_0 observées pour les couches les moins épaisses suggère que les propriétés magnétiques et électroniques de la manganite sont fortement modifiées près de l’interface avec le substrat. Afin d’obtenir plus d’information sur ce phénomène, nous avons utilisé une technique locale permettant de sonder l’état magnétoélectronique à l’échelle nanoscopique. La résonance magnétique nucléaire ^{55}Mn permet de distinguer les ions de manganèse selon leur valence ($3+$ ou $4+$) et selon la fréquence de transfert des électrons e_g d’un site à l’autre. Ainsi, à basse température, dans le spectre NMR, les pics correspondant à des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} apparaissent à $f^{4+} = 320\text{-}330 \text{ MHz}$ et $f^{3+} = 400\text{-}420 \text{ MHz}$ respectivement [187]. Si le pic associé aux ions Mn^{4+} est bien défini, celui correspondant aux ions Mn^{3+} est généralement peu intense et difficilement détectable [187].

Le signal provenant de régions métalliques dans lesquelles le transfert d'électrons e_g entre ions Mn^{3+} et Mn^{4+} s'effectue à haute fréquence apparaît à une position intermédiaire ($f^{3+/4+} = 370-380$ MHz). D'après Allodi *et al* [188], $f^{3+/4+}$ se déplace vers les basses fréquences lorsque la valeur du dopage x (équivalente à la densité de porteurs) diminue. Par ailleurs, pour chaque pic, il est possible de déterminer l'interaction magnétique des ions environnants soit en analysant l'effet d'un champ magnétique sur la position des pics, soit en estimant le facteur reliant la puissance de la radiation de mesure à l'amplitude du signal mesuré ("enhancement factor") [189]. Dans le cas d'un couplage ferromagnétique, la puissance nécessaire pour maximiser l'amplitude du pic étudié est faible alors qu'elle est beaucoup plus importante dans le cas d'un couplage antiferromagnétique.

6.4.2 Identification des différentes phases

Les résultats des mesures de NMR à 4.2 K pour les couches de LCMO sur STO ($6 \text{ nm} < d < 108 \text{ nm}$) sont présentées sur la figure 6.24. Comme on peut le voir sur la partie supérieure de la figure, la contribution dominante provient de régions pour lesquelles les ions Mn présentent une valence mixte $3+/4+$ avec une haute fréquence de transfert des électrons e_g . Si l'on analyse avec attention la forme de ces spectres, il est possible de déceler la présence d'un second pic situé à une fréquence d'environ 320 MHz (figures 6.24b à f), ce qui reflète la présence d'ions Mn^{4+} . Ce pic apparaît dans le spectre de chaque couche mesurée, quelle que soit l'épaisseur. Cette observation indique donc qu'au moins deux types de régions différentes coexistent dans ces couches de LCMO, le premier correspondant à un matériau métallique et le second à un matériau contenant des charges localisées. Pour ces deux pics, le facteur reliant la puissance de l'onde de mesure à l'amplitude du signal correspond à un couplage ferromagnétique. L'analyse de ces données permet donc de conclure que les couches de LCMO sur STO ne sont pas homogènes électroniquement et qu'au moins deux phases sont présentes, l'une correspondant à un matériau métallique et ferromagnétique (**fm**) et l'autre à un matériau isolant et ferromagnétique (**fi**).

Sur la figure 6.25a est représentée la dépendance en épaisseur de l'amplitude $I_{3+/4+}$. Celle-ci varie linéairement avec d mais la droite $I_{3+/4+}(d)$ intercepte l'axe des abscisses à une épaisseur finie de 4.6 nm, ce qui indique qu'une fraction des ions Mn ne contribuent pas au signal NMR. Ce fait expérimental suggère donc qu'un troisième type de régions existe, celles-ci étant isolantes et non-ferromagnétiques (**nfi**), et présentes principalement près de l'interface LCMO / STO. Par ailleurs, le rapport $I_{4+}/I_{3+/4+}$ diminue lorsque d augmente (figure 6.25b) ce qui est en accord avec l'augmentation de la conductivité pour les couches les plus épaisses.

6.4.3 Effet de l'épaisseur de la couche sur la densité électronique

La position du pic associé à la phase **fm** est représentée en fonction de l'épaisseur de manganite sur la figure 6.26 (encart) ; $f^{3+/4+}$ se déplace vers les basses fréquences lorsque d diminue, ce qui

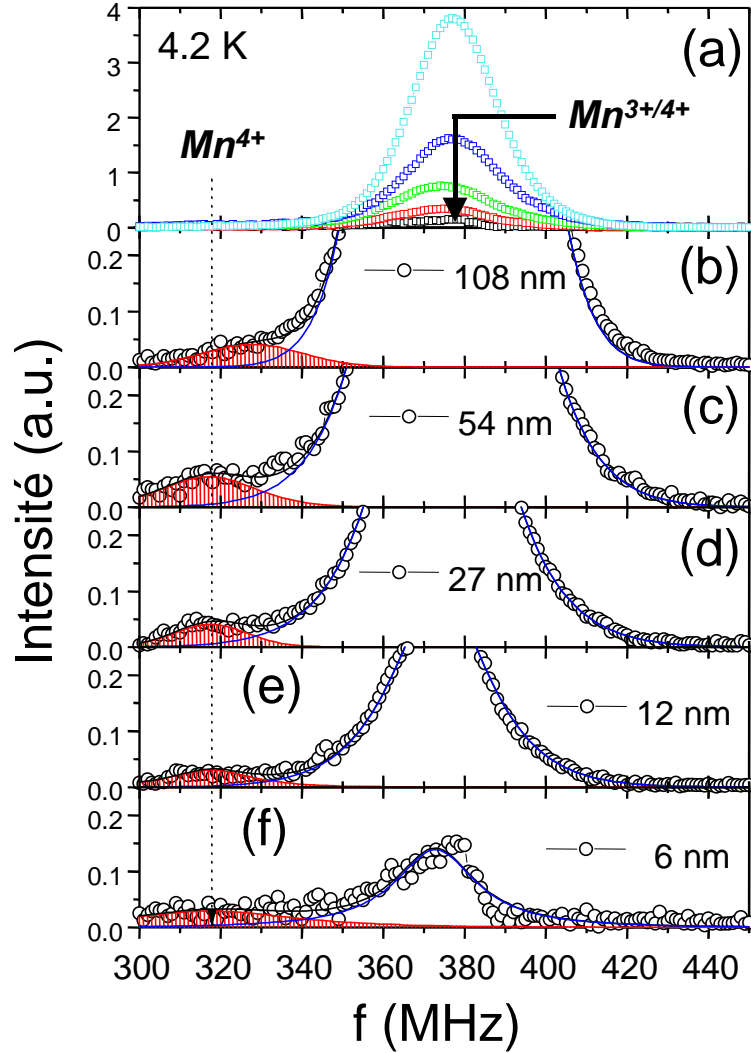


FIG. 6.24 – Spectres NMR ^{55}Mn de couches de LCMO sur STO.

suggère que la concentration de porteurs diminue [188]. Cette information est à rapprocher de la diminution de T_C observée pour les couches les plus minces (figure 6.17) comme nous le verrons plus en détail dans la section 6.5. De plus, si toutes les couches possèdent la stœchiométrie idéale, ces données suggèrent une migration des électrons e_g des régions métalliques vers les régions isolantes (ségrégation de charge).

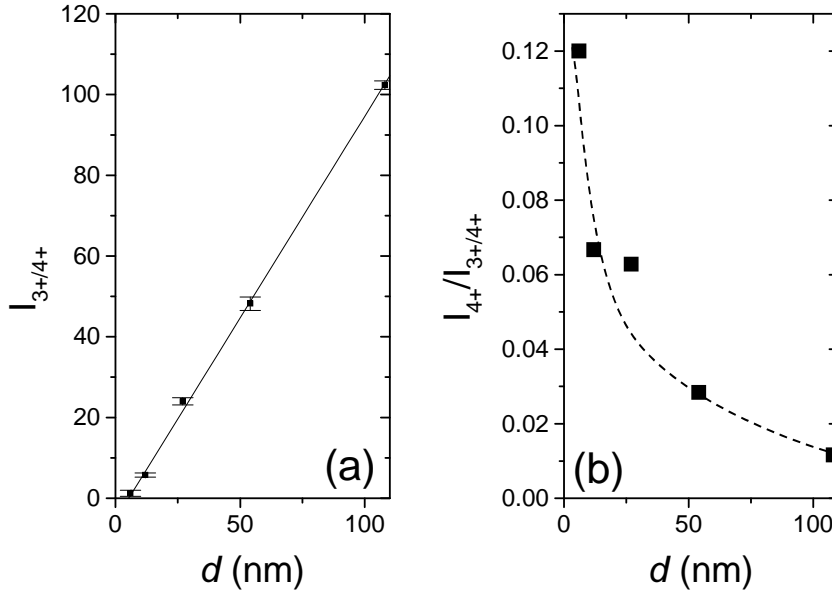


FIG. 6.25 – Variation de l’intensité associée à la phase fm (gauche) et de la proportion de phase fi par rapport à la phase fm en fonction de l’épaisseur de manganite. La zone grisée représente la proportion de matériau ne contribuant pas au signal observé à $f^{3+/4+}$.

6.5 Discussion

6.5.1 Identification des couches ”mortes”

Les mesures de transport, des propriétés magnétiques et de NMR montrent toutes que les caractéristiques de la manganite près de l’interface avec le substrat sont profondément modifiées par rapport à celles du bulk, quelle que soit la nature du substrat. En ce qui concerne les propriétés de transport, ce phénomène a déjà été observé [145, 108] et la forte augmentation de la résistivité à basse température lorsque d diminue a été assignée à la présence d’une couche morte (”dead-layer”), isolante et localisée à l’interface avec le substrat. Dans ce cadre, la résistivité d’une couche de manganite pour laquelle la couche morte a une épaisseur d_{cm} peut être modélisée par un réseau de deux résistances en parallèle :

$$\rho = \rho_{\text{bulk}} \frac{d}{d - d_{cm}} \quad (6.6)$$

L’épaisseur de la couche morte peut être définie par l’intersection de la droite $G(d)$ avec l’axe $d = 0$, voir figure 6.16 (G étant la conductance de la couche). Dans le modèle de MacDonald [144], la dépendance $G(d)$ est linéaire lorsque d est supérieure à une épaisseur critique, ce qui effectivement observé. L’épaisseur de la couche morte vaut 6.7 nm pour les couches sur STO et sur NGO

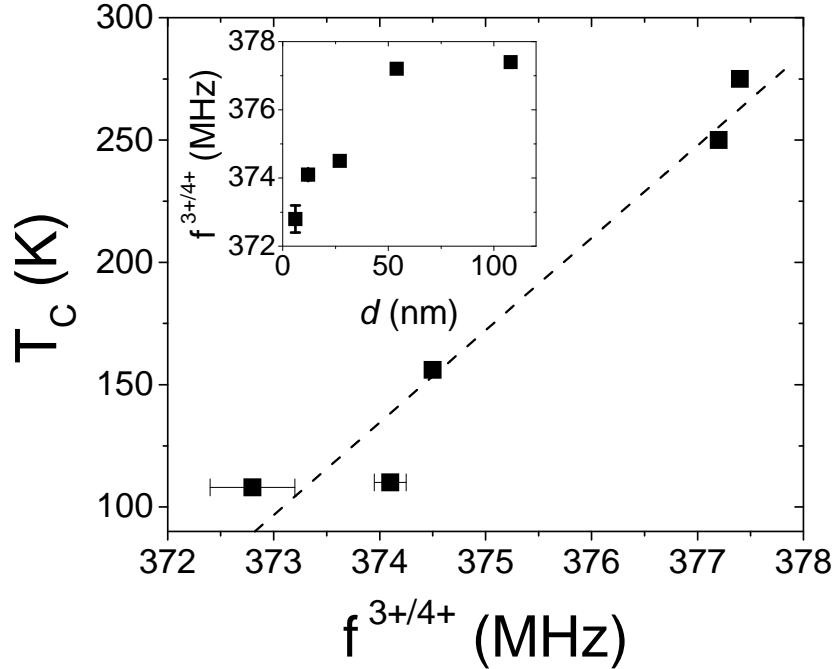


FIG. 6.26 – Relation entre la fréquence du pic associé à la phase fm et la température de Curie des couches. Encart : evolution de cette fréquence en fonction de l'épaisseur de manganite.

alors que cette région isolante est beaucoup plus épaisse pour les couches déposées sur LAO ($d_{cm} \simeq 15$ nm). Comme les couches les plus minces conservant un comportement métallique ont une épaisseur de 6 nm sur STO et NGO, et de 12 nm sur LAO, les valeurs de d_{cm} sont clairement en contradiction quelque soit le substrat utilisé. Cette incohérence reflète l'inadaptation du modèle de "dead-layer" pour décrire correctement les données expérimentales. Ceci peut être également mis en évidence en comparant la dépendance de ρ_0 avec d prévue par le modèle avec les données expérimentales. Sur la figure 6.27, on peut apprécier la différence entre le modèle de l'équation 6.6 et les données obtenues pour des couches de LCMO sur STO.

Il semble donc que le modèle de couche morte, même s'il permet de quantifier approximativement la proportion de matériau isolant, ne soit pas capable de représenter fidèlement le comportement des couches en transport.

En analogie avec le traitement des valeurs de ρ_0 , il est possible d'estimer l'épaisseur d'une éventuelle couche morte magnétique. Ce modèle considère que l'échantillon est constitué d'une couche épaisse de manganite possédant l'aimantation à saturation du bulk, et d'une couche de matériau non-ferromagnétique. On considère que le volume de chaque région est égal au produit de la surface de l'échantillon par l'épaisseur de chaque couche, la surface étant la même pour

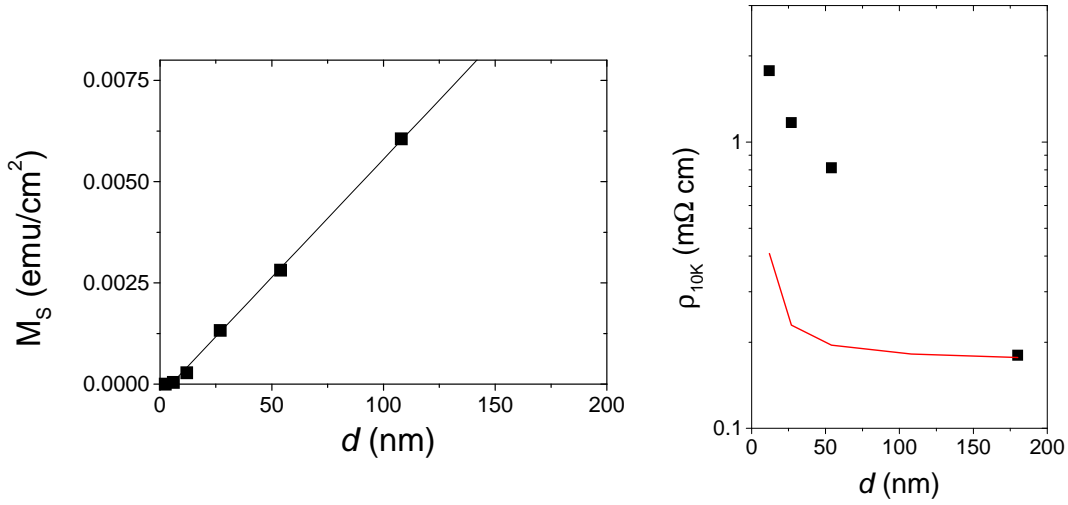


FIG. 6.27 – Dépendance en épaisseur de la résistivité mesurée à 10 K (symboles) comparée avec la courbe ajustant les données dans le modèle de l'équation 6.6 (gauche), et de l'aimantation par unité de surface pour des couches de LCMO déposées sur STO (droite).

les deux régions. Comme on peut le voir sur la figure 6.27, le moment à saturation par unité de surface est effectivement une fonction linéaire de l'épaisseur et la courbe $M_s(d)$ intercepte l'axe horizontal à $d \simeq 3.7$ nm ; cette épaisseur correspond donc à l'épaisseur de la couche morte magnétique pour les couches de LCMO sur STO.

Pour les couches sur STO, un troisième type de couche morte a été identifié en représentant l'amplitude du pic NMR associé à la phase **fm**, l'épaisseur obtenue valant 4.6 nm (voir figure 6.25). Si l'on compare les épaisseurs obtenues pour les différentes couches mortes, il est possible de tirer quelques conclusions intéressantes. Tout d'abord, l'observation d'une couche isolante et non-ferromagnétique de 4.6 nm en NMR est en accord avec la dépendance en température de la résistivité de la couche de 2.4 nm. Par ailleurs, l'épaisseur de la couche non-ferromagnétique calculée à partir des courbes d'aimantation (3.7 nm) est proche de ces 4.6 nm, ce qui signale une bonne cohérence entre ces résultats compte tenu de l'erreur expérimentale liée notamment au calcul de M_s . Enfin, l'observation d'une couche électriquement morte plus épaisse (6.7 nm) que la couche magnétiquement morte peut être interprété de deux façons : soit une fraction importante du matériau est ferromagnétique et isolant (un tel type de régions **nfi** a effectivement été détecté en NMR), soit il existe une zone dans les couches pour laquelle coexistent des régions isolantes et des régions métalliques sans que le régime de percolation entre ces dernières soit atteint. Dans le premier cas, il est possible de représenter la structure d'une couche de LCMO sur STO par une superposition de trois couches, une étant de type **nfi** (d'épaisseur $d_{cm\ NMR}$, soit 4.6 nm), une de type **fi** (d'épaisseur $d_{cm\ electr.} - d_{cm\ mag.}$, soit 2-3 nm) et une région épaisse de type **fm** possédant

les mêmes propriétés que le massif. Dans le second cas, ce modèle de couches superposées n'est pas valide et on doit imaginer une forte inhomogénéité entre des régions de plusieurs types.

Il convient de mentionner que la localisation exacte des "couches mortes" est difficile. Notamment, les données présentées ici ne permettent pas de distinguer de façon directe si ces régions sont situées à l'interface avec le substrat ou à la surface des couches. Il a été démontré que les propriétés magnétiques de la surface (à 5 Å de profondeur) d'une couche de LSMO sont différentes de celles du bulk [96] ce qui suggère que pour les échantillons étudiés ici, une fraction importante des régions de type *nfi* est probablement localisée à la surface des couches. Cependant, les différences des propriétés de magnéto-transport observées selon le substrat suggèrent que celui-ci a une importance primordiale et nous pensons donc que la majeure partie de ces régions sont situées à l'interface LCMO / substrat.

6.5.2 Texture magnétoélectronique des couches

L'inadéquation du modèle de "dead-layer" semble refléter que la texture des couches est plus complexe qu'un empilement de couches isolante, non-magnétique et idéale. Pour les couches sur STO, l'analyse de la dépendance en épaisseur de l'amplitude I_{4+} du pic NMR associé aux régions *nfi* indique clairement que la manganite est fortement inhomogène jusqu'à des épaisseurs bien supérieures à celles des différentes couches mortes décrites précédemment. Cette courbe est représentée sur la figure 6.28 ; I_{4+} augmente linéairement avec d jusqu'à environ 40-50 nm, puis reste quasiment constante. Ceci indique donc que des régions de type *nfi* sont présentes dans le matériau jusqu'à une épaisseur de 40-50 nm, et qu'à partir de cette épaisseur, la manganite est homogène.

Une représentation schématique de la texture magnétoélectronique des couches tenant compte de la présence et de la répartition des différentes phases, de l'épaisseur des couches mortes et de la variation de T_C est présentée figure 6.29.

Au vu de ces données il semble clair que les couches de LCMO sur STO présentent une séparation de phase entre trois types de régions différentes, et que cette inhomogénéité persiste jusqu'à des épaisseurs importantes. La nature exacte de chacune de ces régions est difficile à déterminer mais il est possible de l'extrapoler à partir des données expérimentales et par analogie avec les résultats de la littérature. L'analyse de la dépendance en épaisseur de $f^{3+/4+}$ indique que dans la phase métallique, la densité de porteurs de charge est plus faible pour les couches les plus minces, ce que suggèrent également les valeurs de D obtenues via l'ajustement des courbes $\rho(T)$. Si l'on suppose que toutes les couches sont parfaitement stœchiométriques, cette diminution de n doit se traduire par une augmentation de la densité d'électrons e_g dans les phases isolantes. Récemment, une séparation de phase a été observée dans des céramiques de LCMO par diffraction électronique [190]. Une des phases détectées présente un ordre de charge similaire à celui observé dans $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Ce composé étant isolant et antiferromagnétique, nous pouvons imaginer que les régions de type *nfi* possèdent une morphologie similaire. De plus,

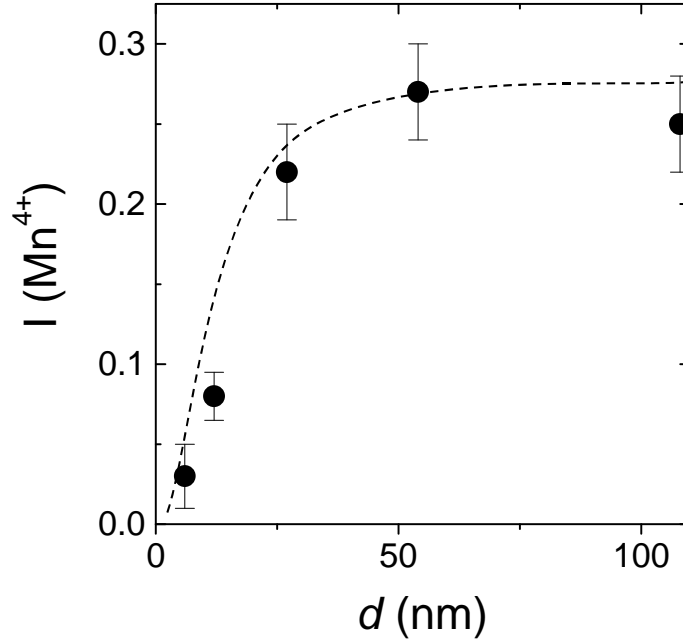


FIG. 6.28 – Variation de l'intensité du signal NMR provenant de régions de type **fi** en fonction de l'épaisseur de LCMO.

les régions observées en diffraction électronique ont un diamètre de 3.6 nm et une épaisseur de 1.8 nm environ, ce qui est en accord avec l'épaisseur des couches mortes présentes dans les couches de LCMO sur STO et avec le comportement isolant rapporté pour la couche de 2.4 nm.

Si la phase **nfi** est effectivement antiferromagnétique, il est probable que ce couplage provienne d'interactions de super-échange entre les orbitales d_{z^2} et que ces orbitales présentent un ordre périodique. Dans ce cadre, le signal NMR associé à la phase **fi** pourrait provenir de régions situées à la périphérie de ces clusters AF pour lesquels les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson indiquent un couplage ferromagnétique (comme dans le cas où des ions Mn^{3+} entourent un ion Mn^{4+} : l'énergie électrostatique favorise l'orientation des orbitales d_{z^2} vers l'ion $3d^3$ ce qui résulte en un couplage FM et un comportement isolant, voir l'étude du composé $\text{Pr}_{3/4}\text{Ca}_{1/4}\text{MnO}_3$ par Misokawa *et al* [191]).

6.5.3 Analyse de la dépendance en épaisseur de T_C

Effets stériques

Comme nous l'avons vu précédemment, la température de Curie et la température de transition métal-isolant sont profondément modifiées lorsque l'épaisseur de manganite est réduite

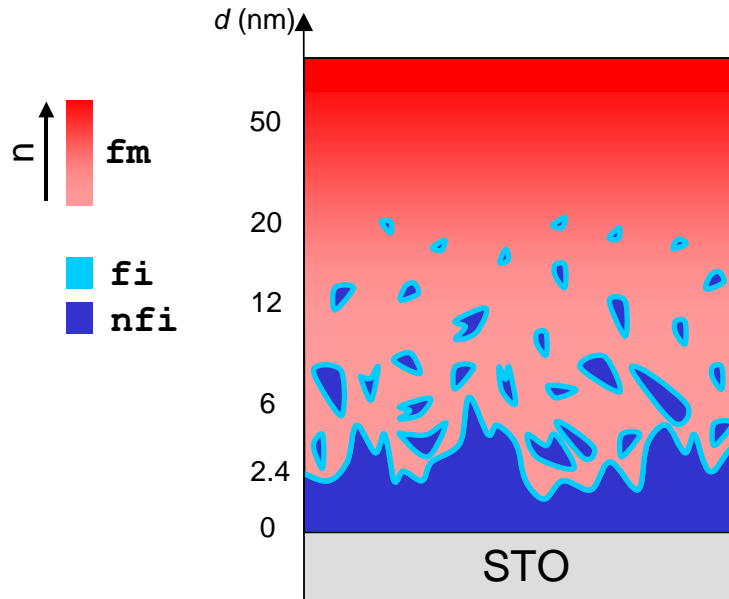


FIG. 6.29 – Une représentation schématique de la texture magnétoélectronique des couches de LCMO sur STO.

en-deçà de quelques dizaines de nanomètres. D'après le modèle de Millis *et al* [153], la T_C de couches minces peut varier avec l'épaisseur si les paramètres de maille sont progressivement relaxés lorsque d augmente. Cependant, dans le cas des couches déposées sur STO et NGO décrites ici, les paramètres de maille sont constant quelle que soit l'épaisseur et les effets stériques ne peuvent pas être responsable de la diminution de la température de Curie et de la température de transition métal-isolant lorsque d diminue.

Influence de la longueur d'interaction

Récemment, Zhang *et al* [192] ont interprété la diminution de T_C avec d pour des couches de Ni et de Gd comme provenant d'un effet dimensionnel apparaissant lorsque d se rapproche de la distance de couplage entre spins \bar{r} . En effet, dans le cadre de l'approximation de champ moyen, la température critique s'écrit :

$$k_B T_C = \frac{2}{3} \sum_j J_{ij} S(S+1) \quad (6.7)$$

Dans ce modèle, le couplage entre spins se propage sur plusieurs sites j , en accord avec la nature du magnétisme dans ce composés (itinérant). Si le nombre de sites couplés diminue, la somme précédente est réduite ce qui induit un abaissement de la température critique. Dans le

cas d'une couche mince ferromagnétique, si l'épaisseur de la couche diminue et devient similaire à la distance de couplage ($\bar{r} = a N_0$, a étant le paramètre de maille et N_0 le nombre de sites auquel s'étend l'interaction), la T_C est donc naturellement réduite par un effet purement dimensionnel. Dans ce cadre, Zhang *et al* distinguent deux régimes selon l'épaisseur de la couche par rapport à N_0 :

$$t^*(n) = 1 - T_C(n)/T_C(\infty) \simeq \left((N_0 + 1)/2n \right)^\beta \text{ pour } n > N_0 \quad (6.8)$$

$$t^*(n) = 1 - T_C(n)/T_C(\infty) \simeq 1 - (n - 1)/2N_0 \text{ pour } n < N_0 \quad (6.9)$$

n étant le nombre de couche atomiques contenues dans la couche mince et $T_C(\infty)$ la température critique du système dans le cas $n \rightarrow \infty$. T_C est donc une fonction linéaire de l'épaisseur en-deçà de $n = N_0$. L'ajustement des données par ces équations pour les couches de Ni donne une valeur de N_0 égale à 5 couches atomiques, en accord avec les résultats de mesures d'aimantation et de leur traitement dans le cadre de la théorie des ondes de spins [193].

Dans le cas des couches de LCMO, les courbes $T_C(d)$ présentent des allures différentes selon le substrat ce qui suggère que cet effet dimensionnel n'est pas le responsable principal de la diminution de T_C avec l'épaisseur. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons ajusté la courbe $T_C(d)$ pour les couches sur NGO par les équations 6.8 et 6.9, voir figure 6.30. On obtient $N_0 \simeq 29$ couches atomiques. Ce nombre est à comparer avec la distance d'interaction spin-spin \bar{r} pour LCMO. Celle-ci peut être déterminée à partir des coefficients B et C du modèle d'Heisenberg :

$$\frac{M(0) - M(T)}{M(0)} = BT^{3/2} + CT^{5/2} + \dots \quad (6.10)$$

Dans la théorie des ondes de spins, les coefficients B et C s'écrivent en fonction des coefficients de Riemann ζ , du facteur gyromagnétique g et de la rigidité du réseau de spin D :

$$B = \zeta(3/2) \left(g\mu_B/M(0) \right) (k_B/4\pi D)^{3/2} \quad (6.11)$$

$$C = \zeta(5/2) \left(g\mu_B/M(0) \right) (k_B/4\pi D)^{5/2} (3\pi\bar{r}^2/4) \quad (6.12)$$

La distance d'interaction \bar{r} s'écrit alors :

$$\bar{r} = \left(\left(\zeta(3/2)/\zeta(5/2) \right) (16/3k_B)(CD/B) \right)^{1/2} \quad (6.13)$$

Pour un échantillon polycristallin de LCMO, l'ajustement d'une courbe d'aimantation donne $B \simeq 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ et $C \simeq 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-5/2}$ d'où $\bar{r} \simeq 13.7 \text{ \AA}$, soit environ 3.6 couches atomiques.

La conclusion de cette analyse conduit donc à penser que cet effet dimensionnel n'est pas responsable de la réduction de la T_C observée pour des couches de LCMO sur NGO, dans un modèle de couche ferromagnétique homogène.

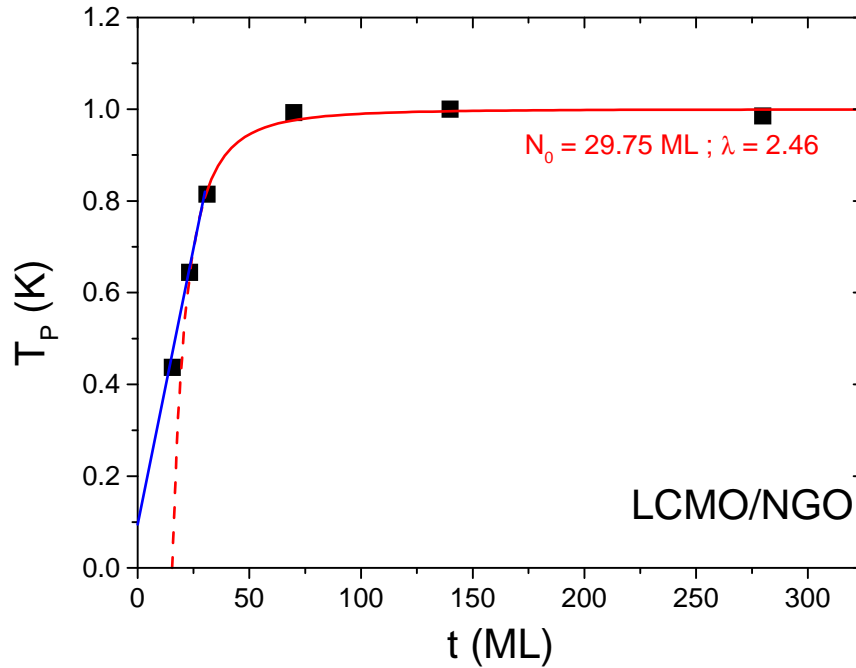


FIG. 6.30 – Dépendance en épaisseur de la température de Curie de couches de LCMO déposées sur NGO ajustée par les équations 6.8 (rouge) et 6.9 (bleu). ML : nombre de couches d'épaisseur 3.86 \AA (monolayers).

Les résultats de mesure de résonance magnétique nucléaire pour ces couches n'étant pas disponibles à l'heure actuelle, il est impossible de savoir si ces échantillons présentent une séparation de phases, en analogie avec les résultats obtenues dans le cas LCMO / STO. La présence de régions du type *nfi* dans une matrice *fm* aurait probablement une influence sur T_C dans le sens où ces zones limiteraient la propagation de l'interaction ferromagnétique jusqu'à \bar{r} , ce qui réduirait T_C . Cependant la faible valeur de \bar{r} obtenue à partir de la courbe d'aimantation d'un échantillon bulk suggère que cet effet serait probablement faible et qu'il ne permettrait pas d'expliquer totalement la forte réduction de T_C . L'existence d'autres facteurs est donc nécessaire pour expliquer la dépendance en épaisseur de T_C pour ces couches.

Effet de la séparation de phases

Les mesures de NMR ont montré que les couches sur STO présentent une séparation entre plusieurs phases aux propriétés magnétoélectroniques différentes. La variation en épaisseur de $f^{3+/4+}$ a en outre indiqué que la densité de porteurs dans la phase *fm* diminue. La forte corrélation entre T_C et $f^{3+/4+}$ illustrée par la figure 6.26 suggère que pour les couches de STO, la diminution de la densité de porteurs dans la phase *fm* est le principal facteur responsable de la diminution

de T_C pour les couches les moins épaisses. Par ailleurs, il convient de remarquer que la présence de plusieurs phases induit une grande variété de distances Mn-O et peut avoir des conséquences analogues à l'effet de la variance des rayons ioniques étudié par Rodriguez-Martinez *et al* notamment [45]. Cette dispersion des distances interatomiques réduit considérablement T_C via une modification du couplage électron-phonon et pourrait jouer un rôle important dans les couches de LCMO sur STO.

6.5.4 Origine de la séparation de phases

Comme nous l'avons mentionné page 24, de récentes simulations Monte Carlo ont montré qu'un faible désordre dans la valeur des interactions magnétiques conduit à la nucléation de régions F et AF. Dans l'hypothèse où un tel mécanisme est à l'origine de la séparation de phases observée dans les couches de LCMO sur STO, il reste à identifier le phénomène conduisant à une fluctuation des constantes de couplage. Il a été de nombreuses fois démontré que l'interaction de double-échange est très sensible à la valeur de l'angle $\widehat{B-O-B}$ et à la distance Mn-O. De légers déplacements atomiques peuvent donc être à l'origine des inhomogénéités observées. Au niveau de la première monocouche de LCMO, la perte de symétrie autour des ions Mn peut renforcer la distortion Jahn-Teller et donc modifier les distances et angles entre ions Mn et O, en analogie avec les prévisions théoriques pour une monocouche de LCMO à l'interface avec le vide [98]. Par ailleurs, des phénomènes de ségrégation cationique à la surface de couche de LCMO ont été identifiés par Choi *et al* [99] et pourraient également se produire à l'interface avec le STO, conduisant ainsi à une modification de la stœchiométrie des premières monocouches. Enfin, une modification de la composition en oxygène n'est pas exclue bien que le fait que les paramètres de maille soit constants pour toutes les épaisseurs considérées incite à croire que ce facteur n'est pas primordial.

Les résultats présentés dans ce chapitre suggèrent que la réduction de l'épaisseur de manganite renforce l'effet du substrat dans des couches de LCMO, ce qui se manifeste par une augmentation de la résistivité, une diminution de l'aimantation à saturation et un déplacement de T_C vers les basses températures. Dans les couches de LCMO sur STO, une séparation entre des phases présentant des caractéristiques magnétoélectroniques très différentes est détectée via des mesures de NMR [194]. L'origine de ces modifications par rapport aux propriétés du matériau massif reste obscure mais il semble que la conjonction de plusieurs facteurs soit nécessaire pour expliquer les comportements observés. Dans le cas où une séparation de phases apparaît, celle-ci s'accompagne d'une ségrégation de charges conduisant à une réduction de la densité de porteurs dans la phase ferromagnétique métallique. Cette diminution de n apparaît comme le principal facteur responsable de la réduction de l'intensité du couplage ferromagnétique et donc de T_C . L'effet de la réduction de la distance d'interaction entre spins semble ne jouer qu'un rôle secondaire vu la faible valeur de \bar{r} déduite de l'ajustement de la courbe d'aimantation d'un échantillon

massif.

L'identification des processus donnant lieu à la séparation de phase est difficile bien que le rôle du désordre dans la valeur des constantes de couplage provenant de légères modifications structurales à l'interface avec le substrat soit probablement important. La réponse à ces questions réside dans la mesure des spectres NMR pour les couches sur NGO et LAO et dans l'analyse chimique et structurale de l'interface à l'échelle nanoscopique. L'état de surface du substrat est certainement un facteur important et les mesures de couches déposées sur des substrats traités via les procédures décrites dans le chapitre 3 de la Partie II peuvent également apporter des informations intéressantes et permettre d'établir une stratégie pour la fabrication d'hétérostructures d'oxydes et leur intégration dans des dispositifs d'électronique de spin performants.

Chapitre 7

Magnétorésistance à travers des interfaces artificielles

Dans la première Partie, nous avons vu que les manganites présentent un grand intérêt technologique dû notamment à la forte magnétorésistance se développant à bas champ dans des poudres polycristallines et surtout dans des jonctions tunnel. Ce premier type d'échantillon présente des avantages pour des applications de type capteur alors que le second est plus orienté vers des dispositifs microélectroniques. En dépit de leurs propriétés spectaculaires, les jonctions tunnel à base de manganites ne sont pas adaptées à la technologie silicium et leur fabrication requiert la résolution d'un grand nombre de problèmes technologiques. Ces deux inconvénients ont été abordés dans ce chapitre :

- Des couches de LSMO ont été déposées sur des hétérostructures de couches épitaxiales d'oxydes sur des substrats de Si. L'analyse des couches en diffraction de rayons X révèle la présence de plusieurs populations de cristallites désorientés entre eux et les mesures de magnéto-transport montrent une forte LFMR à basse température. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus sur des couches déposées sur STO et YSZ et analysés en fonction de l'angle moyen de désorientation des cristallites dans le plan.
- La corrélation entre les propriétés physiques et les caractéristiques structurales de ces échantillons suggère que des dispositifs fonctionnant en géométrie planaire peuvent être des alternatives aux jonctions tunnel. Dans ce cadre, la meilleure alternative est probablement une jonction bicristalline.

Des mesures à travers des interfaces bicristallines ainsi que des interfaces artificielles générées dans le plan des couches par patterning laser sont également présentées et analysées en fonction des propriétés de l'interface et du couplage ferromagnétique.

7.1 Influence de la nature de l'interface

Dans cette section nous présentons les résultats de mesures, principalement de magnéto-transport, à travers divers types d'interfaces planaires. Dans un premier temps, nous analysons les données obtenues pour des couches minces composées de cristallites présentant un certain degré de désorientation dans le plan induit par la nature et l'orientation du substrat et des couches tampons sous-jacents. Comme nous le verrons, les propriétés structurales ont un impact primordial sur la résistivité et la magnéto-résistance. Ensuite, nous montrons que des interfaces artificielles planaires peuvent également être générées par un patterning laser adéquat du substrat avant le dépôt de la manganite. La magnéto-résistance obtenue est en étroite corrélation avec la largeur totale de la région irradiée et présente une magnéto-résistance à bas champ substantielle à basse température.

7.1.1 Joints de grains dans le plan

Afin d'étudier l'influence de la présence de joints de grains dans le plan, deux séries d'échantillons ont été préparées :

- La première série est constituée de trois couches de LSMO déposées sur différentes hétérostructures, le substrat étant un monocristal de silicium orienté selon [001]. Ces échantillons ont été fabriqués par ablation laser par le groupe du Prof. Manuel Varela (Universitat de Barcelona, Facultat de Física Aplicada i Òptica). Le choix des couches tampons permet d'induire une orientation normale préférentielle des cristallites de LSMO : [001], [011] et [111]. Par la suite, ces couches seront désignées par LSMO(001)/Si, LSMO(011)/Si et LSMO(111)/Si.
- La seconde série comprend quatre couches de LCMO orientées selon [011] et élaborées par MOCVD (metal oxide chemical vapour deposition) par Prof. A. Kaul et Dr. O. Gorbenko (Department of Chemistry, Moscow State University). Parmi celles-ci, LCEM10S est une couche quasi-monocristalline déposée sur un substrat de STO orienté selon [011]. Les trois autres sont constitués de cristallites plus ou moins désorientés selon l'orientation du substrat ([001], [011] et [111]), un monocristal de $ZrO_2(Y_2O_3)$ (YSZ).

Nous décrivons premièrement la structure de ces couches, puis présentons les résultats de mesure de magnéto-transport. Enfin, nous discutons les corrélations entre ces deux aspects et dégageons les facteurs structuraux responsables des résistivités et magnéto-résistances obtenues.

Description et caractérisation structurale des échantillons

- *Couches déposées sur des substrats de silicium*

Comme l'ont montré plusieurs études, il est possible de contrôler l'orientation dans le plan des

cristallites constituant une couche mince de manganite en sélectionnant la nature et l'orientation cristalline du substrat et des couches tampons intercalées entre le substrat et le film. Par ailleurs, l'intégration des pérovskites d'intérêt technologique dans des dispositifs microélectroniques requiert le contrôle de la croissance de couches minces de tels matériaux sur des substrats de silicium. Dans ce but, des hétérostructures de couches tampons ont été déposées sur des substrats de silicium orientés selon la direction [001] afin de permettre la croissance d'une couche supérieure de LSMO. Les matériaux constituant ces couches tampons ont été choisis afin de permettre une croissance quasi-épitaxiale de la manganite et d'en sélectionner l'orientation hors du plan [195]. Ainsi des couches de LSMO orientées selon [001], [011] ou [111] ont pu être fabriquées. Leurs propriétés de transport sont en corrélation avec la microstructure : notamment, l'angle de désorientation des cristallites dans le plan ϕ_{des} a une influence directe sur la magnétorésistance à bas champ (LFMR) et la résistivité à basse température ρ_0 .

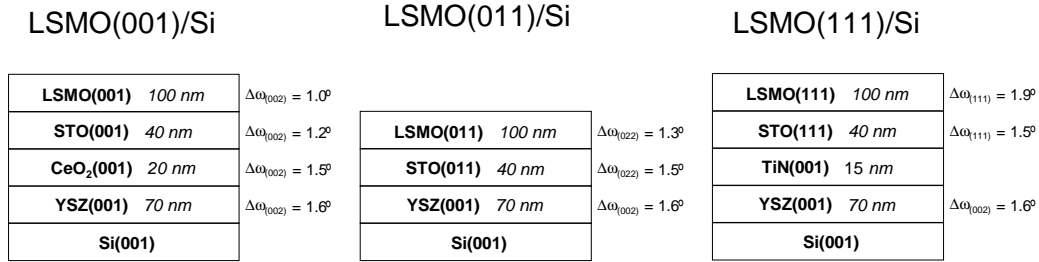


FIG. 7.1 – Représentation schématique des hétérostructures LSMO(001)/Si, LSMO(011)/Si et LSMO(111)/Si.

Lors de la fabrication de ces hétérostructures, la première couche déposée sur le silicium est YSZ ($d=70$ nm). L'analyse des données de diffraction de rayons X a montré que la couche de YSZ est orientée selon la direction [001] et que la croissance sur le silicium est du type cube-on-cube (voir page 66) [196]. L'analyse d'une section transverse en TEM révèle une excellente qualité structurale malgré la présence d'une couche amorphe d'environ 3 nm d'épaisseur à l'interface avec le Si se formant après le dépôt, lors du refroidissement [197]. La rugosité (déterminée par AFM) est de 1.7 Å et la largeur du pic associé à la réflexion (002) est de $\Delta\omega \simeq 1.6^\circ$.

◇ *LSMO(011)/Si*

La déposition de SrTiO₃ sur un film de YSZ ayant ces caractéristiques donne lieu à la formation d'une couche orientée selon [011]. Une très faible population de cristallites de type (111) et de type (001) est détectée par un balayage en $\theta - 2\theta$. La rocking curve du pic correspondant à la réflexion (002) du STO a une largeur de $\Delta\omega \simeq 1.5^\circ$. Si une couche de LSMO est déposée sur cette couche de STO, ses cristallites s'orientent selon [011] ($\Delta\omega_{(002)} = 1.3^\circ$) [198]. Une faible

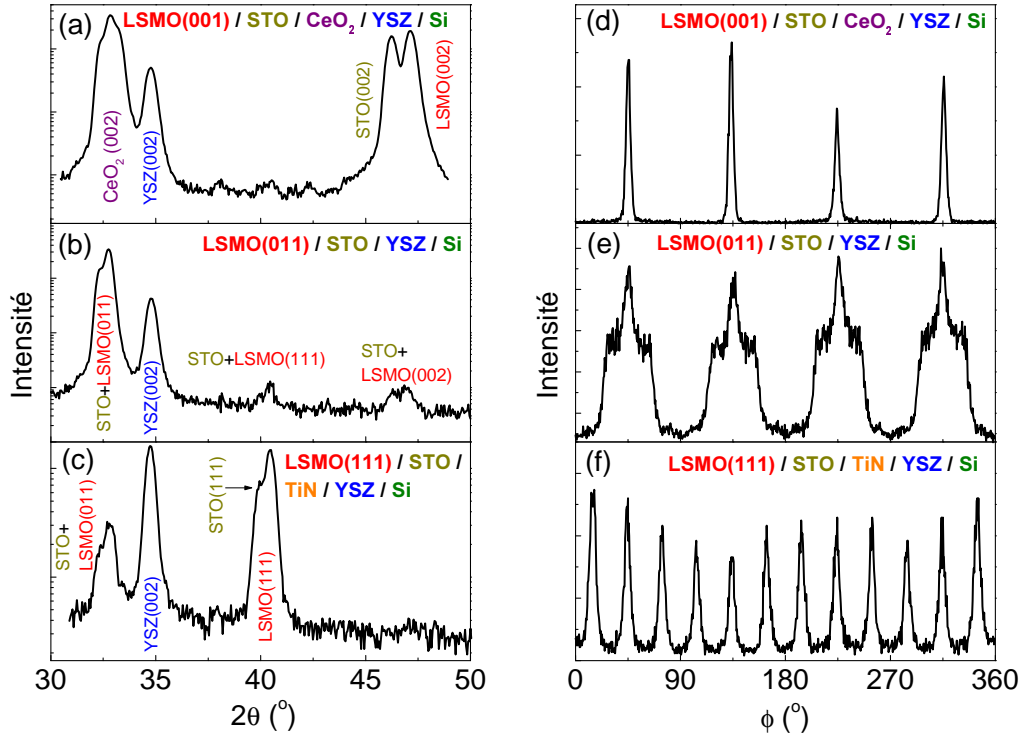


FIG. 7.2 – Balayage en $\theta - 2\theta$ (a, b, c) et ϕ scans (d, e, f) des couches LSMO(001)/Si, LSMO(011)/Si et LSMO(111)/Si.

proportion de cristallites orientés selon [111] et selon [001] est également présente (voir figure 7.2b). L'analyse du ϕ scan de la réflexion (020) présenté figure 7.2e révèle une riche texture dans le plan : quatre groupes de trois pics sont détectés. Ils correspondent à trois familles de cristallites (voir figure 7.3) : pour l'une, les cristallites sont orientés parallèlement aux directions [100] et [010] de la couche de YSZ (STO[10 $\bar{1}$]/YSZ[100]/Si[100]) et pour les deux autres, la direction diagonale des cristallites de STO et de LSMO est parallèle à la direction diagonale de la maille de YSZ (STO[11 $\bar{1}$]/YSZ[110]/Si[110]) [195]. L'angle formé par les directions cristallines des cristallites de chaque famille est de 8° environ [198]. Un tel type de texture a également été observé pour des couches d'YBaCuO $_{7-\delta}$ déposées sur YSZ (011) [199]. La rugosité de surface de la couche de LSMO ainsi obtenue vaut environ 5 nm (rms) soit dix fois plus que la rugosité de la couche de STO [200].

◇ LSMO(001)/Si

Si une couche de CeO $_2$ ($d=20$ nm) est déposée sur l'hétérostructure Si(001)/YSZ(011) décrite

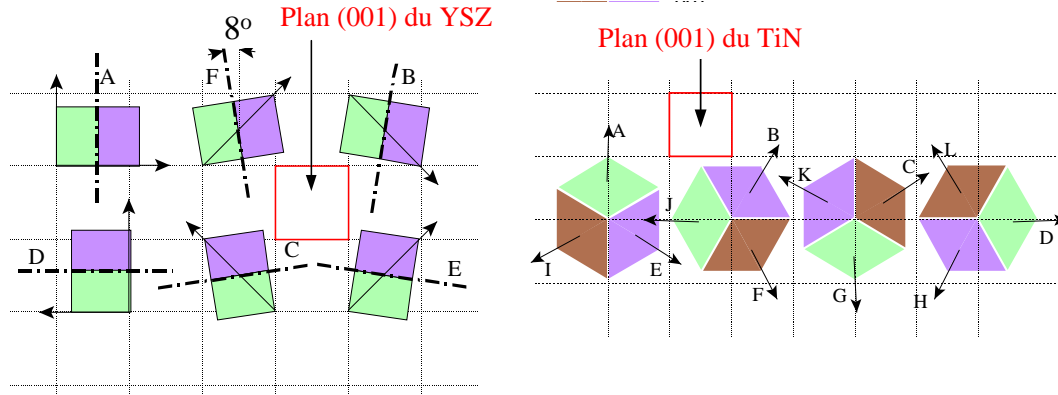


FIG. 7.3 – Représentation schématique de l'orientation des différentes populations de cristallites de STO et de LSMO pour la couche LSMO(011)/Si (gauche) et LSMO(111)/Si (droite).

précédemment, celle-ci est orientée selon [001], la croissance sur YSZ étant du type "cube-on-cube". Le dépôt de STO ($d=40$ nm) sur CeO_2 donne lieu à la formation d'une couche orientée selon [001] (voir figure 7.2a) ($\Delta\omega_{(002)} = 1.5^\circ$) [198]. La relation d'épitaxie entre les différentes couches de l'hétérostructure est $\text{STO}[100]//\text{CeO}_2[110]//\text{YSZ}[110]//\text{Si}[110]$. Si une couche de LSMO est déposée sur la couche STO, elle adopte également l'orientation (001) [195]. Sa rugosité mesurée par AFM vaut environ 5 nm.

◇ *LSMO(111)/Si*

La troisième hétérostructure obtenue consiste en une couche de TiN déposé sur $\text{Si}(001)/\text{YSZ}(011)$, par-dessus laquelle sont déposées une couche de STO et une couche de LSMO [198]. Malgré le fort désaccord de maille existant entre YSZ et TiN, une couche épitaxiale de TiN peut être obtenue, l'orientation préférentielle étant contrôlée en grande partie par les conditions de dépôt [195]. Dans notre cas cette couche est orientée selon [001]. Le film de STO déposé postérieurement est principalement orienté selon la direction [111] bien qu'une fraction non négligeable de cristallites de type (011) soit décelée par un balayage en $\theta - 2\theta$ (voir figure 7.2c). La couche de LSMO déposée sur le STO adopte la même orientation que celui-ci. La texture dans le plan des cristallites de type (111) est complexe et un ϕ scan de la réflexion (002) (voir figure 7.2f) présente 12 pics correspondant à quatre familles de cristallites, chaque famille donnant trois pics dans ce diffractogramme. L'orientation des cristallites qui en est déduite est résumée par la figure 7.3. Les relations d'épitaxie sont donc du type $\text{LSMO}[\bar{1}\bar{1}0]//\text{STO}[\bar{1}\bar{1}0]//\text{TiN}//\text{YSZ}[100]//\text{Si}[100]$ et l'angle moyen de désorientation entre cristallites vaut environ 30° .

En ce qui concerne les rugosités de surface, il convient de remarquer que pour cette dernière hétérostructure, la couche de LSMO présente de nombreuses inhomogénéités pyramidales et coniques dont l'épaisseur atteint parfois près de 300 nm (rappelons que l'épaisseur moyenne de manganite vaut environ 100 nm), en dépit de la très faible rugosité observée pour la couche de STO soius-jacente (0.4 nm) [200]. Ce phénomène est probablement propre à la croissance de LSMO selon la direction [111] et nous verrons que cette forte rugosité peut être accompagnée de la présence de régions non-ferromagnétiques.

La sélection de couches tampons adéquates permet donc de générer des couches quasi-épitaxiales de LSMO sur Si, et de choisir l'orientation principale des cristallites de LSMO. Les couches orientées selon (011) et selon (111) ont une riche texture dans le plan et les cristallites y sont fortement désorientés. L'analyse des différents ϕ scans permet de déduire que l'angle de désorientation ϕ_{des} vaut environ 8° pour la couche (011) et 30° pour la couche (111). Pour le film de type (001), une seule population de cristallites est détectée et nous considérerons que ϕ_{des} est égal à la dispersion de leur orientation dans le plan soit 4.1° comme on peut le déduire de la largeur de la rocking curve de la réflexion (103) du LSMO.

- *Couches déposées sur SrTiO₃ et YSZ*

Afin d'étudier l'influence des interfaces entre grains fortement désorientés et de réduire l'effet des autres problèmes structuraux inhérents à la croissance d'une hétérostructure de matériaux présentant un fort désaccord de maille entre eux, des couches de LCMO ont été déposées sur des substrats de STO et YSZ orientés selon [001], [011] et [111]. Toutes les couches obtenues ont une épaisseur d'environ 200 nm et sont orientées selon [011] mais les grains les constituant peuvent adopter un certain nombre d'orientations dans le plan en fonction de la forme et de la taille de la maille du substrat.

- ◊ *LCEM10S*

Cette couche est déposée sur un substrat monocristallin de STO orienté selon [011]. La croissance est de type "cube-on-cube" et la couche de LCMO est donc monocristalline avec un seul type de cristallites et présente une symétrie uniaxiale.

- ◊ *LCEM10Y*

Pour cette couche, le substrat de YSZ est orienté selon [110]. Comme $a_{\text{YSZ}}=5.14 \text{ \AA}$, la direction $[\bar{1}10]$ du LCMO ($a_{\text{LCMO}}\sqrt{2}=5.46 \text{ \AA}$, soit un désaccord de maille de 5.9 % avec a_{YSZ}) s'oriente parallèlement à la direction [001] du YSZ. De même, on a la relation $[001]_{\text{LCMO}}//[\bar{1}10]_{\text{YSZ}}$. La couche de LCMO déposée sur YSZ(110) possède donc une symétrie uniaxiale et n'est constituée que d'une famille de cristallites. Cependant, l'important désaccord de maille entre la direction $[\bar{1}10]$ de la manganite et la direction [001] du YSZ induit une certaine dispersion de l'orienta-

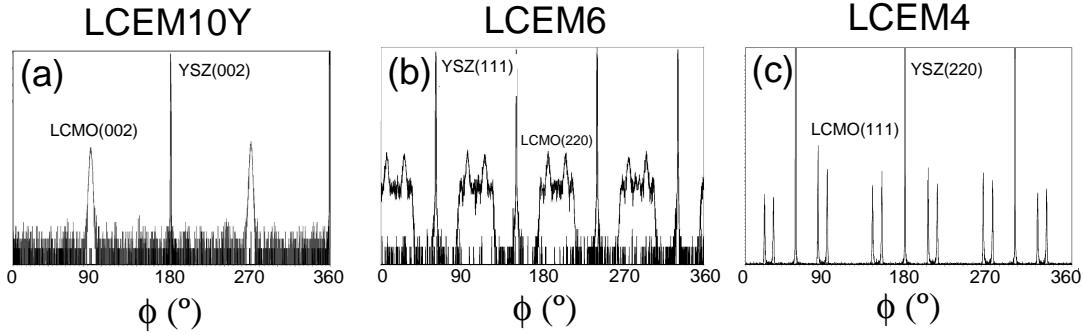


FIG. 7.4 – ϕ scans pour les couches LCEM10Y (a), LCEM6 (b) et LCEM4 (c).

tion planaire de ces cristallites comme on peut le voir sur la figure 7.4a ($\Delta\phi_{(002)} \simeq 6^\circ$). Cette couche contient donc des grains présentant une désorientation cristallographique d'au plus 6° . Le type de croissance observé pour cet échantillon est analogue à celui d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sur MgO [201, 202].

◇ *LCEM6*

Le substrat de YSZ utilisé ici est orienté selon [001]. L'analyse du ϕ scan présenté figure 7.4b révèle la présence de quatre familles de cristallites. Les réflexions associées à la couche apparaissent par paires, le centre de chaque paire correspondant à l'alignement de la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ du LCMO avec les directions [100] ou [010] du YSZ, et les familles de cristallites détectées correspondent aux relations du type $[111]_{\text{LCMO}} // [110]_{\text{YSZ}}$ [203], voir figure 7.5. L'angle de désorientation entre cristallites de deux familles différentes peut valoir 20° , 70° ou 90° .

◇ *LCEM4*

Pour cette couche, le substrat de YSZ est orienté selon [111]. Douze réflexions correspondant aux variantes du plan (220) du LCMO sont détectées sur le ϕ scan présenté figure 7.4c. Celles-ci apparaissent par paires, le centre de chaque paire correspondant à l'alignement de la direction $[001]_{\text{LCMO}}$ avec les directions $[\bar{1}10]_{\text{YSZ}}$, $[0\bar{1}1]_{\text{YSZ}}$ et $[\bar{1}01]_{\text{YSZ}}$ et les directions [001] des cristallites de LCMO font un angle d'environ $\beta=5.5^\circ$ avec $[\bar{1}10]_{\text{YSZ}}$, $[0\bar{1}1]_{\text{YSZ}}$ et $[\bar{1}01]_{\text{YSZ}}$, ce qui donne six variantes différentes et donc six familles de cristallites (voir figure 7.5). L'angle de désorientation entre cristallites peut donc valoir 11° , 60° , 70° and 50° . Si l'on considère que des désorientations de 60° , 70° et 50° sont sensiblement équivalente à des désorientations de 30° , 20° et 40° respectivement, on peut estimer l'angle de désorientation moyen entre cristallites à environ 30° pour cette couche.

Il est donc possible de fabriquer des couches de LCMO orientées selon [011] et présentant

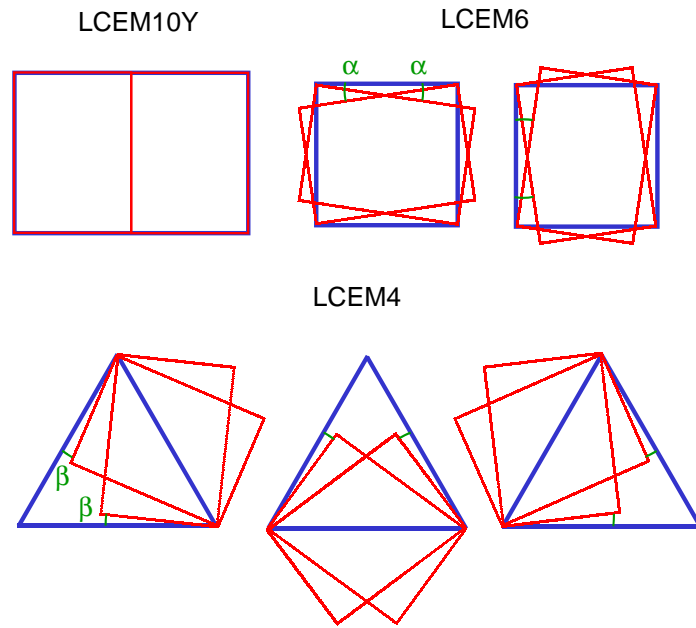


FIG. 7.5 – Représentation schématique de l'orientation des différentes populations de cristallites de LCMO pour les couches LCEM10Y, LCEM6 et LCEM4. La maille du YSZ est représentée en bleu et celle du LCMO en rouge.

plusieurs types de cristallites dans le plan sur un substrat de YSZ orienté selon $[011]$, $[001]$ ou $[111]$. L'angle de désorientation moyen entre cristallites vaut respectivement 6° , 20° ou 30° .

Propriétés magnétiques

Des cycles d'hystérésis ont été mesurés à 10 K pour les trois échantillons sur Si. La figure 7.6 présente les résultats pour les échantillons LSMO(001)/Si et LSMO(111)/Si. La forme des cycles obtenus selon l'orientation du champ magnétique appliqué (dans le plan ou normal au plan) indique que les directions de facile aimantation sont contenues dans le plan et que l'anisotropie de forme est dominante. La valeur du moment à saturation est élevée et semblable à celle du bulk dans le cas de la couche orientée selon $[001]$, alors que l'aimantation mesurée ne vaut que $3 \mu_B/\text{f.u.}$ environ pour LSMO(111)/Si, même sous un champ de 10 kOe. Cette perte de moment magnétique peut être liée à une erreur dans la détermination de l'épaisseur de la couche de manganite ou refléter la présence d'une proportion importante de régions non ferromagnétiques - vraisemblablement antiferromagnétiques - éventuellement liée à la forte rugosité de surface mesurée pour cet échantillon. La précision de la mesure ne permet pas de déterminer si la susceptibilité différentielle à fort champ est différente pour LSMO(111)/Si et pour LSMO(111)/Si

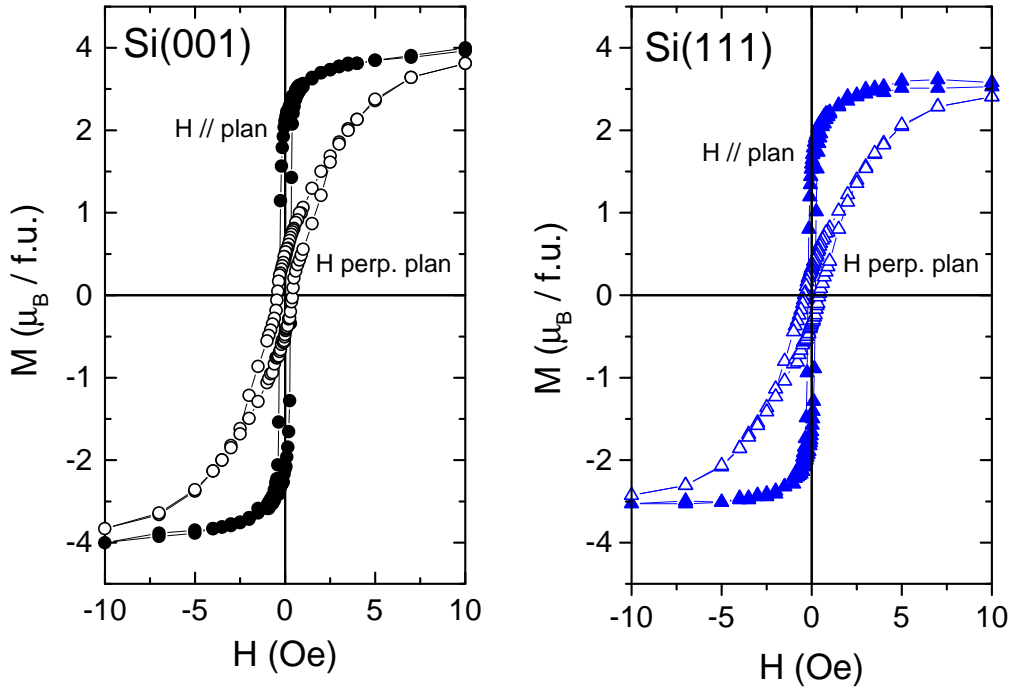


FIG. 7.6 – Cycles d’hystérésis mesurés à 10 K pour les couches LSMO(001)/Si et LSMO(111)/Si.

et il n’est donc pas possible de savoir si la faible valeur de l’aimantation mesurée pour ce dernier échantillon provient de la présence de désordre magnétique.

La figure 7.7 présente les courbes d’aimantation pour ces trois échantillons déposés sur Si. La T_C vaut environ 330 K, soit environ 40 K de moins que le bulk. Cette différence peut s’expliquer par une déviation de la composition en oxygène par rapport à la situation optimale ou par des effets liés au désordre cristallin présent dans ces couches. Le moment à saturation est proche de celui du bulk pour les échantillons LSMO(001)/Si et LSMO(011)/Si, et légèrement plus faible pour LSMO(111)/Si comme nous l’avons observé sur les cycles d’hystérésis décrits précédemment.

La courbe d’aimantation de la couche LCEM10S, également représentée figure 7.7 révèle un moment à saturation optimal et une T_C d’environ 270 K ce qui correspond à valeur du massif. Ce résultat confirme l’excellente qualité de cette couche.

Les résultats de ces mesures magnétiques permettent donc de conclure que les couches obtenues présentent des températures de Curie correctes bien que légèrement trop faibles pour les couches déposées sur silicium. Le moment magnétique à saturation vaut environ $3.6 \mu_B/f.u.$

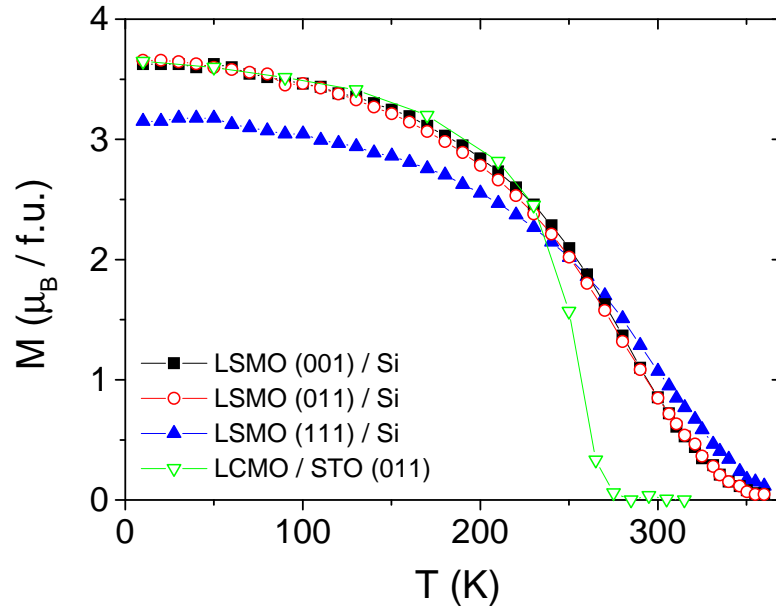


FIG. 7.7 – Courbes d’aimantation mesurée avec un champ appliqué de 1 kOe pour les échantillons LSMO(001)/Si, LSMO(011)/Si, LSMO(111)/Si et LCEM10S.

sauf pour LSMO(111)/Si. La forme des cycles d’hystérésis indique que les directions de facile aimantation sont contenues dans le plan des couches, en accord avec la forte anisotropie de forme.

Propriétés de transport

La dépendance en température des couches décrites ci-avant est présentée figure 7.8. Les couches de LCMO déposées sur STO et YSZ ont une température de transition métal-isolant (T_P) proche de celle du bulk (275 K dans le cas de LCMO) bien que celle-ci soit d’autant plus basse que ϕ_{des} augmente (250 K environ pour LCEM4). LCEM10S présente un comportement identique à celui d’un échantillon massif et l’influence des désorientations entre cristallites se ressent de façon spectaculaire sur la résistivité à basse température (ρ_0) qui augmente de deux ordres de grandeur lorsque ϕ_{des} passe de 0.1° à 45° .

Les courbes $\rho(T)$ des couches de LSMO déposées sur Si révèlent un comportement assez différent de celui du massif (voir figure 7.8), notamment du fait de la valeur des T_P obtenues (autour de 200 K alors que $T_{P\text{LSMO}} \simeq 370\text{K}$). La résistivité à basse température est très élevée (environ 1000 fois la valeur du bulk) et augmente avec ϕ_{des} .

La magnétorésistance à 10 K en fonction du champ a également été mesurée (voir figure

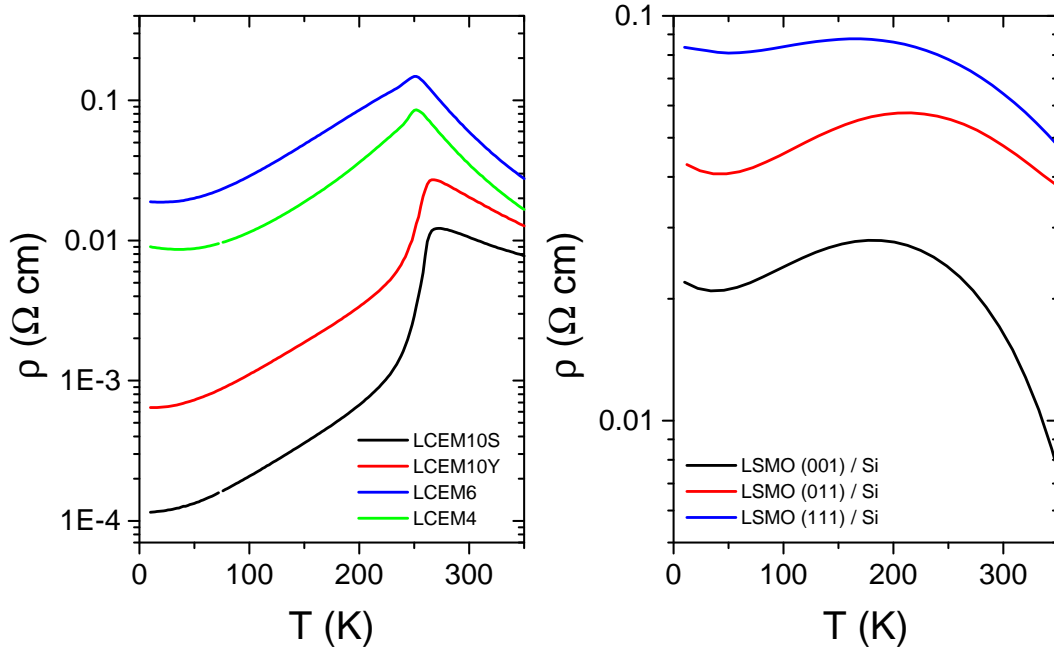


FIG. 7.8 – dépendance en température de la résistivité des couches déposées sur YSZ / STO (gauche) et Si (droite).

7.9). L'échantillon LCEM10S a une MR négligeable même sous un champ de 9 T, ce qui suggère qu'il possède un très faible désordre magnétique. Pour les couches de LCMO déposées sur YSZ, une LFMR (déterminée par la différence entre l'intersection de la dépendance linéaire de fort champ en $H=0$ et le maximum de la magnétorésistance se produisant aux environs de H_H) apparaît clairement et son amplitude semble être corrélée à ϕ_{des} . La pente de la MR à fort champ vaut environ 0.09 \% kOe^{-1} pour LCEM10Y et 0.2 \% kOe^{-1} pour LCEM6 et LCEM4, ce qui suggère qu'une forte désorientation entre cristallites s'accompagne d'une augmentation sensible du désordre de spin aux interfaces.

La dépendance en champ de la MR des couches de LSMO déposées sur Si est présentée figure 7.9. Une forte LFMR est observée pour les trois échantillons et, de même que dans le cas précédent, son amplitude est d'autant plus forte que ϕ_{des} augmente. Par contre, la HFMR est sensiblement égale pour les trois échantillons (0.35 \% kOe^{-1}).

Discussion : influence de la nature des joints de grains

L'analyse des résultats précédents suggère que la présence d'interfaces entre des cristallites fortement désorientés tend à augmenter la résistivité résiduelle. Les valeurs de ρ_0 obtenues pour

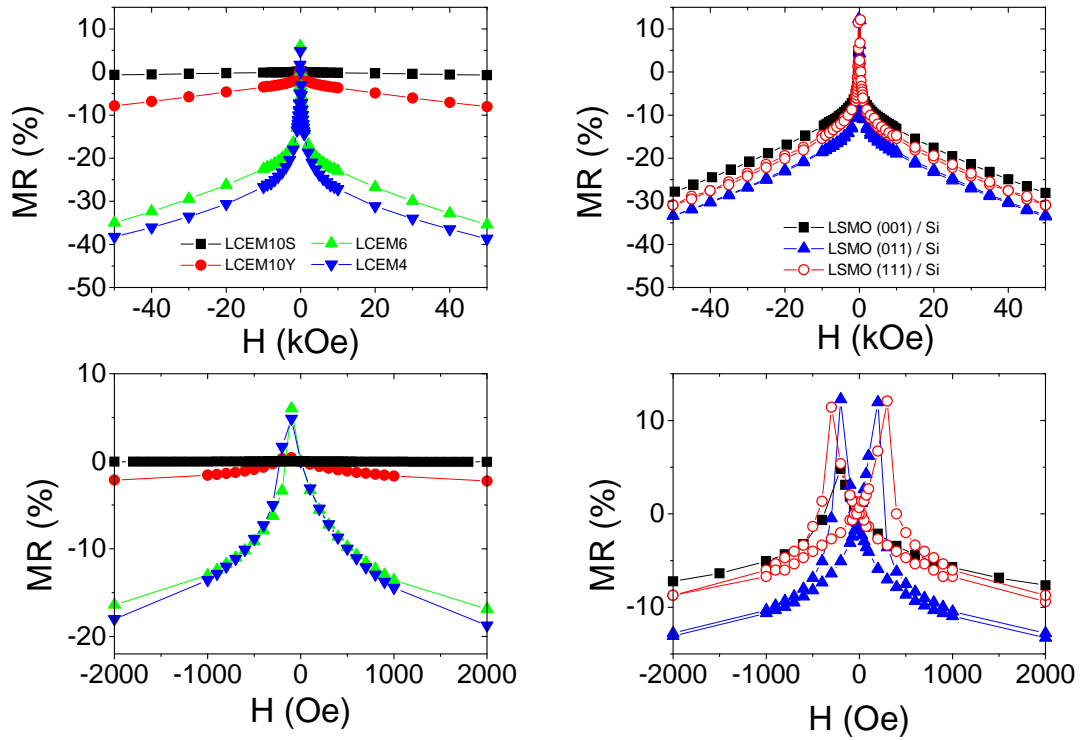


FIG. 7.9 – dépendance en champ de la magnétorésistance des couches déposées sur YSZ / STO (gauche) et Si (droite) ($T=10K$).

les couches présentant le plus grand degré de désordre sont toutefois plus basse que la résistivité résiduelle de couches épitaxiales non texturées dans le plan ($\rho_0 \simeq 1\Omega \text{ cm}$) [138]. Il semble donc clair que, d'une part les interfaces entre grains désordonnés ont une résistivité beaucoup plus grande que le massif et d'autre part que leur résistivité augmente d'autant plus que les grains qu'elles séparent présentent une désorientation cristallographique importante. Ceci peut être lié à l'augmentation de la densité de défauts structuraux, les distortions de la maille au niveau des joints de grains étant plus fortes lorsque ϕ_{des} croît. Cependant, pour une même valeur moyenne de la désorientation, LSMO(011)/Si et LCEM10Y ont des valeurs de ρ_0 différentes ce qui suggère que bien que ϕ_{des} ait une influence certaine sur la densité de défauts aux joints de grains, la résistivité de ces interfaces est également sensible à d'autres facteurs liés aux conditions de fabrication et à la qualité structurale des couche sous-jacentes. De plus, rappelons que cette couche sur Si possède un fraction de cristallites orientés selon [001] et selon [111]. Les interfaces entre des cristallites de ces populations avec ceux de la population majoritaire sont susceptibles de présenter un fort désordre structural qui peut se traduire par une augmentation

de la résistivité.

L'analyse des données relatives à la LFMR déduite des courbes de la figure 7.9 est très instructive : cette grandeur augmente de façon systématique avec ϕ_{des} pour chaque série d'échantillons, mais pour une même valeur de ϕ_{des} , LCEM10Y n'a qu'une LFMR de 4 % alors que pour LSMO(001)/Si elle vaut 22 %. Comme nous l'avons vu dans la première Partie, la LFMR reflète le transport par effet tunnel polarisé en spin à travers les joints de grains. Plus la résistivité d'une telle interface s'accroît, plus la hauteur de la barrière tunnel augmente. Ce résultat est donc en accord avec les valeurs de ρ_0 rapportées pour ces deux échantillons : comme $\rho_{0\text{LSMO}(001)/\text{Si}} > \rho_{0\text{LCEM10Y}}$, on peut penser que dans la couche déposée sur Si, les joints de grains consistent des barrières tunnel plus hautes, ce qui conduit à une LFMR plus importante. Sur la figure 7.10(a), nous avons représenté la LFMR et la HFMR en fonction de ρ_0 pour les deux séries de couches. Il apparaît qu'une LFMR substantielle n'est obtenue que si la résistivité de l'échantillon est suffisamment élevée, en accord avec le modèle expliquant l'apparition de la LFMR. Par ailleurs, nous pouvons observer que les couches déposées sur YSZ présentant une forte désorientation ϕ_{des} ont une LFMR supérieure à LSMO(111)/Si ($\phi_{\text{des}} \simeq 30^\circ$) alors que ce dernier échantillon présente une résistivité résiduelle plus élevée. Nous reviendrons sur ce point après avoir analysé les courbes HFMR(ϕ_{des}).

Un résultat frappant est que les couches déposées sur Si ont toutes une forte HFMR et que celle-ci ne dépend pas de ϕ_{des} . Pour les échantillons de l'autre série, la HFMR tend à augmenter avec ϕ_{des} . Ces données suggèrent que la désorientation entre cristallites est certainement un facteur d'augmentation du désordre de spin aux interfaces mais que si une autre source de désordre a un rôle important, comme cela semble être le cas pour les échantillons sur Si, l'effet de ϕ_{des} n'est que du second ordre. Ceci est à rapprocher de l'analyse des valeurs de ρ_0 pour lesquelles nous avons conclu qu'elles sont en partie déterminées par ϕ_{des} mais qu'un autre facteur joue un rôle important. Cette corrélation suggère donc que l'augmentation du désordre structural au niveau des joints de grains s'accompagne d'une augmentation du désordre magnétique. Cette tendance est illustrée par la figure 7.10(b) : les couches LCEM10S et LCEM10Y qui possèdent une résistivité relativement faible n'ont qu'une faible HFMR. Par contre, la MR des couches les plus résistives des deux séries présente une forte pente à fort champ.

Revenons sur l'interprétation des valeurs de LFMR obtenues pour les couches de fort ϕ_{des} . Dans le cas extrême d'une interface très résistive et présentant un fort désordre magnétique, la conservation du spin durant le transfert par effet tunnel d'un grain à l'autre n'est pas garantie car le transport peut s'effectuer via des états de défauts magnétiques au niveau desquels le spin des porteurs peut être désorienté. La magnétorésistance observée dans ce cas diminue par rapport au cas idéal car la polarisation effective des porteurs est moindre. Comme le désordre de spin semble plus important pour les couches déposées sur Si, il est possible que cet effet de dépolarisation dû à l'interaction des porteurs participant au processus tunnel avec des moments localisés fortement désorientés soit responsable des valeurs de LFMR mesurées. Le désordre de

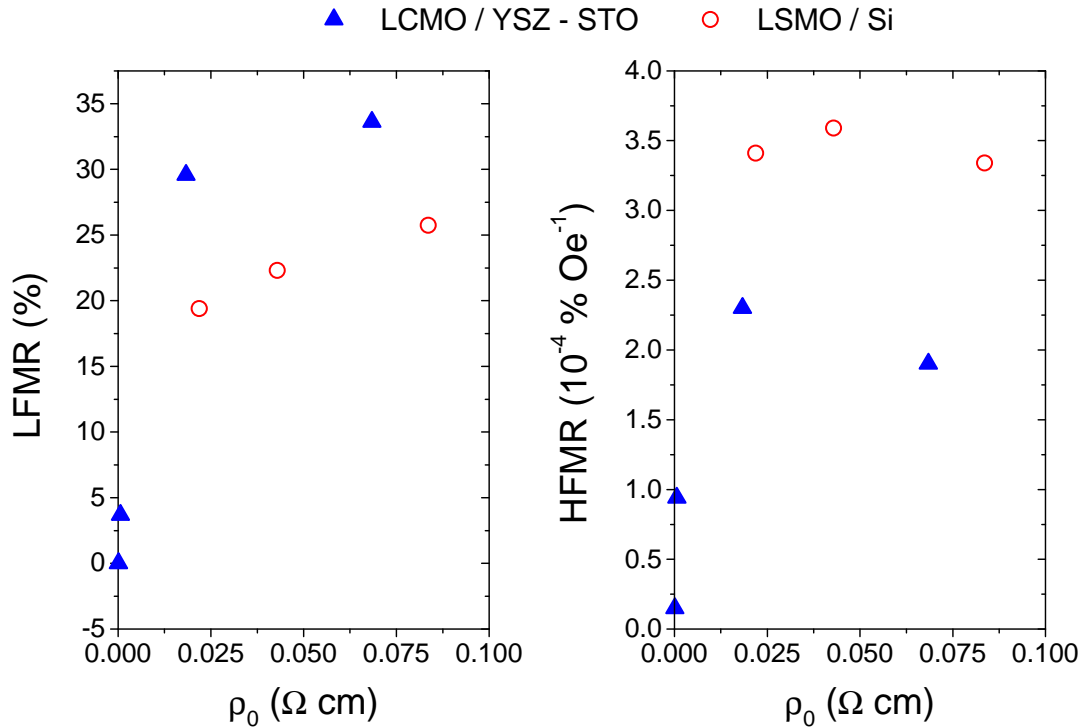


FIG. 7.10 – LFMR (gauche) et HFMR (droite) en fonction de ρ_0 pour les deux séries de couches.

spin étant plus faible pour les couches sur YSZ, pour une hauteur de barrière équivalente, la LFMR est plus forte.

La conclusion de cette analyse est donc que la résistivité de couches minces de manganite est dominée par la contribution des joints de grains. Celle-ci est reliée à plusieurs facteurs structuraux, un d'entre eux étant la désorientation moyenne entre cristallites. Ce désordre structural est accompagné d'un désordre magnétique comme le suggère la comparaison entre les données relatives à ρ_0 et la magnétorésistance à fort champ. De manière générale, la magnétorésistance à bas champ (LFMR) est d'autant plus forte que la résistivité des joints de grains augmente, ce qui peut être obtenu via l'augmentation de la désorientation cristallographique moyenne entre grains. Cependant, l'amplitude de la LFMR dépend non seulement de la hauteur de la barrière tunnel (reliée à la résistivité des interfaces) mais aussi de la polarisation effective des porteurs de charge participant au tunneling, celle-ci étant affectée par le désordre magnétique de l'interface. Afin d'obtenir des valeurs élevées de LFMR, il convient donc de maximiser la contribution tunnel dans les processus de transport et de préserver au maximum une forte polarisation des porteurs. Ainsi, un système idéal consisterait en une interface fortement résistive, non désordonnée

magnétiquement et située de telle sorte que les porteurs devraient impérativement la traverser. Les jonctions bicristallines réunissent de façon presque optimale toutes ces caractéristiques et dans la section suivante nous étudions d'autres types d'interfaces artificielles générées via le patterning par irradiation laser du substrat avant déposition et en analysons les avantages et les inconvénients par rapport à ces jonctions quasi-idéales.

7.1.2 Interfaces générées par laser

Dans les jonctions bicristallines, la manganite reproduit les défauts présents sur le substrat ce qui a pour conséquence d'augmenter fortement la résistivité dans une région nanométrique. Cette zone fortement résistive sépare deux électrodes de haute qualité structurale et joue donc le rôle de barrière tunnel. Une alternative aux jonctions bicristallines peut donc être obtenue en générant une zone fortement résistive dans une couche mince de manganite. Une façon simple d'obtenir ceci consiste à définir une zone de fort désordre structural sur un substrat monocristallin et d'y faire croître postérieurement un film de sorte que les défauts induits au niveau du substrat conduisent à une augmentation de la résistivité du matériau déposé.

Fabrication

Dans ce but, des pistes de 10 et 40 μm de large ont été définies à l'aide d'un laser pulsé KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$, fluence : 2.5 J cm^{-2}) sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 [204]. Afin de générer des interfaces de longueur suffisante, le substrat est déplacé par des pas de quelques microns de sorte que les marques laissées par chaque impact du faisceau se recouvrent et forment une ligne de 5 mm environ, parallèle à la direction [100] du STO. Une couche de LSMO de 20 nm est ensuite déposée sur ce substrat. Des images de l'échantillon sont présentées figures 7.11, 7.12 et 7.13. Leur analyse révèle la présence de craquelures à l'intérieur de la zone irradiée, orientées selon [100] et [010] et dont la formation est probablement liée aux contraintes thermiques induites par l'irradiation laser. Ces fissures définissent une structure de dalles rectangulaires de dimensions submicroniques et dont la densité est constante quelle que soit la largeur de l'interface générée. Lors du dépôt de la couche supérieure, ces fissures sont recouvertes d'un chapelet de grains de manganite, la rugosité moyenne à l'intérieur des régions irradiées valant 1.4 nm (soit environ le double de la rugosité mesurée à l'extérieur). Sur les côtés, de la matière fondue et resolidifiée s'est accumulé, le cratère formé par chaque impact ayant une hauteur d'environ 3 μm [205].

Afin d'étudier, l'influence de ces interfaces sur les propriétés de magnéto-transport de la couche de manganite, des pistes simples ainsi que des séries de cinq pistes parallèles ont été définies. Dans le paragraphe suivant, nous présentons les résultats de mesure à travers les quatre types d'interfaces (10 μm , 5 \times 10 μm , 40 μm et 5 \times 40 μm) et les comparons avec ceux de la couche à l'extérieur de ces régions. La configuration de mesure est schématisée figure 7.11.

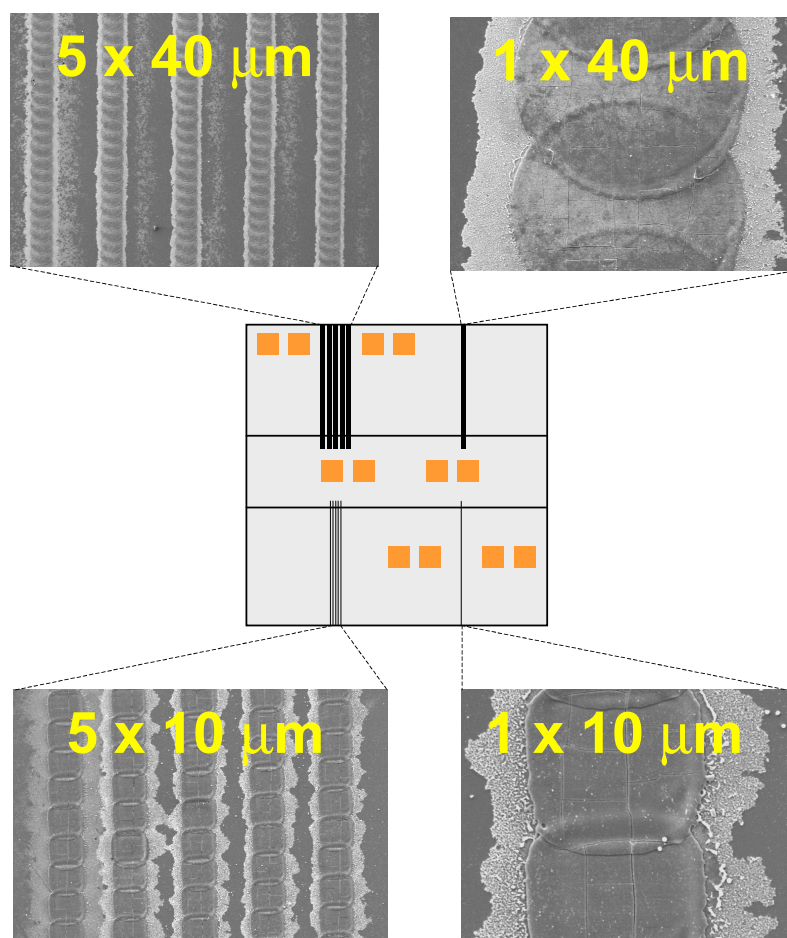


FIG. 7.11 – Images en microscopie électronique à balayage des différentes interfaces et schéma des configurations de mesures de transport.

Réponse en température et en champ

Selon la largeur et le nombre des pistes, la dépendance en température de la résistance présente des allures différentes (voir figure 7.14) : les interfaces de $10\ \mu\text{m}$ et $5 \times 10\ \mu\text{m}$ ont un comportement proche de celui du film avec une T_P de 315 K environ (330 K pour le film) alors que la mesure à travers l'interface de $40\ \mu\text{m}$ montre une résistivité largement supérieure et une forte altération des propriétés de transport, la transition métal-isolant étant beaucoup moins abrupte et se produisant à 150-160 K seulement. A basse température, le matériau est isolant. Cette tendance à l'augmentation de la résistivité est encore mieux illustrée par la courbe $\rho(T)$ de l'interface $5 \times 40\ \mu\text{m}$ qui révèle un comportement isolant dans tout l'intervalle de température accessible. Il est donc clair que les interfaces générées par laser conduisent à la formation de

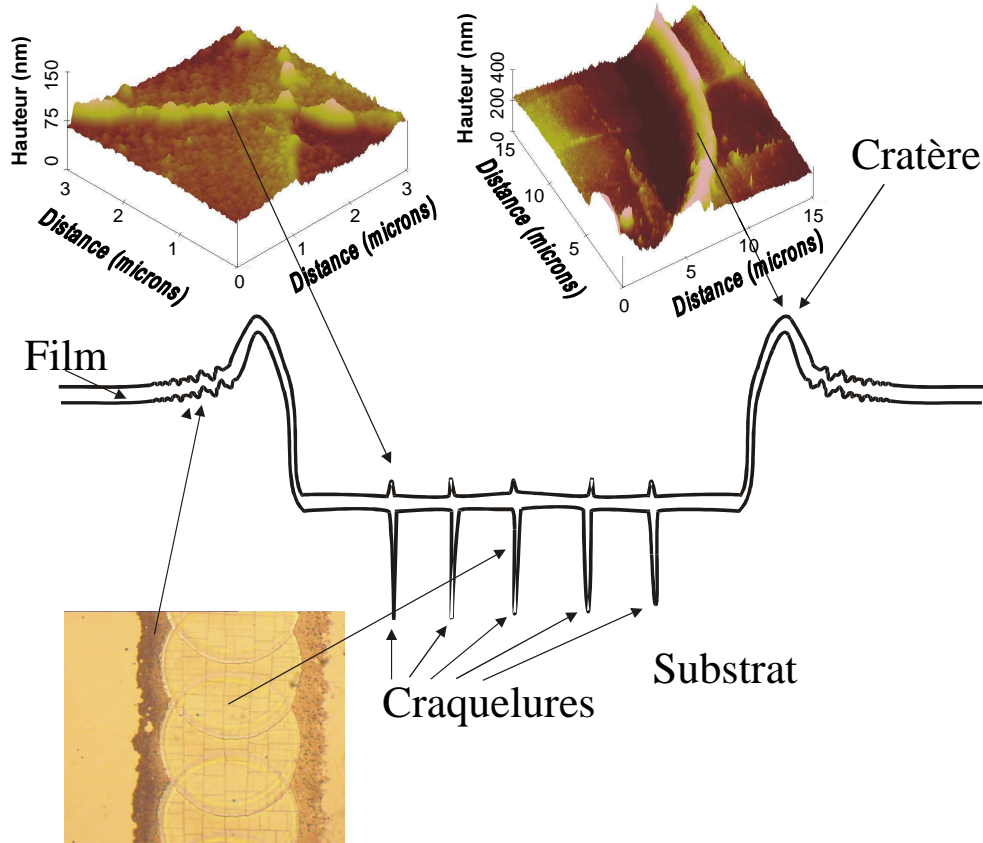


FIG. 7.12 – Représentation schématique de la morphologie d'une interface de $40 \mu\text{m}$ déduite à partir d'images de microscopie à force atomique de la couche de LSMO et de microscopie optique du substrat avant dépôt de la manganite.

défauts cristallins responsable d'une forte diminution de la conductivité [104].

La dépendance en champ de la résistance à travers ces interfaces a été mesurée à 70 K, le champ étant appliqué perpendiculairement au plan de la couche (voir figure 7.15). La magnétorésistance à fort champ est fortement affectée par la présence d'interfaces : si le film présente une MR de 12 % sous 7 teslas ($\text{HFMR} = 0.2 \% \text{ kOe}^{-1}$), ce qui reflète un degré de désordre de spin assez faible, la magnétorésistance totale ainsi que la HFMR augmente avec le nombre et la largeur des interfaces pour atteindre plus de 50 % et une pente à fort champ de $0.62 \% \text{ kOe}^{-1}$ pour la série de cinq pistes de $40 \mu\text{m}$, soit environ le double de la HFMR mesurée pour les couches constituées de grains fortement désorientés ou pour des céramiques

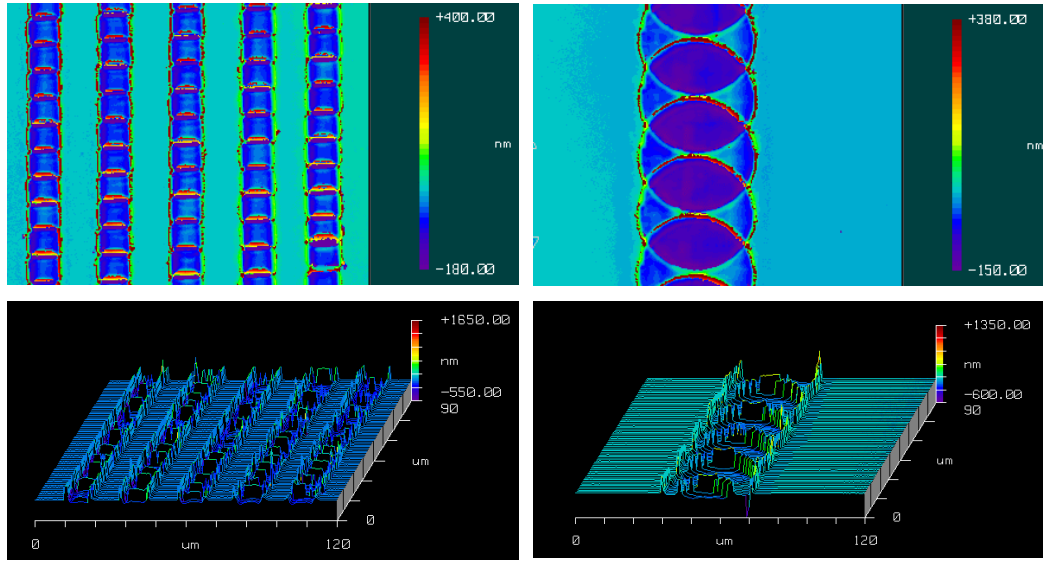


FIG. 7.13 – Images de microscopie à interférométrie optique des interfaces de $5 \times 10 \mu\text{m}$ et de $40 \mu\text{m}$.

nanométriques [102]. Ceci indique donc que dans cette interface, le désordre de spin est très important et que les interactions magnétiques y sont fortement perturbées par rapport au film.

La magnétorésistance de l'interface de $1 \times 10 \mu\text{m}$ a également été mesurée à 10 K le champ étant appliqué dans le plan de la couche et parallèlement à la série de pistes. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 7.16a. Lorsque H est parallèle à l'interface, une substantielle magnétorésistance se développe à bas champ ; en comparaison, la réponse observée pour H normal au plan de la couche est beaucoup moins abrupte et moins intense. Nous attribuons cette différence à l'anisotropie du système dont les directions de facile aimantation sont contenues dans le plan du fait de la forme de l'échantillon. La figure 7.16b permet de comparer le comportement à bas champ pour les différentes interfaces. Dans le cas des interfaces comportant une ou cinq pistes de $10 \mu\text{m}$, entre -2 et 2 kOe, la magnétorésistance ne varie significativement que lorsque H se rapproche du champ coercitif alors que dans le cas des interfaces de $40 \mu\text{m}$, une pente $\partial\text{MR}/\partial H$ importante contribue à faire varier la magnétorésistance loin du régime de retournement. Cet effet peut être attribué à une distribution de la valeur de l'aimantation au sein des interfaces de $40 \mu\text{m}$ et/ou à la structure de domaines [206].

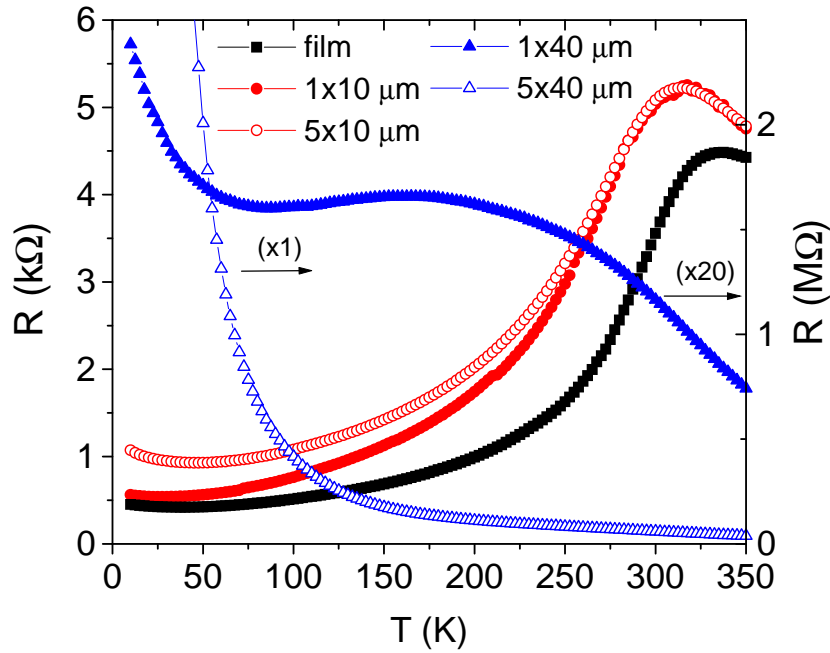


FIG. 7.14 – dépendance en température de la résistance mesurée à travers les différentes interfaces.

Propriétés magnétiques

Les mesures de transport ont donc pu établir que la résistivité de la manganite à l'intérieur des pistes est beaucoup plus grande que dans le film vierge, notamment pour les interfaces de $40\ \mu\text{m}$, et que dans ces régions le désordre de spin est considérable. Il est donc intéressant de connaître le comportement magnétique dans les interfaces et de le corréler aux résultats obtenus. Dans ce but, nous avons utilisé un sonde magnétique locale afin de déterminer les propriétés magnétiques de l'échantillon, à l'intérieur et à l'extérieur d'une piste de $40\ \mu\text{m}$. Le système expérimental de mesure d'effet Kerr décrit en 4.2.2 a été employé à cet effet.

Comme nous l'avons vu, ce système permet de focaliser le spot du laser de mesure jusqu'à un diamètre d'environ $50\ \mu\text{m}$ et de le déplacer sur la surface de la couche mince avec une précision de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$. Il est donc possible de focaliser le faisceau sur une des pistes de $40\ \mu\text{m}$ et de réaliser des cycles Kerr caractéristiques de cette région, bien qu'une faible partie du signal recueilli ne soit probablement pas significative des propriétés de l'interface du fait de la taille du spot. Nous avons donc effectué ce type de mesure, et également mesuré le comportement magnétique de la couche de manganite à grande distance de toute interface. Deux cycles d'hystérésis obtenus à $150\ \text{K}$ correspondant à la piste et au film sont présentés figure 7.17. Après

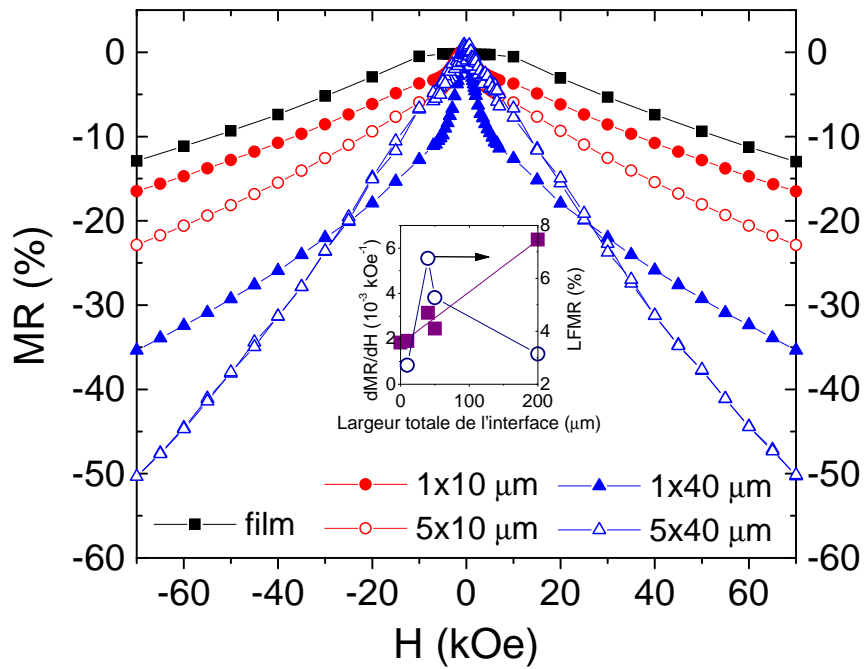


FIG. 7.15 – Réponse en champ de la magnétorésistance mesurée à travers les différentes interfaces à 70K. Encart : pente de la magnétorésistance et LFM en fonction de la largeur totale de l'interface.

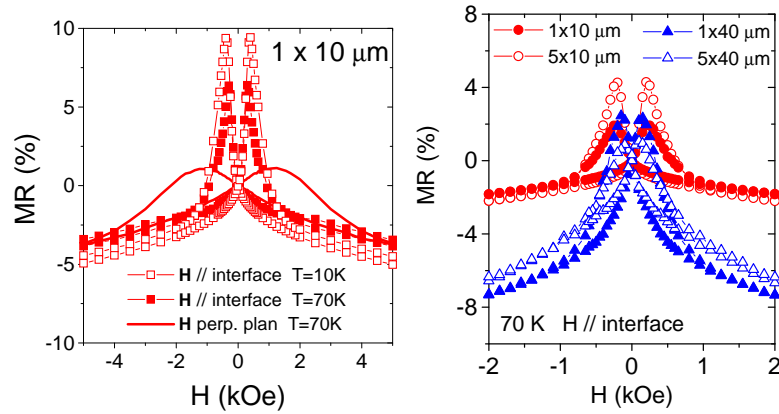


FIG. 7.16 – Magnétorésistance en fonction du champ magnétique pour l'interface $1 \times 10 \mu\text{m}$ mesurée à différentes températures (a). Dépendance en champ de la magnétorésistance des quatre interfaces à 70K (b).

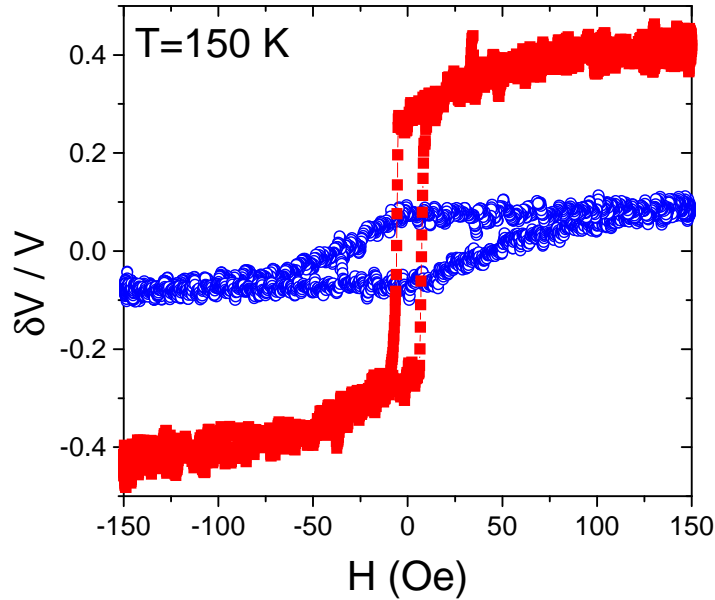


FIG. 7.17 – Cycles Kerr mesurés à 150 K, le spot étant focalisé soit sur une interface de $40 \mu\text{m}$ (bleu) ou sur le film (rouge).

normalisation du signal Kerr par la tension totale lue par les photodiodes, l'aimantation ainsi obtenue apparaît plus faible à l'intérieur de l'interface que loin de celle-ci. Le champ coercitif est également plus grand lorsque le faisceau est focalisé sur la piste. Ces deux résultats indiquent donc que les interactions ferromagnétiques sont perturbées par le désordre structural induit par l'irradiation du substrat antérieurement à la croissance de la couche de LSMO, et que ces défauts changent la structure de domaines en agissant comme des points d'ancrage des parois de Bloch. En déplaçant le spot à travers la série de cinq pistes de $40 \mu\text{m}$, il est possible de tracer le profil d'aimantation d'une telle interface. Les résultats correspondants sont présentés sur la figure 7.18. Une oscillation quasi-périodique du signal Kerr normalisé est obtenue et le courbe présente des pics prononcés qui coïncident avec la position des pistes [207].

Si des cycles d'hystérésis sont obtenus à différentes températures, il est possible de reconstruire la courbe d'aimantation du film et de la piste et notamment d'en déterminer la température de Curie (voir figure 7.19). Il apparaît que la T_C au sein de l'interface est plus basse que celle du film (environ 320 K), ce qui confirme une réduction du couplage ferromagnétique dans ces régions de fort désordre structural.

Nous avons donc démontré qu'il est possible de générer des interfaces artificielles dans une

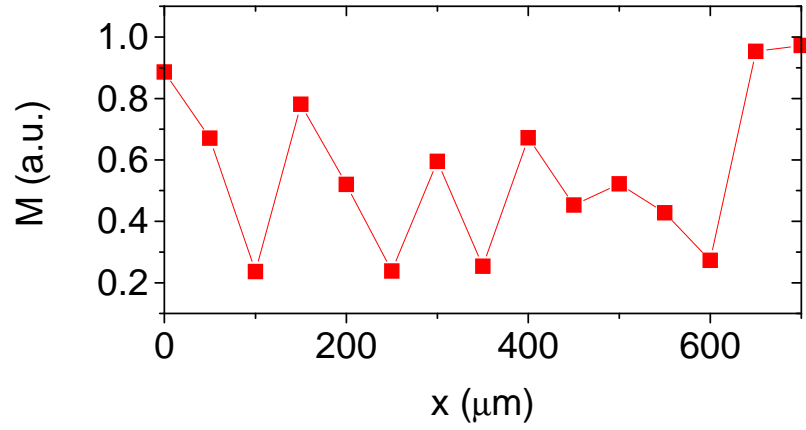


FIG. 7.18 – Aimantation relative déduite des cycles Kerr en fonction de la position du spot (x) à travers l'interface de $5 \times 40 \mu\text{m}$.

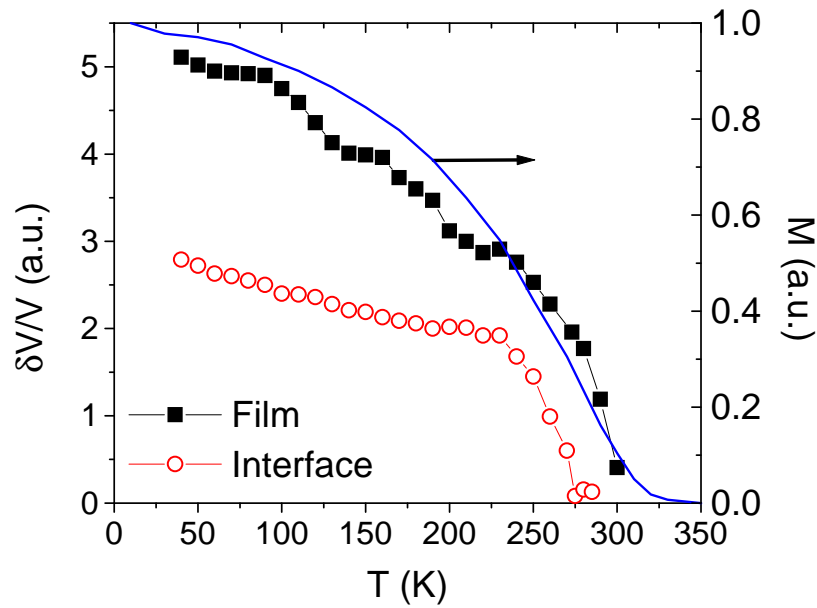


FIG. 7.19 – Aimantation relative déduite des cycles Kerr en fonction de la température, le spot étant focalisé sur une interface de $40 \mu\text{m}$ ou sur le film. L'aimantation de l'échantillon mesurée dans un susceptomètre SQUID est également présentée pour comparaison (courbe en trait plein).

couche de LSMO via la définition de pistes micrométriques par irradiation laser sur un substrat de SrTiO₃ préalablement à la croissance de la manganite. Les interfaces ainsi obtenues présentent une grande résistivité, d'autant plus forte que la largeur totale de l'interface augmente. Un important désordre magnétique accompagne ces modifications des propriétés électroniques comme nous avons pu l'observer grâce à des mesures de la magnétorésistance à 10 K et de l'aimantation par effet Kerr magnéto-optique. Lorsque la MR est mesurée à travers les interfaces de 10 μm, une LFMR de jusqu'à 13 % apparaît, imitant ainsi le comportement obtenu lors de mesures à travers des jonctions bicristallines.

7.2 Influence du couplage ferromagnétique

7.2.1 Double-échange

Intérêt de l'étude

Pour les manganites, l'effet des interfaces de type jonction bicristalline a été étudié par plusieurs groupes, notamment à l'University of Cambridge [17] et à Iéna [162]. A basse température, la magnétorésistance mesurée à travers l'interface est similaire à celle obtenue pour des jonctions tunnels, avec un basculement abrupt à bas champ d'un état faiblement résistif vers un état fortement résistif, et vice-versa. Dans cette section, nous nous proposons de comparer cette réponse aux données obtenues dans le cas d'une couche bicristalline de La_{0.62}Y_{0.05}Ca_{0.33}MnO₃ (LYCMO). Ce composé est ferromagnétique et métallique pour $T < T_C \simeq 200$ K et cette diminution de la température de Curie par rapport à LCMO est attribuée à l'effet du couplage électron-phonon qui réduit la largeur de bande W via l'augmentation de la dispersion σ^2 des distances Mn-O, la densité de porteurs de charge n étant identique dans LYCMO que dans LCMO ($n \simeq x \simeq 0.33$). Dans les deux cas, le couplage ferromagnétique est attribué au mécanisme de double-échange mais l'intensité du couplage est plus faible dans le cas de LYCMO, ce qui s'accompagne d'un renforcement de la compétition avec les effets liés au désordre qui tendent à induire une localisation des porteurs de charge. Cette différence par rapport à LCMO est susceptible d'induire des différences significatives de la réponse en magnéto-transport, tant de la couche sans interface que de la jonction bicristalline. On peut par exemple s'attendre à ce que l'augmentation du désordre magnétique au niveau de l'interface diminue la réponse à bas champ, en analogie avec les résultats obtenus en 7.1.1.

Une couche de LYCMO a donc été déposée par ablation laser sur un substrat bicristallin de STO¹. Sa qualité structurale a été examinée par diffraction de rayons X et sa rugosité de surface par AFM. Ces analyses ont révélé une croissance "cube-on-cube" et une faible rugosité (rms = 1.8 Å). Il est donc raisonnable de penser que cette couche possède une excellente qualité cristalline et un désordre structural peu significatif.

¹Cet échantillon a été élaboré par Dr. Neil D. Mathur à Cambridge.

Mesures de magnétotransport

Afin d'étudier l'effet de la substitution en Y sur les propriétés intrinsèques, nous avons mesuré les propriétés de transport de la couche de LYCMO ($\vec{j} //$ interface). Les résultats sont présentés figure 7.20.

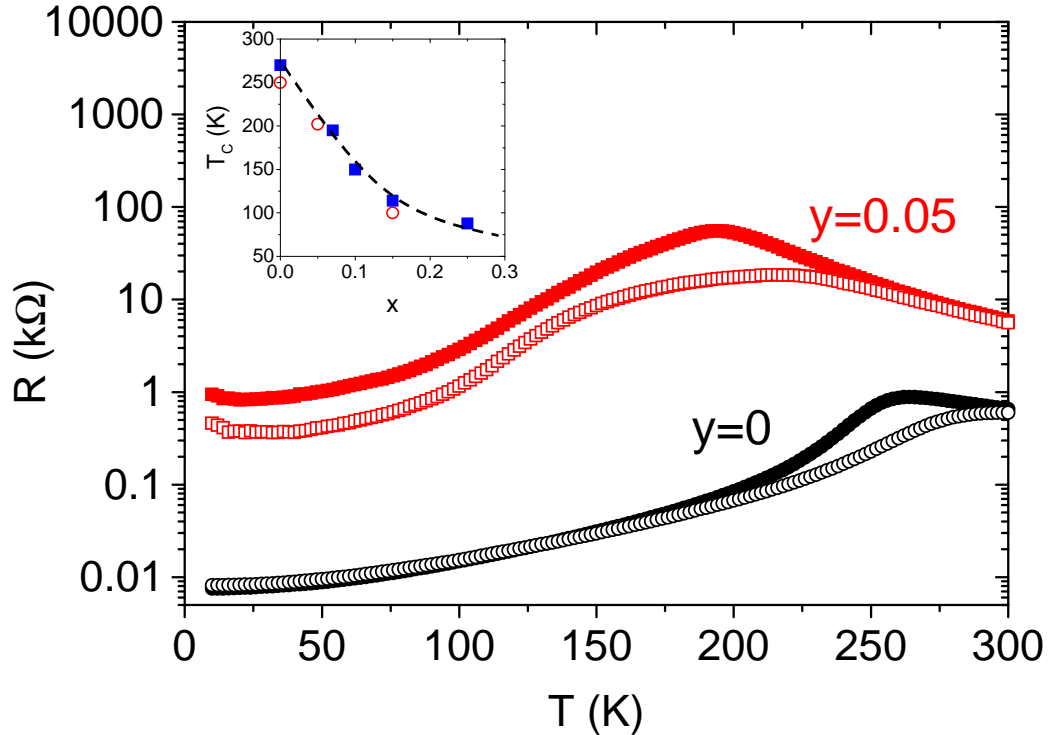


FIG. 7.20 – Dépendance en température de la résistance d'une couche de LYCMO et d'une couche de LCMO. Encart : variation de la température de Curie avec y pour des couches minces (symboles vides) et des échantillons polycristallins (symboles pleins) de $\text{La}_{0.67-y}\text{Y}_y\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

La température de transition métal-isolant vaut environ 190 K et la résistance augmente d'environ deux ordres de grandeur par rapport à la couche de LCMO. Ces deux résultats confirment que la substitution de Y a pour effet de diminuer la largeur de bande, ce qui diminue à la fois J_F et la mobilité des porteurs de charge. Sur la figure 7.20 (encart) on peut voir que T_C diminue fortement avec la concentration en Y, et de façon analogue pour des couches minces que pour des poudres céramiques. Ceci reflète l'effet croissant du désordre de type σ^2 qui augmente avec y [36].

Dans cette même configuration de mesure ($\vec{j} //$ interface), nous avons mesuré la magnétorésistance de la couche de LYCMO et l'avons comparée avec celles d'une couche

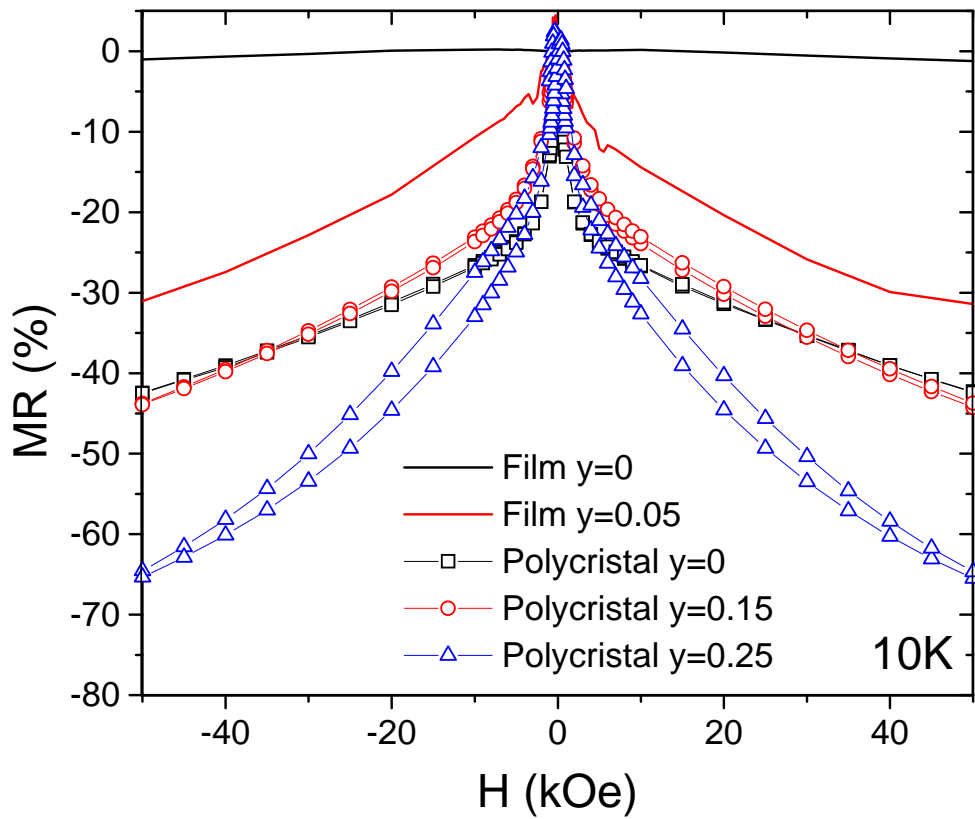


FIG. 7.21 – Magnétorésistance à 10 K en fonction du champ magnétique pour deux couches minces et trois échantillons polycristallins de $a_{0.67-y}Y_yCa_{0.33}MnO_3$.

épitaxiale de LCMO et de poudres céramiques de $La_{0.67-y}Y_yCa_{0.33}MnO_3$, voir figure 7.21. Si l'on considère que la qualité structurale des couches de LCMO et de LYCMO est similaire, et que celles de poudres céramiques est également semblable quelle que soit la valeur de y , l'analyse de ces données peut se résumer en trois points :

- La comparaison avec les données obtenues pour la couche et la céramique de LCMO montrent une forte LFMR et une forte HFMR pour l'échantillon polycristallin, alors que la dépendance en champ de la magnétorésistance de la couche est très faible. Ceci indique donc que le désordre structural présent au niveau des joints de grains dans la poudre céramique induisent une forte résistivité des interfaces et un fort désordre magnétique (voir Partie I 1.4.1).
- L'analyse des courbes $MR(H)$ pour les différents échantillons polycristallins révèle que, lorsque y augmente, la LFMR décroît et la HFMR augmente. Ceci peut être attribué à l'apparition d'un plus fort désordre de spin aux interfaces, responsable de la forte pente

observée à fort champ et de la diminution de la LFMR, via une perte de la polarisation effective des porteurs de charge participant aux processus de transport par effet tunnel polarisé en spin au niveau des joints de grains.

- La comparaison entre la MR des deux couches minces (LCMO et LYCMO) montre qu’une forte HFMR se développe dans le cas $y=0.05$. Comme ces deux couches présentent une bonne qualité structurale, cette HFMR doit être assignée à la présence de désordre intrinsèque, c’est-à-dire, non lié au désordre cristallin. Ceci suggère donc qu’en présence d’ions Y, certaines régions de la couche ne présentent pas un ordre ferromagnétique mais contiennent des moments magnétiques partiellement désorientés sous l’effet de la compétition entre plusieurs interactions de nature différente (AF et F).

La comparaison entre ces courbes $MR(H)$ suggère que deux types de désordres structuraux différents (extrinsèque : lié à la présence de joints de grains ; intrinsèque : associé à la dispersion des distance Mn-O) peuvent exister dans les manganites, les deux résultant en une augmentation du désordre magnétique, ce qui se manifeste notamment par une forte MR à fort champ.

Pour la couche bicristalline de LYCMO, l’effet de la présence de l’interface artificielle sur le trajet des porteurs de charge lors de mesures $R(T)$ est visible sur la figure 7.22a. Lorsque le courant traverse la jonction, la résistance augmente de deux ordres de grandeur à basse température, ce qui confirme qu’une zone fortement résistive est effectivement créée dans la couche de manganite.

La magnétorésistance à bas champ dans les configurations \vec{j} parallèle et perpendiculaire à l’interface est présentée figure 7.22b. En premier lieu, nous remarquons que pour la mesure à travers la jonction, la LFMR est beaucoup plus faible et moins abrupte que dans le cas de LCMO. Cette différence est probablement liée en partie à l’absence de patterning pour ces mesures de l’échantillon de LYCMO mais la faible augmentation de LFMR par rapport aux mesures parallèlement à l’interface suggère que dans LYCMO, les processus de transport par effet tunnel polarisé en spin à travers la jonction ne s’effectuent pas dans des conditions optimales, même à basse température. En particulier, ces résultats suggèrent qu’un désordre magnétique important est présent au niveau de l’interface comme en témoigne la forte pente $\partial MR/\partial H$ encore visible à $H < 10$ kOe.

Ces résultats préliminaires semblent donc indiquer que le rôle de l’yttrium est d’induire un fort désordre de spin de nature intrinsèque qui pourrait provenir de la présence de plusieurs phases aux propriétés magnéto-électroniques différentes. Dans le composé LYCMO, l’interface bicristalline induit une forte augmentation de la résistance à basse température mais les mesures de magnétorésistance suggère que le désordre intrinsèque perturbe les propriétés des porteurs au niveau de la jonction de sorte que la forte LFMR observée pour des jonctions bicristallines de LCMO est absente. L’extrême sensibilité du double-échange aux modifications structurales est donc mise en valeur par ces mesures, bien que des données quantitatives directement comparables aux mesures sur LCMO ne sont pas disponibles pour le moment.

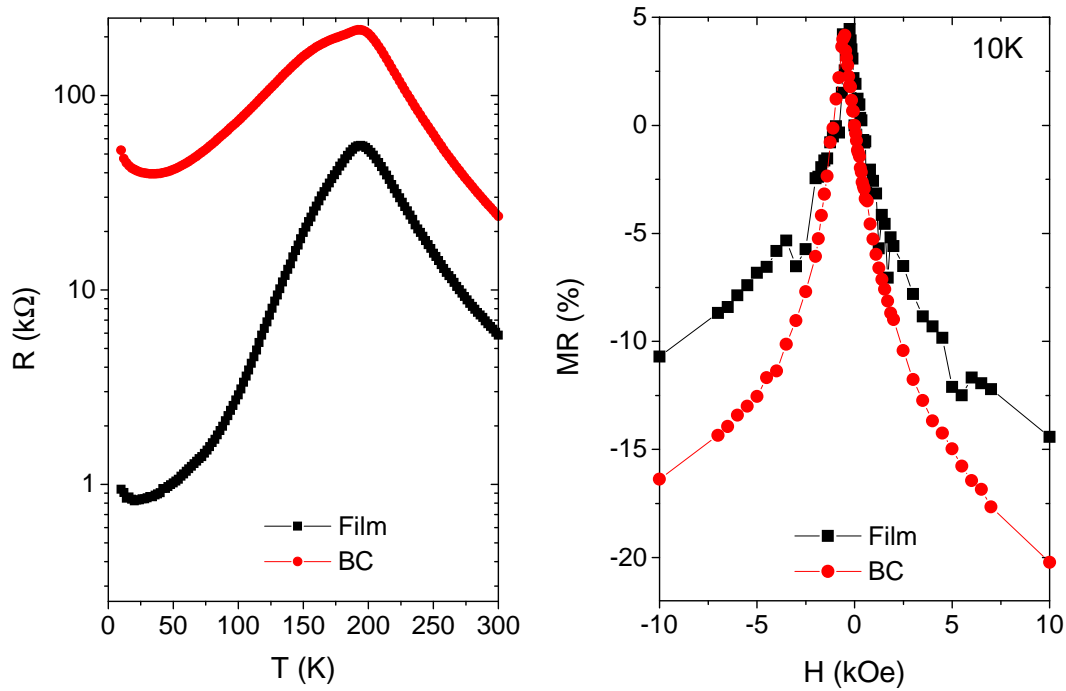


FIG. 7.22 – Dépendance en température de la résistance (a) et magnétorésistance en fonction du champ magnétique (b) pour une couche de LYCMO lorsque \vec{j} est parallèle ou perpendiculaire interface.

7.2.2 Magnétisme itinérant : cas de SrRuO_3

Dans le cas de LCMO et LSMO, si la valeur du couplage permet aux porteurs de charge de conserver une forte polarisation à basse température, la présence d'un fort désordre structural perturbe suffisamment les interactions magnétiques pour que la région désordonnée devienne isolante et puisse ainsi jouer le rôle de barrière tunnel entre deux électrodes ferromagnétiques et métalliques. Cet effet est à rapprocher de l'observation d'une forte dépendance en température de l'aimantation de surface d'une couche de LSMO [96] et de la magnétorésistance tunnel observée dans des jonctions du type LSMO / STO / LSMO [16]. Dans les matériaux ferromagnétiques pour lesquels l'interaction dominante est le super-échange (comme $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$), l'aimantation des régions désordonnées est beaucoup moins affectée et la dépendance en température de la MR qui apparaît au niveau des joints de grains est similaire à celle de l'aimantation [208]. Dans ces composés le ferromagnétisme semble donc plus robuste.

Le ruthanate de strontium SrRuO_3 (SRO) est une pérovskite ferromagnétique [209, 210, 211] (ferromagnétisme itinérant) pour laquelle l'effet des interfaces artificielles n'a pas encore été

étudié. La température de Curie de ce composé vaut environ 160 K sous sa forme bulk. Nous avons préparé un échantillon polycristallin de SRO afin de vérifier ses propriétés magnétiques et de mesurer la magnétorésistance intergranulaire. Les résultats de ces mesures sont présentés figure 7.23. La T_C obtenue vaut 163 K et coïncide avec le changement de pente observé sur les courbes de résistance en fonction de la température. La magnétorésistance présente un pic aux environs de T_C et augmente fortement à basse température, ce qui peut être attribué à une contribution extrinsèque (liée par exemple au désordre magnétique au niveau des joints de grains) en analogie avec la magnétorésistance à fort champ dans les manganites.

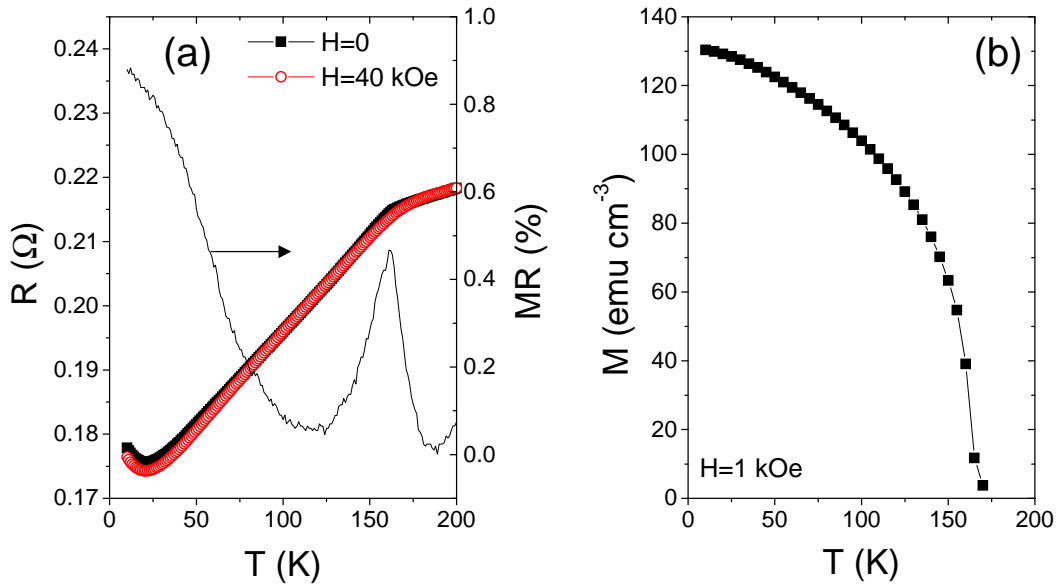


FIG. 7.23 – dépendance en température de la résistance et de la magnétorésistance d'un échantillon polycristallin de $SrRuO_3$ (a). Courbe d'aimantation de cet échantillon (b).

Afin d'étudier l'effet d'interfaces artificielles sur les propriétés de magnéto-transport de $SrRuO_3$, nous nous sommes proposé de déposer une couche mince de SRO sur un substrat bicristallin de STO (angle : 23°) et sur un substrat de STO comportant une interface artificielle générée par laser (de largeur $25 \mu m$), analogue à celles décrite en 7.1.2, de mesurer la magnétorésistance à travers ces deux interfaces, puis de comparer les résultats aux données obtenues dans le cas de LSMO dans l'objectif de mieux comprendre le rôle de la nature de l'interaction F sur les phénomènes de transport se développant aux interfaces entre deux régions ferromagnétiques et métalliques.

Pour les couches de SRO, les courbes de résistivité de la couche (loin de toute interface), à travers la jonction bicristalline et à travers l'interface générée par laser sont présentées figure

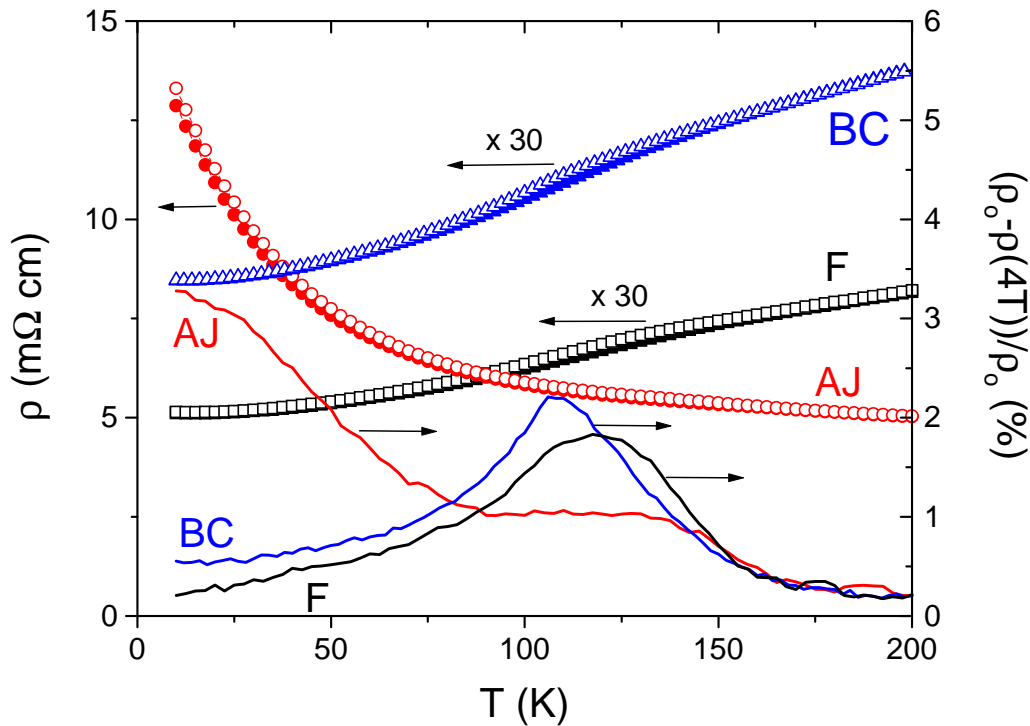


FIG. 7.24 – Dépendance en température de la résistivité de l'interface générée par laser (AJ), de la jonction bicristalline (BC) et du film de SrRuO₃ (symboles vides : H=0 ; symboles pleins : H=40 kOe) et de la magnéto-résistance correspondante.

7.24. Le film possède un comportement métallique dans tout l'intervalle de température exploré (5 - 200 K), avec un léger changement de pente à environ 125 K, qui signale la température de Curie (voir inset figure 7.26). La résistivité à 300 K vaut 346 $\mu\Omega$ cm, ce qui est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. La dépendance en température de l'interface générée par laser est très différente : le comportement est isolant pour tout l'intervalle de température et la résistivité à 10 K est environ 30 fois plus importante que celle du film. Ceci suggère que la présence d'une piste générée par laser sur le STO a induit une zone fortement résistive dans la couche de SRO, probablement associée à une grande densité de défauts structuraux. La courbe $\rho(T)$ mesurée à travers l'interface bicristalline est tout-à-fait semblable à celle du film, bien que la résistivité soit légèrement plus élevée quelle que soit la température.

Sur la figure 7.24 sont également représentées les courbes $\rho(T)$ pour le film et les deux interfaces artificielles sous un champ de 40 kOe. La dépendance en température des magnéto-résistances correspondantes est instructive : à travers le film, la MR présente un pic

à $T \approx T_C$ et vaut 0.5 % à 10 K ; à travers la jonction bicristalline, la MR a une allure similaire avec un maximum proche de T_C et une faible amplitude à basse température. La dépendance de la MR mesurée à travers l'interface générée par laser contraste fortement avec ces résultats : un léger maximum est visible proche de T_C , mais au lieu de diminuer avec la température à $T < T_C$, la MR augmente pour atteindre environ 3.5 % à 10 K.

La dépendance en champ de la MR du film, de la jonction bicristalline et de l'interface générée par laser est présentée figure 7.25. Pour toutes ces courbes, la dépendance en champ est quasi-linéaire : même à travers l'interface générée par laser, aucune trace d'une forte variation à bas champ n'est détectée, en contraste avec les mesures équivalentes obtenues pour des jonctions dans des couches de LCMO ou LSMO. Cependant, le désordre magnétique introduit par la présence de cette interface est beaucoup plus important que dans le film comme en témoigne la valeur élevée de la MR mesurée à 10 K (5.2 % sous 7 teslas). La dépendance de la MR de la jonction bicristalline est similaire à celle du film, ce qui confirme que ce type d'interface n'induit pas une augmentation du désordre de spin dans des couches de SRO.

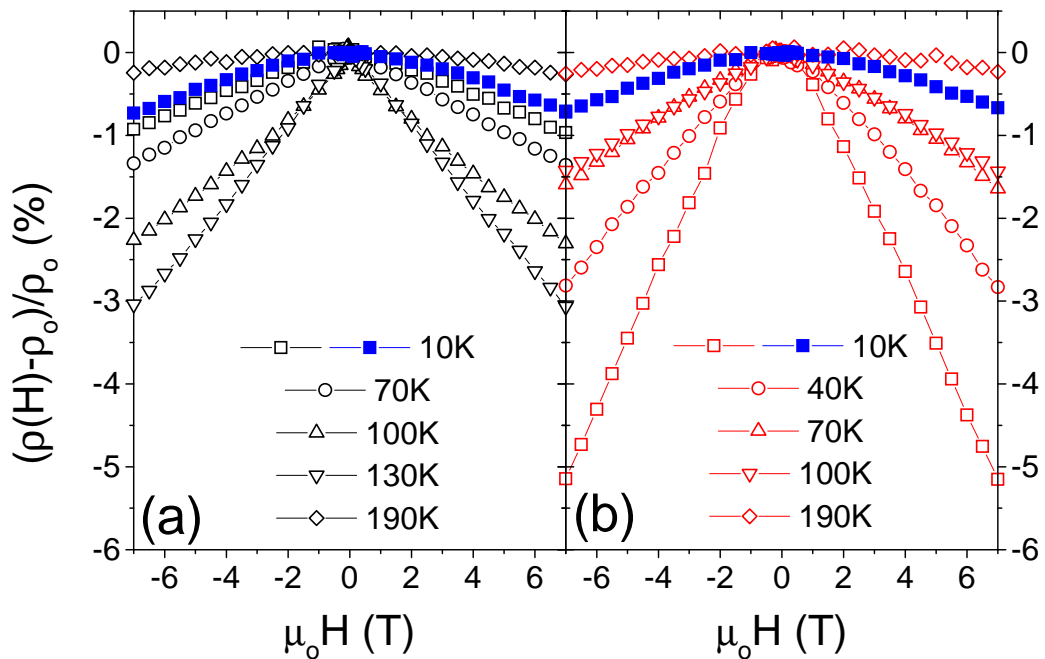


FIG. 7.25 – Réponse en champ de la magnétorésistance mesurée parallèlement aux interfaces artificielles (a) (bicristal : bleu ; interface générée par laser : noir) et à travers celles-ci (b) (bicristal : bleu ; interface générée par laser : rouge).

La figure 7.26 permet de comparer les courbes $MR(H)$ pour un film de SRO et de LSMO

présentant le même type d'interfaces. Il est clair qu'à 10K, la MR à travers l'interface générée par laser dans le film de LSMO présente une forte décroissance à bas champ (LFMR) attribuée au transfert par effet tunnel polarisé en spin des porteurs de charges à travers des régions de forte résistivité. Cette décroissance est absente dans la courbe correspondant à la couche de SRO. De plus, la pente $\partial MR/\partial H$ est beaucoup plus grande dans le cas de LSMO ($0.32\% \text{ kOe}^{-1}$) que pour SRO ($0.07\% \text{ kOe}^{-1}$); à $H = 7$ teslas, $MR(\text{LSMO}) \approx 6 \times MR(\text{SRO})$.

Les différences observées entre le comportement de LSMO et de SRO peuvent être résumées par les quatre points suivants : (1.) absence d'une LFMR à travers les interfaces dans des couches de SRO ; (2.) une jonction bicristalline n'affecte de façon significative ni la résistivité ni la MR d'une couche SRO alors que pour une couche de LSMO, des changements importants sont observés ; (3.) des interfaces générées par laser induisent une HFMR substantielle, tant dans des couches de SRO comme de LSMO : (4.) la pente $\partial MR/\partial H$ à travers des interfaces générées par laser est beaucoup plus grande dans le cas de LSMO que pour SRO.

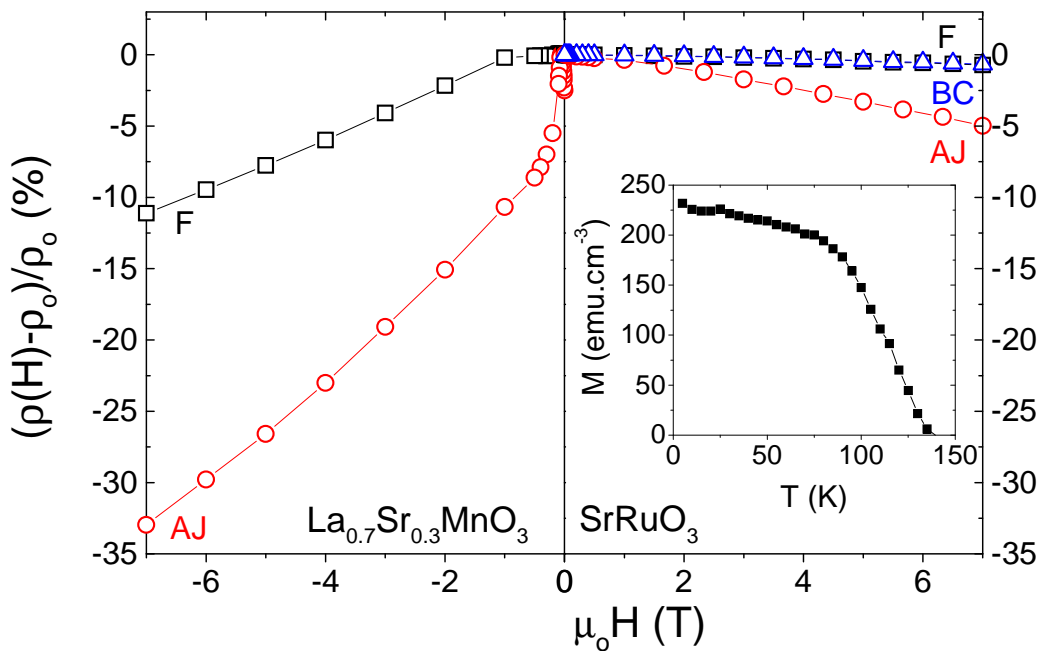


FIG. 7.26 – Comparaison entre la magnétorésistance (à 10K) mesurée à travers des interfaces artificielles générées dans des couches minces de LSMO (gauche) et de SRO (droite). Encart : courbe d'aimantation du film de SRO ($H=1$ kOe).

Nous allons à présent discuter l'origine de chacune de ces différences :

1. L'absence d'une magnétorésistance de bas champ à travers les interfaces bicristallines ou

générées par laser dans des couches de SRO suggère que ces interfaces ne produisent pas un découplage magnétique entre les deux parties du film qu'elles séparent, c'est-à-dire que le couplage ferromagnétique s'étend de part et d'autre de la jonction à travers celle-ci. Ce couplage semble donc beaucoup plus robuste que le double-échange dans le sens où il est peu affecté par les modifications structurales.

2. Le fait que la résistivité de la jonction bicristalline soit quasiment égale à celle du film dans le cas de SRO implique qu'un faible désordre structural ne modifie pas significativement les propriétés électroniques du matériau. La similarité entre les valeurs de MR pour la jonction bicristalline et le film suggère par ailleurs que ces modifications structurales n'induisent pas de désordre de spin. Ces deux caractéristiques sont à l'opposé de ce qui est observé dans le cas de couches de LSMO. A partir des points 1. et 2., nous pouvons donc conclure que des interfaces fortement résistives pouvant jouer le rôle de barrières tunnel sont formées au niveau des jonctions bicristallines dans le cas de LSMO mais pas dans celui de SRO.
3. La largeur de la région structuralement perturbée dans le cas des jonctions générées par laser est suffisamment importante pour induire une HFMR substantielle dans des couches de LSMO comme de SRO. Ceci suggère donc qu'un fort désordre structural induit un certain désordre de spin dans chacun des deux matériaux.
4. Afin d'expliquer la différence de HFMR observée entre SRO et LSMO, nous pouvons écrire que la pente $\partial MR/\partial H \approx F(P)\chi$ où χ est la susceptibilité magnétique de l'interface et $F(P)$ une fonction de la polarisation P des porteurs de charge. Considérons tout d'abord la polarisation des deux matériaux étudiés. Pour SRO, le rapport entre l'aimantation à saturation et le moment magnétique attendu pour une configuration $4d^4$ de bas spin ($S=1$) conduit à une valeur de P_{SRO} de 50 % environ. Cette valeur est donc largement plus faible que celle qu'on calcule pour LSMO ($P_{LSMO} \approx 100\%$). Passons à présent à la nature de l'interface selon le matériau : dans le cas de LSMO, il a été montré par de nombreuses études que les modifications structurales induisent une forte frustration magnétique due à la compétition entre le double-échange F et le super-échange AF . Ce désordre magnétique peut mener à la formation d'interfaces isolantes lorsque le désordre structural et magnétique provoque une localisation des porteurs de charge. Dans le cas de SRO, la comparaison des propriétés de ce composé avec $CaRuO_3$ est intéressante : les différences structurales entre $SrRuO_3$ et $CaRuO_3$ sont minimes mais, alors que SRO est ferromagnétique, $CaRuO_3$ est paramagnétique [211]. Ceci suggère que de légères modifications de l'hybridation entre les orbitales $4d$ des ions Ru et $2p$ des ions O peuvent supprimer le ferromagnétisme itinérant. Notons que si $CaRuO_3$ n'est pas ferromagnétique, il est cependant métallique. Nous pouvons donc conclure que les modifications structurales induites par l'interface générée par laser induisent une modification des distances et angles interatomiques du SRO, ce qui résulte en un certain désordre magnétique, mais les changements de résistivité qui accompagnent le désordre cristallographique sont trop faibles pour permettre l'observation d'une

magnétorésistance tunnel.

Dans ce chapitre, nous avons présenté trois façons différentes d'obtenir des interfaces planaires dans des couches de manganite. La première consiste à générer des populations de cristallites désorientés entre eux via la croissance sur un substrat correctement choisi (paramètre de maille, orientation). La seconde technique permet de générer des interfaces nanométriques et bien définies en déposant la manganite sur un substrat bicristallin. La troisième dérive de la précédente et consiste à faire croître une couche de LSMO sur un substrat dont une région de quelques microns de large a été préalablement irradiée par un faisceau laser. Les échantillons ont été caractérisés en diffraction de rayons X et par diverses techniques d'imagerie, et leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport ont été mesurées. De manière générale, un fort désordre structural se traduit par une augmentation de la résistivité, l'apparition d'une magnétorésistance à bas champ (liée au transfert par effet tunnel polarisé en spin des porteurs à travers des régions fortement résistives vraisemblablement localisées aux interfaces) et le développement d'une forte magnétorésistance de fort champ reflétant le désordre magnétique apparaissant comme conséquence des distortions cristallines. Une corrélation semi-quantitative entre les propriétés structurales et les valeurs de ρ_0 , LFMR et HFMR a été déduite dans le cas de couches constituées de cristallites désorientés et pour les interfaces générées par patterning laser.

La magnétorésistance à travers des interfaces artificielles a été mesurée pour plusieurs composés présentant des interactions ferromagnétiques différentes : LSMO et LCMO (double-échange fort, $T_C \simeq 370\text{K}$ et 270K), $\text{La}_{0.62}\text{Y}_{0.05}\text{Ca}_{x.0.33}\text{MnO}_3$ (double-échange faible, $T_C \simeq 200\text{K}$) et SrRuO_3 (ferromagnétique itinérant, $T_C \simeq 160\text{K}$). La comparaison entre les résultats obtenus pour LSMO et SRO indique que le double-échange est beaucoup plus sensible au désordre structural que l'interaction présente dans SRO, et que dans ce dernier composé, si un fort désordre structural induit une certaine augmentation de la résistivité et de la HFMR, aucune forte pente n'est détectée à bas champ. Enfin, l'analyse des mesures de MR à travers des interfaces bicristallines pour LCMO et LYCMO suggère que la polarisation effective des porteurs participant aux processus tunnel au niveau de l'interface peut être réduite par la présence de désordre magnétique intrinsèque auquel cas la LFMR mesurée est plus faible.

En résumé, les conditions d'obtention d'une forte LFMR dans des couches minces de manganites sont idéalement une interface fortement résistive présentant un faible désordre magnétique encadrée par deux régions fortement magnétiques de sorte que la polarisation des porteurs de charge soit maximale.

Chapitre 8

Magnétorésistance anisotrope

Comme nous l'avons vu dans la Partie I, dans les matériaux magnétiques "classiques", l'anisotropie de la magnétorésistance provient de l'interaction entre les porteurs de charge et les moments magnétiques orientés par le champ magnétique. Dans les manganites, un certain nombre de complications par rapport à cette situation ont empêché jusqu'à présent qu'un modèle théorique puisse être développé et expliquer quantitativement la dépendance en température de l'AMR. Notamment, le passage d'une conduction métallique à un régime thermiquement activé aux alentours de T_C dans les manganites orthorhombiques ne permet pas d'utiliser un modèle de bandes et impose de prendre en compte d'éventuels effets quantiques gouvernés par le désordre magnétique et l'interaction spin-orbite. Récemment deux modèles ont été proposés pour décrire la dépendance en température de l'effet Hall extraordinaire (AHE). L'analogie de cette dépendance avec celle de l'AMR (toutes deux présentent un maximum vers T_C) suggère que les mêmes mécanismes peuvent être responsables de ces deux effets de magnéto-transport dans les manganites.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de mesure d'AMR pour plusieurs couches de LCMO et LSMO présentant diverses qualités structurales et étudions la forme de la dépendance angulaire de la résistance en fonction du champ magnétique et de la température. A bas champ, l'AMR intègre un terme clairement relié au type d'anisotropie magnétocristalline (uniaxiale, biaxiale) et à fort champ des courbes du type $\sin^2\Theta$ représentatives de la contribution intrinsèque sont obtenues. L'amplitude de cette contribution présente une dépendance en température différente selon la texture cristalline, ce qui indique que les zones fortement désordonnées (joints de grains) ne donnent pas lieu à la même AMR que les régions intergranulaires. Les données suggèrent également que la direction de la densité de courant a une importance et nous avons étudié la dépendance en température de l'AMR pour \vec{j} selon $[001]$ et selon $[1\bar{1}0]$. La comparaison de ces données avec les courbes d'AHE en fonction de T nous a permis de dégager plusieurs similitudes attribuées au rôle que joue le couplage spin-orbite pour ces deux phénomènes.

8.1 Etude de couches épitaxiales

Nous avons mesuré la magnétorésistance anisotrope de couches minces de manganites présentant diverses textures dans le plan afin de corrélérer la variation angulaire de la magnétorésistance à l'anisotropie magnétocristalline pour diverses valeurs du champ appliqué et de la température, et d'étudier la dépendance en température de l'amplitude de cette oscillation selon la structure des couches et l'orientation de la densité de courant.

De manière générale, les mesures de résistivité en fonction de l'angle Θ formé par le vecteur densité de courant \vec{j} et le champ magnétique \vec{H} appliqué dans le plan ont été réalisées à température constante grâce à une option spécifique du système de mesure PPMS, voir page 74. Durant la mesure, l'orientation de la densité de courant est fixe par rapport aux axes cristallographiques et le champ est orienté selon un angle Θ variant entre 0 et 360°. Les mesures en fonction du champ ont été effectuées en commençant par la valeur de H la plus élevée.

Comme nous l'avons vu dans la première Partie, la dépendance angulaire de l'AMR comporte deux termes, un (f) étant lié à la variation de la valeur de l'aimantation (due à l'anisotropie magnétocristalline) et l'autre (A) reflétant la dépendance intrinsèque en $\sin^2(\Theta)$:

$$\rho(\vec{M}, \vec{j}) = f(\vec{M}(\vec{H}))A(H, T) \sin^2(\widehat{\vec{j}, \vec{M}}) \quad (8.1)$$

Lorsque le champ appliqué est supérieur au champ d'anisotropie H_a , l'aimantation est saturée quelle que soit l'orientation de \vec{H} . Une dépendance en $\sin^2(\Theta)$ est donc attendue. Dans le cas $H < H_a$, la variation de M selon la direction du champ appliqué induit des termes supplémentaires dans les courbes $AMR(\Theta)$, cette dépendance angulaire différant selon la symétrie de l'anisotropie magnétocristalline.

Dans ce chapitre, nous étudions la magnétorésistance anisotrope de couches de manganites dans le cas $H > H_a$ puis dans le cas $H < H_a$. Les échantillons utilisés présentent diverses caractéristiques structurales qui permettent d'extrapoler la symétrie de leur anisotropie magnétocristalline.

- La couche LCEM10S est orientée selon [011] et quasi-monocristalline (voir 7.1.1) et, en analogie avec les résultats de Suzuki *et al* [212], nous pouvons raisonnablement penser que cette couche présente une anisotropie magnétocristalline uniaxiale. Pour cette couche, la dépendance angulaire de l'aimantation doit être du type $M = M_1 + M_2 \sin(2\Theta + \epsilon)$.
- Les couches orientées selon [001] présentent généralement une anisotropie magnétocristalline biaxiale [212] ce qui est probablement le cas de l'échantillon Si(001) et de couches de LSMO déposées sur STO(001). De plus, la texture dans le plan des couches Si(011) et LCEM6 suggère que ces échantillons sont également biaxiaux (voir 7.1.1 et 7.1.1). Pour ces échantillons une variation $M(\Theta)$ du type $M = M_1 + M_2 \sin(4\Theta + \epsilon)$ est donc attendue.
- Enfin, nous avons inclus dans cette étude des mesures sur la couche Si(111) pour laquelle

l'analyse structurale a révélé une texture complexe ne permettant pas d'extrapoler la nature de l'anisotropie magnétocristalline et nous avons eu recours à des mesures de couple magnétique afin d'identifier le type et la position des différents axes remarquables et de déduire ainsi la dépendance $M(\Theta)$ [213]

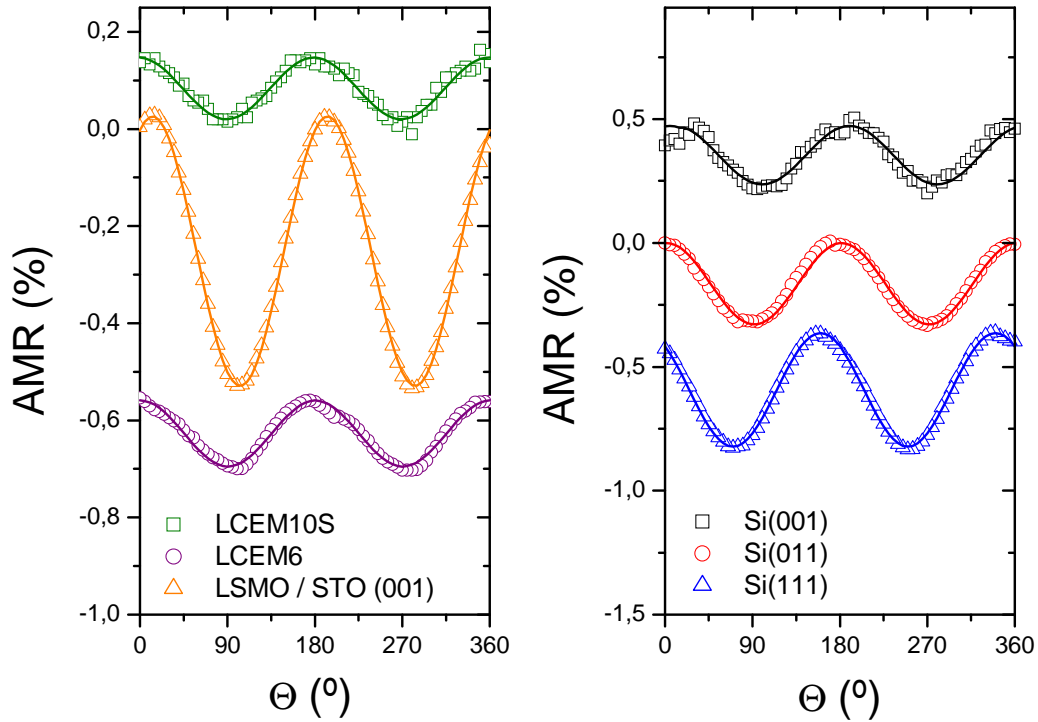


FIG. 8.1 – Magnétorésistance en fonction de l'angle Θ à 10 K et 50 kOe pour diverses couches minces de manganites (symboles : données expérimentales ; traits pleins : courbes ajustées).

8.1.1 Comportement à champ fort

Les cycles d'hystérésis présentés sur la figure 7.6 montrent que lorsque le champ est appliqué dans le plan, H_a est atteint pour quelques kOe. Les courbes d'AMR ¹⁾ présentées figure 8.1, mesurées à 10 K et 50 kOe sont donc représentatives du comportement intrinsèque mentionné précédemment. Dans la configuration de mesure, la position $\Theta = 0$ correspond à $\vec{H} \perp \vec{j}$ et donc la

¹⁾L'AMR est définie par :

$$AMR(\%) = \frac{\rho(\Theta, H, T) - \rho(\Theta = 0, H, T)}{\rho(\Theta = 0, H, T)} \quad (8.2)$$

résistivité des couches est supérieure lorsque le champ est perpendiculaire au courant que dans le cas parallèle, en accord avec les données de la littérature [89, 90].

Pour les six couches de manganite étudiées, l'AMR présente une claire dépendance en $\sin^2\Theta$ (ou $\sin(2\Theta)$) qui peut s'écrire :

$$\text{AMR} = P_1 \sin(2\Theta + P_2) + P_0 \quad (8.3)$$

Les données expérimentales ont été ajustées par cette équation et les courbes obtenues sont également présentées sur la figure 8.1. La qualité de l'ajustement est bonne bien que de légères déviations par rapport au comportement idéal ($\sin^2\Theta$) puissent être détectées sur les courbes correspondant aux échantillons LCEM10S, Si(001) et LCEM6. On peut les attribuer à la faiblesse du signal mesuré dans le premier cas et à une éventuelle non-saturation de l'aimantation selon certaines directions cristallines pour les deux autres échantillons.

Par ailleurs, il convient de mentionner que les signaux AMR obtenus pour $\Theta : 0^\circ \rightarrow 360^\circ$ et $\Theta : 360^\circ \rightarrow 0^\circ$ ne se superposent pas exactement révélant un comportement légèrement hystérétique (correspondant à environ 5% de la variation totale) même pour des mesures à fort champ. Cette faible différence peut être attribuée à de légères fluctuations thermiques. Dans toute cette étude, nous avons utilisé le signal mesuré pour des valeurs décroissantes de Θ , car nous supposons qu'il correspond à une meilleure stabilité de la température.

8.1.2 Comportement à champ faible

Anisotropie biaxiale

Lorsque le champ magnétique appliqué devient inférieur au champ d'anisotropie, des changements significatifs peuvent apparaître dans la forme des courbes $\text{AMR}(\Theta)$ et des composantes angulaires d'ordre supérieur à 2 contribuent à la dépendance angulaire de la résistivité. Cet effet peut être apprécié sur les courbes de la figure 8.2, obtenues à 10 K et 1 kOe. Les nouveaux termes reflètent la contribution de l'anisotropie magnétocristalline et éventuellement de la structure en domaines magnétiques. En effet, pour une valeur donnée de \vec{H} , il est possible que l'aimantation de la couche soit saturée si \vec{H} est appliqué selon une direction d'aimantation facile, ou non si \vec{H} est appliqué selon une direction d'aimantation difficile [150]. La dépendance angulaire de l'aimantation $M = M_1 + M_2 \sin(4\Theta + \epsilon)$ contribue alors à l'AMR qui peut s'écrire :

$$\text{AMR} = \left(P_1 \sin(2\Theta + P_2) + P_0 \right) \left(P_3 \sin(4\Theta + P_4) + P'_0 \right) \quad (8.4)$$

Le développement de cette expression donne un terme constant, un terme d'ordre 2, un terme d'ordre 4 et un terme d'ordre 6. L'ajustement des courbes expérimentales pour des échantillons biaxiaux montre que le terme d'ordre 6 est toujours beaucoup plus faible que les autres composantes de sorte qu'il peut être considéré comme un effet de second ordre. En pratique, dans le cas

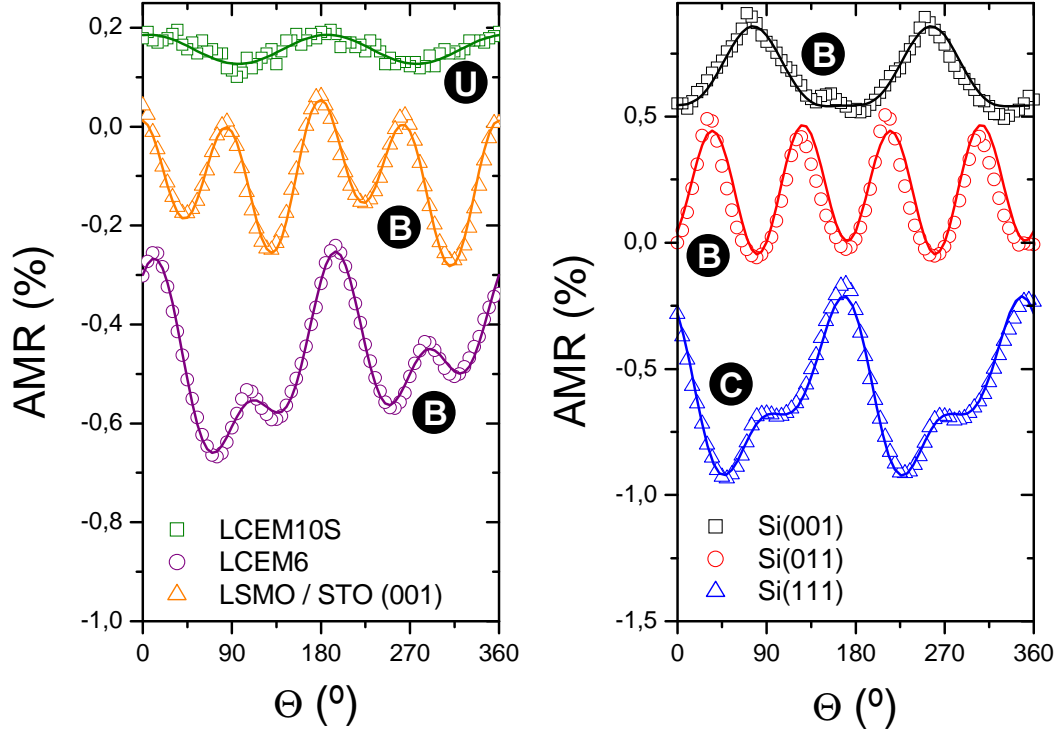


FIG. 8.2 – Magnétorésistance en fonction de l'angle Θ à 10 K et 1 kOe pour diverses couches minces de manganites (symboles : données expérimentales; traits pleins : courbes ajustées). Les lettres U (uniaxial), B (biaxial) et C (complexe) désignent le type d'anisotropie magnétocristalline de chaque échantillon.

d'une anisotropie biaxiale, la dépendance angulaire de l'AMR peut être décrite par l'équation phénoménologique :

$$\text{AMR} = P_1 \sin(2\Theta + P_2) + P_3 \sin(4\Theta + P_4) + P_0 \quad (8.5)$$

Si les courbes obtenues à 1 kOe pour les échantillons Si(001) et Si(011) sont ajustées au moyen de cette équation, la forme de la dépendance angulaire est reproduite avec fidélité, validant ainsi le modèle phénoménologique utilisé (voir figure 8.2). Pour les courbes correspondant à LCEM6 et LCMO / STO (001), il est nécessaire d'introduire un terme en $\sin(\Theta)$ afin d'ajuster correctement les données expérimentales (son amplitude vaut environ 0.1 %). L'origine de ce terme n'est pas connue mais il est possible qu'il s'agisse d'un artefact lié à une mauvaise orientation de l'échantillon induisant une composante du champ magnétique normale au plan.

Anisotropie uniaxiale

Comme nous l'avons vu précédemment, si l'anisotropie magnétocristalline est uniaxiale, l'aimantation dépend de Θ par l'équation :

$$M = M_1 + M_2 \sin(2\Theta + \epsilon) \quad (8.6)$$

Dans ce cas, l'AMR est le produit de deux dépendances en $\sin(2\Theta)$ dont le résultat est également une dépendance en $\sin(2\Theta)$, similaire à celle de l'équation 8.3, les coefficients P_1 et P_2 intégrant l'amplitude et la variation angulaire de l'effet de fort champ et de l'anisotropie magnétocristalline. Le comportement de l'échantillon LCEM10S (voir figure 8.2) reflète effectivement cette dépendance.

Anisotropie complexe

Comme nous l'avons vu dans la section 7.1.1, l'échantillon Si(111) est composé majoritairement de cristallites orientés selon la direction [111], présentant douze orientations possibles dans le plan. On peut donc s'attendre à ce que cette couche possède trois axes d'aimantation facile et trois axes d'aimantation difficile, auquel cas la dépendance angulaire de l'aimantation devrait présenter un terme en $\sin(6\Theta)$. Afin de déterminer le type d'anisotropie magnétocristalline pour cet échantillon, des mesures de couple magnétique ont été réalisées² à $H=1$ kOe, 2 kOe et 5 kOe, et sont présentées figure 8.3a. La position initiale correspond à la direction [011] du substrat de silicium. Une légère hystéresis du couple G a été observée et c'est la valeur moyenne qui est ici représentée. La dépendance en champ de $G(\Theta)$ ainsi que cette hystéresis montrent que l'anisotropie magnétocristalline ainsi que la structure de domaines contribuent au signal. La position des directions remarquables pour cet échantillon sont déduites à partir de l'intersection des courbes $G(\Theta)$ avec l'axe $G=0$. Cette analyse suggère que cette couche possède quatre directions faciles ($\Theta \simeq 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ et 270° - $G=0$ et $\partial G/\partial\Theta > 0$) et quatre directions difficiles ($\Theta \simeq 40^\circ, 140^\circ, 220^\circ$ et 320° - $G=0$ et $\partial G/\partial\Theta < 0$) [150, 149]. L'anisotropie qui résulte de cette configuration des axes remarquables est donc biaxiale, mais la symétrie de ce système d'axes n'est pas d'ordre 4 (comme cela pouvait être le cas pour les échantillons orientés selon [001]) mais d'ordre 2. Un exemple de dépendance angulaire possible de l'aimantation de cette couche est présentée figure 8.3b. Ces résultats semblent donc indiquer que la texture des cristallites de type (111) ne pilote pas l'anisotropie magnétocristalline, mais que cette couche présente une structure de directions remarquables complexe à laquelle peuvent contribuer de façon non négligeable les cristallites de type (011) également présents dans cet échantillon (voir figure 7.2).

Au vu des mesures de couple, l'aimantation peut être décrite par l'équation suivante :

$$M = M_1 + M_2 \sin(4\Theta + \epsilon) + M_2 \sin(4\Theta + \zeta) \quad (8.7)$$

²Ces mesures ont été effectuées par le Dr. Klaus Steenbeck à IHPT de Iéna en Allemagne.

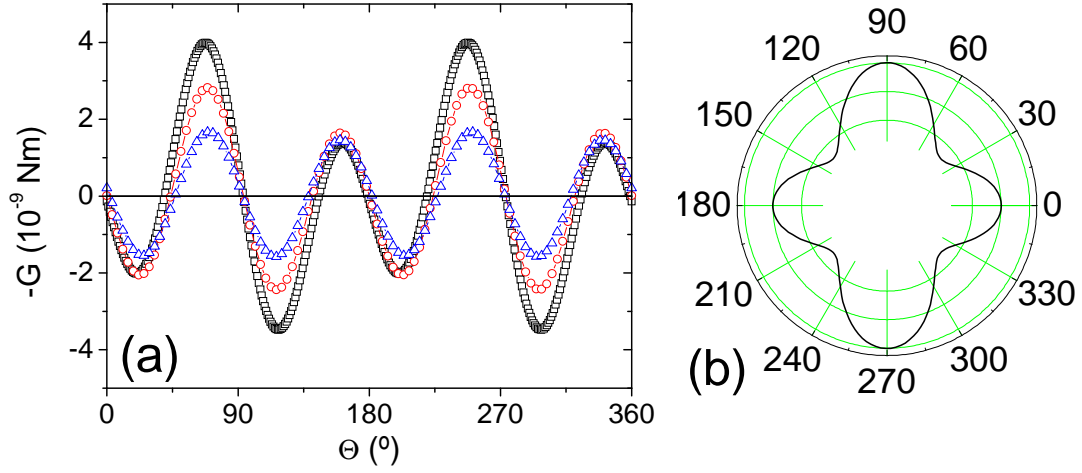


FIG. 8.3 – Couple magnétique en fonction de l'angle Θ mesuré à 1 kOe, 2 kOe et 5 kOe pour l'échantillon Si(111) (a) et exemple de dépendance angulaire de l'aimantation compatible avec l'anisotropie magnétocristalline déduite des courbes de couple (b).

ce qui mène à une nouvelle dépendance pour l'AMR :

$$\text{AMR} = \left(P_1 \sin(2\Theta + P_2) + P_0 \right) \left(P_3 \sin(4\Theta + P_4) + P_5 \sin(2\Theta + P_6) + P'_0 \right) \quad (8.8)$$

Cette équation contient des termes d'ordres 2, 4 et 6 mais si l'AMR mesurée à 1 kOe est ajustée par cette équation, seuls les termes donnant une dépendance en $\sin(2\Theta)$ et $\sin(4\Theta)$ ont une valeur significative, en analogie avec le comportement observé pour les couches présentant une anisotropie magnétocristalline biaxiale.

La relation entre la microstructure, l'anisotropie magnétocristalline et la magnétorésistance est donc délicate même si dans des cas simples, l'AMR peut être décrite assez fidèlement par une équation phénoménologique intégrant la variation angulaire de l'aimantation selon l'orientation du champ par rapport aux axes d'aimantation facile ou difficile. A fort champ, l'aimantation est saturée quelle que soit l'orientation de \vec{H} et une dépendance d'ordre 2 est obtenue.

8.1.3 Dépendance en température et en champ

Analyse extensive d'une couche quasi-biaxiale et d'une couche quasi-uniaxiale

Dans cette section, nous allons étudier la dépendance en température et en champ magnétique de la composante intrinsèque de l'AMR. Pour cela, les échantillons LCEM10S et LCEM6 ont été

mesurés et les courbes $AMR(\Theta)$ ont été ajustées par des modèles phénoménologiques adaptés à la symétrie de l'anisotropie magnétocristalline de chaque couche (c'est-à-dire par les équations 8.3 et 8.5, respectivement). Dans le cas de LCEM6, l'anisotropie est biaxiale et la dépendance en température et en champ de l'amplitude P_3 du terme en $\sin(4\Theta)$ est représentée figure 8.4.

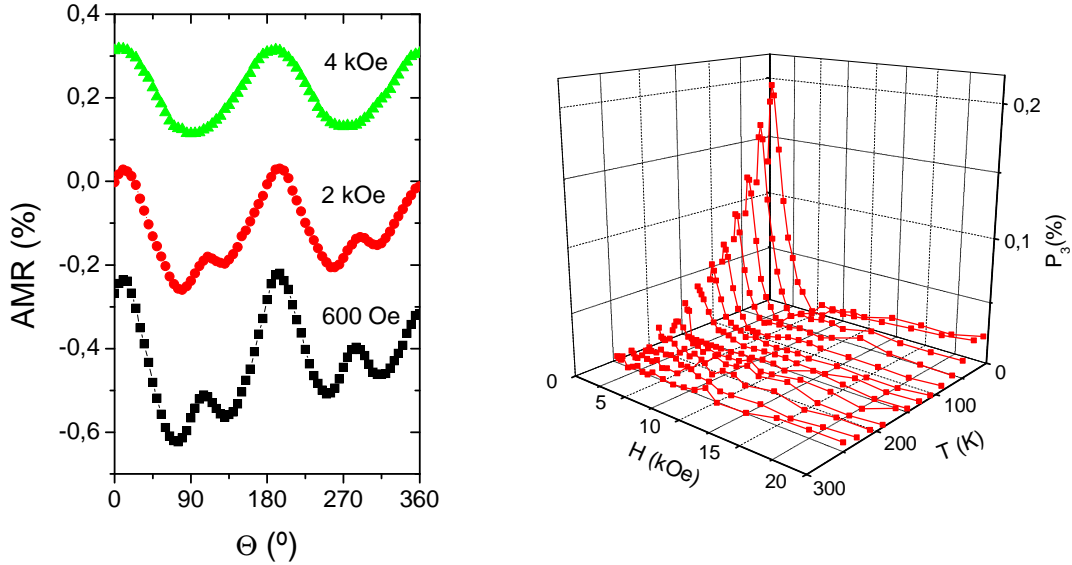


FIG. 8.4 – Evolution du paramètre P_3 en fonction du champ magnétique et de la température pour l'échantillon LCEM6.

La variation de P_3 montre clairement le rôle de l'anisotropie magnétocristalline : le terme en $\sin(4\Theta)$ est maximal à basse température et à bas champ (10K, 400 Oe) et devient quasiment nul à 5 kOe pour $T=10K$. A cette température, pour des valeurs de champ supérieures, l'AMR est donc décrite par un seul terme en $\sin(2\Theta)$, ce qui signifie que l'aimantation est saturée toutes les directions cristallographiques. $H=5$ kOe correspond donc au champ d'anisotropie H_a pour cette couche. Si T augmente, la valeur de H à partir de laquelle P_3 s'annule diminue, reflétant la diminution de H_a avec la température. Cet effet s'accompagne d'une décroissance de la valeur maximale de P_3 . Ces deux tendances indiquent donc que la contribution de l'anisotropie magnétocristalline à l'AMR diminue rapidement avec la température.

Comme nous l'avons déjà mentionné, il est difficile de séparer la contribution due à l'anisotropie magnétocristalline de la contribution intrinsèque pour l'échantillon uniaxial LCEM10S. Cependant, nous pouvons raisonnablement penser que pour cette couche, le champ d'anisotropie est similaire à celui observé pour LCEM6. Pour des valeurs de H supérieures à 5 kOe environ à 10K, et au-delà de quelques centaines de kOe à partir de 200 K, la totalité de l'oscillation de l'AMR reflète donc la contribution intrinsèque.

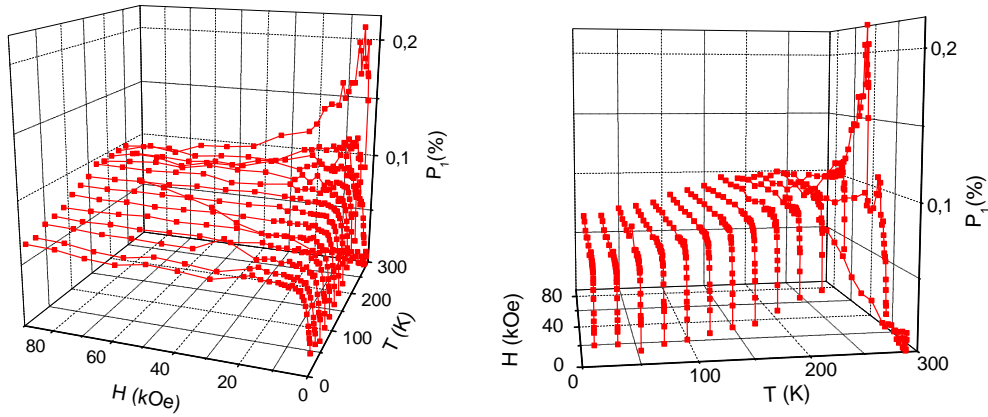


FIG. 8.5 – Evolution du paramètre P_1 en fonction du champ magnétique et de la température pour l'échantillon LCEM10S.

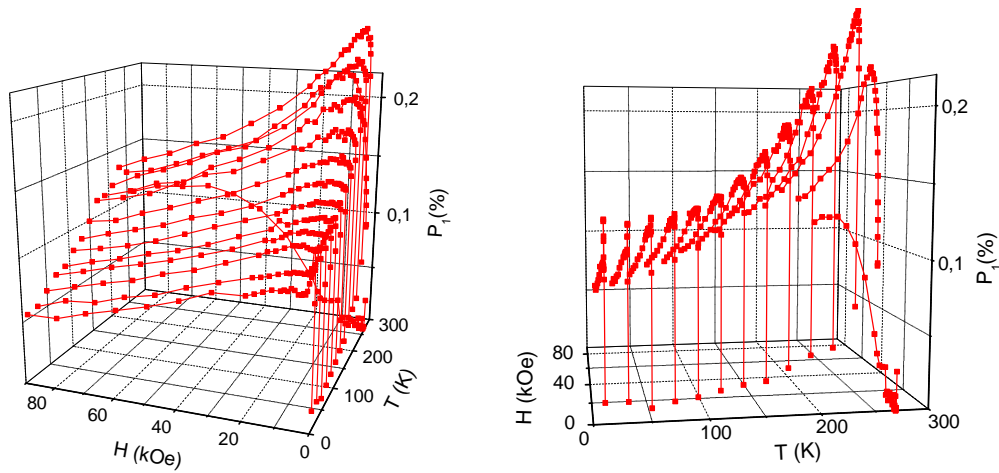


FIG. 8.6 – Evolution du paramètre P_1 en fonction du champ magnétique et de la température pour l'échantillon LCEM6.

Les dépendances en champ et en température du coefficient P_1 pour LCEM10S et LCEM6 sont présentées figure 8.5 et figure 8.6. Dans le cas de LCEM10S, pour $T < 200$ K environ, P_1 augmente fortement à bas champ pour atteindre une valeur de saturation à partir de 5-7 kOe. Ceci suggère que ce champ correspond au champ d'anisotropie pour cet échantillon. Pour des températures supérieures à 200 K, P_1 augmente plus rapidement à bas champ pour atteindre

un maximum de 0.21 % à $H=2.5$ kOe et $T=250$ K. A cette même température, P_1 diminue si H augmente. L'AMR devient quasiment négligeable à $T=290$ K. Pour une valeur de champ donnée supérieure au champ d'anisotropie, les courbes $P_1(T)$ présentent donc un maximum aux environs de 250 K. Nous reviendrons sur ce point plus avant dans cette section.

Dans le cas de l'échantillon LCEM6, la dépendance en champ et en température de P_1 présente certaines similitudes avec le comportement observé pour LCEM10S. Notamment, quelle que soit la température, P_1 augmente fortement à bas champ ; cependant, au lieu d'atteindre une valeur constante à partir de quelques kOe, ce paramètre atteint rapidement un maximum ($H \simeq 3$ kOe) et diminue ensuite alors que H augmente. Etant donné que l'aimantation de cette couche est saturée pour toutes les directions à partir de 5 kOe environ, cette décroissance de P_1 observée même à très fort champ suggère que l'AMR contient une contribution non directement reliée à l'aimantation de la couche qu'il est possible d'interpréter comme un effet extrinsèque. Pour une valeur de champ donnée, P_1 augmente avec la température pour atteindre un maximum autour de 230-250 K ($P_3=0.26$ à $H=2$ kOe et $T=230$ K).

Mesure des courbes $P_1(T)$ pour plusieurs couches de manganite

Il apparaît donc que pour les échantillons LCEM6 et LCEM10S, l'amplitude de l'AMR présente une dépendance en température particulière, avec un maximum près de la température de Curie. Ce comportement est différent de celui des matériaux ferromagnétiques classiques pour lesquels l'amplitude de l'AMR diminue avec T . Afin de mieux connaître les mécanismes physiques gouvernant cette dépendance, nous avons représenté P_1 en fonction de la température pour divers échantillons, voir figure 8.7. Pour LCEM10S, nous remarquons que le comportement obtenu n'est pas le même selon l'orientation du courant, mais que dans les deux configurations étudiées, P_1 est maximal à $T = 250-270$ K. Lorsque le courant circule selon $[\bar{1}10]$, P_1 diminue avec T pour $T < 200$ K, la dépendance thermique dans cet intervalle rappelant celle de l'aimantation. Pour les échantillons LCEM6, LCEM10Y et LSMO / STO(001) l'amplitude de l'AMR augmente avec la température pour atteindre un maximum à une température environ 30 K plus basse que T_C pour les deux premières couches, et autour de 180K pour LSMO / STO (001). Pour cet échantillon-ci, le maximum est très peu prononcé. En contraste avec ces résultats, Si(111) présente une dépendance tout-à-fait différente et P_1 semble suivre l'aimantation (voir figure 7.7).

Discussion

L'analyse de ces graphes permet de dégager quelques grandes tendances, sans pour autant qu'une explication quantitative puisse être proposée. Les différences observées entre les différentes courbes de la figure 8.7 semblent indiquer que la dépendance en température de P_1 contient plusieurs contributions dont le poids relatif varie en fonction de la cristallinité et de l'orientation du courant notamment. En premier lieu, l'analyse de la courbe correspondant à la couche Si(111) suggère qu'une de ces contributions a une dépendance en température analogue à celle

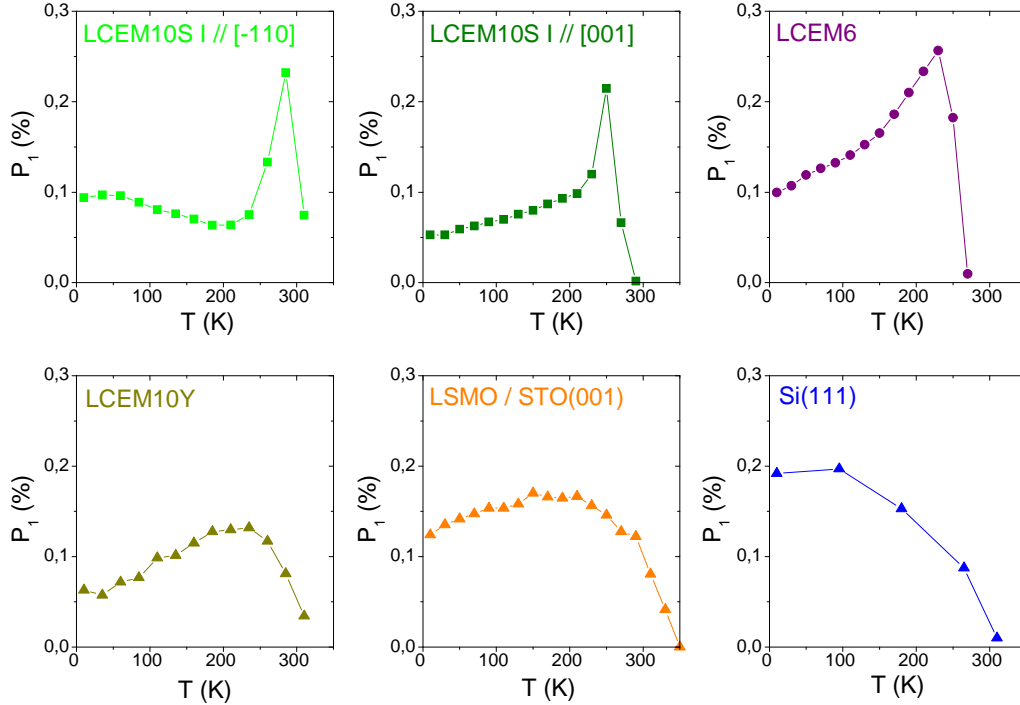


FIG. 8.7 – dépendance en température du coefficient P_1 pour diverses couches de manganite. Le champ appliqué vaut 50 kOe pour tous les échantillons sauf pour LCEM10S avec I selon [001] ($H = 2.5$ kOe).

de l'aimantation. La forme de la fonction $P_1(T)$ obtenue pour LCEM10S dans la configuration I parallèle à $[\bar{1}10]$ semble également indiquer qu'à basse température, cette contribution a un poids important. Par ailleurs, les courbes obtenues pour LCEM10S, LCEM6 et LCEM10Y présentent toutes un pic près de T_C , en analogie avec les données publiées dans la littérature [90, 214]. Ce maximum reflète une seconde contribution qui est considérée comme intrinsèque car elle d'autant plus marquée que la qualité structurale des couches augmente, comme cela semble être le cas ici. En effet, LCEM6 et LCEM10Y sont constitués de cristallites formant un angle moyen de désorientation cristallographique assez élevé, et LSMO / STO(001) semble contenir des joints de grains fortement désordonnés comme on peut le déduire de la forte magnétorésistance à fort champ obtenue pour cette couche. Enfin, Si(111) est une couche présentant un grand désordre cristallin dû à la forte variété d'orientations possibles pour les différentes populations de cristallites la constituant et à la mauvaise connectivité entre grains que suggère sa forte résistivité et HFMR. Pour les échantillons contenant un désordre structural substantiel, la forme des courbes $P_1(T)$ laisse donc supposer que la contribution relative de la composante intrinsèque diminue au

profit de celle d'une composante extrinsèque dont la dépendance en température est analogue à celle de l'aimantation.

8.2 Corrélation avec l'effet Hall extraordinaire

Comme nous l'avons déjà remarqué, les dépendances en température de l'AMR et de l'effet Hall extraordinaire (AHE) présentent certaines analogies dont la plus frappante est la présence d'un maximum près de T_C . Afin d'étudier plus en détail cette corrélation, nous avons mesuré l'AMR et l'AHE d'une couche mince épitaxiale de LCMO déposée sur un substrat de STO orienté selon $[011]$ (échantillon LCEM10S des sections précédentes, $d=200$ nm), le courant étant appliqué selon $[001]$ ou selon $[1\bar{1}0]$. Afin de mesurer la composante transverse du tenseur de conductivité ρ_H pour \vec{j} parallèle à $[001]$ ou à $[1\bar{1}0]$, l'échantillon a été coupé en deux parties, puis lithographié par la procédure décrite dans le chapitre 3 de la Partie II.

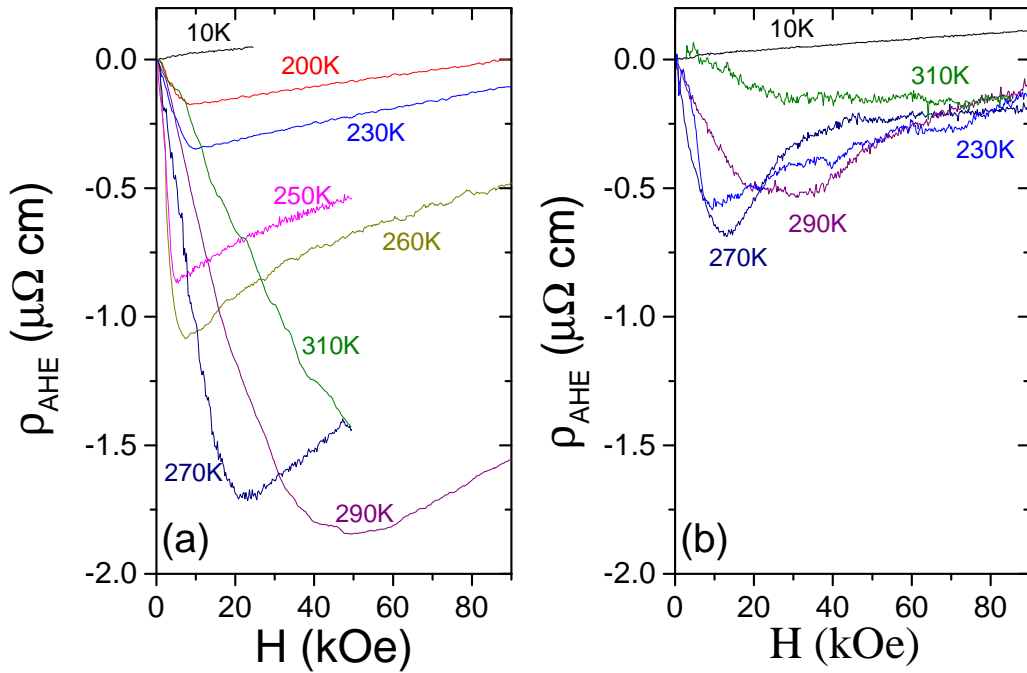


FIG. 8.8 – Résistivité Hall en fonction du champ magnétique mesurée à plusieurs températures pour \vec{j} parallèle à $[1\bar{1}0]$ (a) ou à $[001]$ (b).

Les courbes $\rho_H(H)$ mesurées à différentes températures et les deux orientations du courant sont présentées figure 8.8. Pour $\vec{j} \parallel [001]$ comme pour $\vec{j} \parallel [1\bar{1}0]$, à 10K ρ_H présente une

dépendance linéaire en champ, avec une pente positive ce qui signale d'une part que les porteurs sont des trous en accord avec la valeur du dopage ($x=0.33$) et d'autre part que la contribution de l'effet Hall extraordinaire est négligeable à basse température. Lorsque T augmente, ρ_H présente une forte pente à bas champ, à rapprocher de la dépendance en champ de l'aimantation ; comme $\rho_{\text{AHE}} \sim M$, il est vraisemblable que cette caractéristique soit le signe d'une forte contribution due à l'AHE. Les coefficients d'effets Hall ordinaire et extraordinaire R_{HO} et R_{AHE} peuvent être calculés à partir des courbes précédentes via les procédures décrites en 4.3.3 (chapitre 2, Partie II). Notons que R_{AHE} a été déduit du rapport des pentes à bas champ de ρ_H et de M . L'autre technique (extrapolation de la pente à fort champ $\partial\rho_H/\partial H$ à zéro) donne une dépendance en température globalement similaire.

La densité de porteurs de charge dans le modèle de Drude, déduite des valeurs de R_{HO} , est représentée en fonction de la température sur la figure 8.9 ; n décroît avec T et devient presque nul près de T_C en accord avec le comportement isolant observé pour le composé LCMO à $T > T_C$. Les valeurs obtenues à basse température sont beaucoup plus grandes que la densité attendue $n \simeq x$, en analogie avec les résultats de la littérature [74, 75, 76, 73]. Remarquons que la valeur de n déduite de R_{HO} à 10 K est inférieure lorsque le courant est appliqué selon $[\bar{1}\bar{1}0]$ par rapport au cas où il l'est selon $[001]$. Par ailleurs, cette dernière valeur est supérieure aux résultats obtenus dans la littérature pour cette même orientation de \vec{j} .

L'évolution de R_{AHE} avec T est présentée sur la figure 8.10 pour $\vec{j} // [\bar{1}\bar{1}0]$ (a) et $\vec{j} // [001]$ (c). Dans les deux cas, R_{AHE} augmente avec T jusqu'à 290K, puis décroît. Dans tout l'intervalle de température, R_{AHE} est supérieur pour $\vec{j} // [\bar{1}\bar{1}0]$. Cette différence peut provenir de plusieurs effets. Le modèle de Lyanda-Geller *et al* [69] présenté précédemment (1.3.5 chapitre 1, Partie I), décrit comment la contribution extraordinaire de l'effet Hall apparaît lorsque la conduction devient polaronique. Les interférences entre le transfert d'un porteur entre deux sites et le transfert via un troisième site (via la diffusion par un phonon) entraînent une augmentation de R_{AHE} lorsque l'agitation thermique génère un désordre de spin conséquent. Dans ce cadre, ρ_{AHE} s'écrit :

$$\rho_{\text{AHE}} = -\frac{1}{ne} \left(\frac{\alpha \hbar \zeta}{e \xi^2 \cos^4(\theta/2)} \right) \quad (8.9)$$

où ζ est un paramètre d'asymétrie intégrant l'aimantation, l'aire définie par la position de trois sites entre lesquels un électron peut sauter et le couplage spin-orbite λ_{so} , α un facteur numérique décrivant la multiplicité des processus de diffusion électron-phonon et la différence entre les amplitudes de saut entre premiers et second voisins ($\alpha \simeq 2.5$), ξ la distance entre sites et θ l'angle moyen de désorientation entre spins voisins. Dans ce modèle, ζ et donc ρ_{AHE} varient linéairement avec λ_{so} . Les différents paramètres pouvant donner lieu à une anisotropie de l'effet Hall extraordinaire selon la direction de \vec{j} sont donc λ_{so} et ξ . On a donc :

$$\frac{\rho_{\text{AHE}[001]}}{\rho_{\text{AHE}[\bar{1}\bar{1}0]}} = \frac{\lambda_{\text{so}[001]} \xi_{[\bar{1}\bar{1}0]}^2}{\lambda_{\text{so}[\bar{1}\bar{1}0]} \xi_{[001]}^2} \quad (8.10)$$

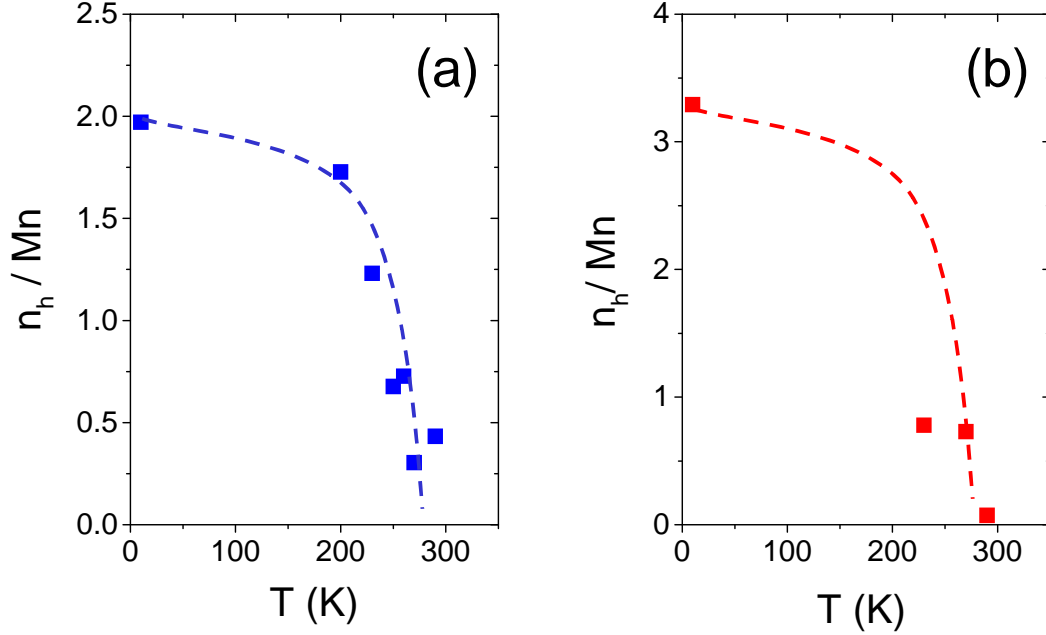


FIG. 8.9 – Densités de porteurs de charge par ion Mn en fonction de T , déduites des valeurs du coefficient Hall ordinaire dans le cadre du modèle de Drude, pour \vec{j} parallèle à $[1\bar{1}0]$ (a) ou à $[001]$ (b).

Si l'on suppose que lorsque $\vec{j} // [1\bar{1}0]$ $\xi = a\sqrt{2}$ et lorsque $\vec{j} // [001]$ $\xi = a$, comme $\rho_{H[001]_{\max}} / \rho_{H[1\bar{1}0]_{\max}} \simeq 0.4$ nous déduisons que le couplage spin-orbite présente une anisotropie telle que $\lambda_{\text{so}[1\bar{1}0]} \simeq 5\lambda_{\text{so}[001]}$.

Comparons à présent les courbes $R_{\text{AHE}}(T)$ avec les courbes décrivant l'évolution thermique de l'AMR (courbes $P_1(T)$) mesurées à $H=50$ kOe. Parallèlement au comportement observé pour l'effet Hall extraordinaire, l'AMR est supérieure lorsque le courant est appliqué suivant $[1\bar{1}0]$ que dans le cas $\vec{j} // [001]$, le rapport entre les valeurs maximales valant également 0.4.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1 de la première Partie, dans les manganites, l'AMR dépend probablement de λ_{so} [90]. Ainsi, un couplage spin-orbite plus intense doit conduire à une AMR plus forte. Ici, dans le régime de transition métal-isolant, l'AMR est supérieure dans le cas $\vec{j} // [1\bar{1}0]$ en accord avec la valeur de λ_{so} déterminée à partir des mesures d'effet Hall extraordinaire. Ceci suggère donc que l'AMR et l'AHE ont une même origine pour laquelle le couplage spin-orbite a un rôle primordial. De plus, ces données semblent indiquer que λ_{so} varie selon la direction cristallographique près de T_C , ce qui est à rapprocher de l'apparition d'une distortion Jahn-Teller dans cet intervalle de température. La déformation des octaèdres MnO_6 le

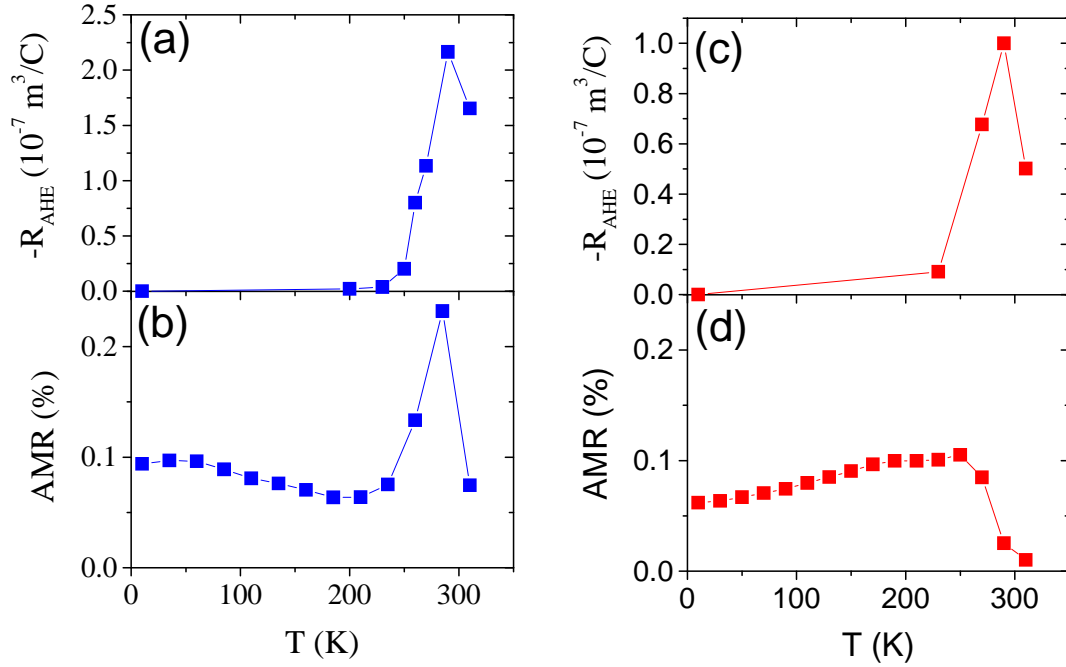


FIG. 8.10 – Dépendance en température du coefficient d'effet Hall extraordinaire et de l'amplitude de l'AMR pour \vec{j} parallèle à $[1\bar{1}0]$ (a) et (b), ou à $[001]$ (c) et (d).

long de l'axe c peut induire une anisotropie de l'interaction entre spins et orbitales étant donné que dans ce régime les niveaux $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} ne sont plus dégénérés.

Il semble donc que l'origine de l'effet Hall extraordinaire et de l'AMR réside dans la présence de charges localisées dans le régime de transition. Une telle texture magnétoélectronique est la condition *sine qua non* de l'apparition des interférences entre probabilités de transfert décrites par Lyanda-Geller *et al*, et donc de la génération de la contribution extraordinaire de la conductivité transverse dans ce modèle. Par ailleurs, la localisation des porteurs de charge s'accompagne d'une levée de dégénérescence des niveaux $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} et donc de la perte de la symétrie sphérique de la distribution de charge autour des ions Mn. Cet effet est susceptible d'induire une anisotropie des processus de diffusion, en analogie avec ce qui est observé dans des composés comme PrAl_2 [94], et ainsi de donner lieu à une anisotropie de la magnétorésistance.

Dans ce chapitre, nous avons présenté des résultats de mesure de la magnétorésistance anisotrope dans des couches minces de manganites. Cette variation angulaire de la magnétorésistance est proportionnelle à $\sin^2\Theta$ à fort champ et semble étroitement liée à l'anisotropie magnétocristalline, celle-ci pouvant induire l'apparition de termes d'ordre supérieur pour H

$< H_a$. L'amplitude à fort champ dépend de la qualité cristalline des couches, ce qui suggère que l'AMR des échantillons mesurés provient généralement d'une contribution intragranulaire et d'une contribution des interfaces. Dans le cas de couches quasi-monocristallines, la dépendance en température de l'AMR présente un pic près de T_C , en analogie avec l'effet Hall extraordinaire. La comparaison des données relatives à ces deux grandeurs pour deux directions du courant appliqué suggère d'une part que l'AMR comme l'AHE apparaissent du fait de la localisation des porteurs de charge dans le régime de transition métal-isolant, et d'autre part que l'intensité du couplage spin-orbite dépend de la direction cristallographique.

Conclusion

Cette thèse a été consacrée à l'étude de couches minces des manganites de valence mixte. Ces échantillons ont été obtenus en partie grâce à des collaborations avec d'autres groupe de recherche auquel cas les couches ont été élaborées par ablation laser (Universitat de Barcelona, Univeristy of Cambridge) ou par CVD (Université de Moscou). Le reste des échantillons a été fabriqué à l'ICMAB par pulvérisation cathodique. Ce système de sputtering, conçu, développé et automatisé à l'ICMAB, est décrit dans le premier chapitre de la Partie II de ce manuscrit. L'optimisation des conditions de dépôt (température et vitesse de croissance) et la caractérisation des couches en diffraction et réflectométrie de rayons X, AFM, magnétométrie et magnéto-transport ont été l'objet du chapitre 3 de cette Partie, les différentes techniques mises en œuvre étant présentées dans le chapitre 2.

Ces échantillons ont été étudiés dans le triple objectif de comprendre en profondeur le rôle des interfaces sur les propriétés de magnéto-transport, d'établir une stratégie pour la fabrication d'hétérostructures performantes intégrables dans de futurs dispositifs d'électronique de spin et de contribuer à la compréhension de phénomènes fondamentaux comme la magnéto-résistance anisotrope et l'effet Hall extraordinaire. L'effet des interfaces contenues dans le plan de la couche sur la magnéto-résistance a été étudié dans trois types d'échantillons : des couches présentant plusieurs populations de cristallites désorientés entre eux, des couches bicristallines et des échantillons contenant une ou plusieurs interfaces micrométriques générées par irradiation laser du substrat avant dépôt. Il se dégage trois conclusions des résultats obtenus :

- La nature du couplage est primordiale ; en effet, la forte sensibilité du double-échange aux distortions structurales produit des régions faiblement magnétiques et fortement résistives pouvant jouer le rôle de barrières tunnel et ainsi donner lieu à l'apparition d'une forte magnéto-résistance de bas-champ. Une telle variation n'est pas observée dans le cas d'une interface générée dans une couche de SrRuO_3 , ce composé étant un ferromagnétique itinérant.
- Les propriétés électroniques des interfaces sont directement liées au désordre structural et en corrélation avec l'angle de désorientation entre grains. Notamment, la magnéto-résistance de fort champ augmente pour les interfaces les plus désordonnées.
- L'obtention d'une forte réponse à bas champ s'obtient lorsque les porteurs de charge doivent traverser une barrière tunnel entre deux électrodes découplées magnétiquement, et si leur

polarisation est suffisamment élevée. En d'autres termes, le désordre structural doit être suffisant pour qu'une région fortement résistive soit créée mais pas trop élevée de sorte que le désordre magnétique dans l'interface ou à sa proximité n'induisse pas une perte de polarisation des porteurs participant au processus tunnel.

L'étude de l'influence du substrat (STO, LAO ou NGO) sur les propriétés magnétoélectroniques de couches de LCMO a été l'objet du chapitre 2 de la Partie III. Ces résultats sont particulièrement importants pour la fabrication d'hétérostructures contenant une ou plusieurs interfaces manganite - isolant. Une caractéristique fondamentale des couches étudiées est que le LCMO possède le même paramètre de maille que le substrat et donc que la présence de défauts de type dislocations est en principe minimisée. Il s'en suit que les effets purement stériques ne peuvent pas rendre compte de la détérioration des propriétés de la manganite, notamment T_C au fur et à mesure que l'épaisseur d diminue. Pour les couches les moins épaisses, les mesures de transport et d'aimantation mettent en évidence une forte influence du substrat conduisant à une réduction du moment magnétique, de la conductivité et de la température de Curie. Pour les couches déposées sur STO, des mesures de résonance magnétique nucléaire montrent que trois phases aux propriétés magnétoélectroniques différents coexistent. Notamment, une forte densité de régions non-ferromagnétiques est détectée à l'interface avec STO. La réduction de la température de Curie apparaît liée à une plus faible densité de porteurs dans la phase ferromagnétique-métallique, et semble donc découler d'une ségrégation de charges accompagnant la séparation de phases. Au vu des résultats d'une étude théorique récente [66], il semble que l'interaction avec le substrat induise un désordre dans les interactions magnétiques et donne ainsi lieu à une séparation de phases. L'origine exacte de ce désordre reste inconnue mais les résultats des mesures de NMR pour les échantillons sur NGO et LAO, et l'analyse de couches déposées sur des substrats dont l'état de surface a été préalablement optimisé par la procédure décrite au début du chapitre 2 de la Partie II, devraient permettre de mieux cerner le rôle des différentes sources de désordre structural.

Le troisième chapitre de la Partie III a été consacré à l'étude de la magnétorésistance anisotrope sur des couches de LCMO et LSMO présentant différentes propriétés structurales. A bas champ, une claire corrélation avec l'anisotropie magnétoélectronique est obtenue. La dépendance en température de l'amplitude de l'AMR mesurée à fort champ suggère que les joints de grains et les régions intragranulaires donnent lieu à des AMR différentes. La direction de propagation du courant a également une forte influence. La comparaison des résultats avec des mesures d'effet Hall extraordinaire suggère que des effets quantiques liés à la texture du réseau de spin dans le régime où les porteurs sont partiellement localisés sont responsables de la dépendance en température obtenue, via l'interaction spin-orbite. Une possible anisotropie de cette interaction est déduite des mesures en fonction de l'orientation du courant. Une étude plus étendue et plus systématique est certainement requise pour confirmer ces résultats et comprendre quantitativement l'origine de l'anisotropie de l'AMR de l'AHE.

Les manganites à valence mixte présentent une grande variété de propriétés intéressantes, tant du point de vue technologique que dans le cadre de la physique des systèmes présentant plusieurs interactions d'amplitude similaire. La sensibilité du mécanisme de double-échange aux modifications structurales permet d'obtenir une forte magnéto-résistance de bas champ utilisable dans des dispositifs, mais est partiellement responsable du mauvais fonctionnement des jonctions tunnel à base de manganites. L'obtention de dispositifs performants passe probablement par l'utilisation de matériaux ferromagnétiques de T_C supérieure, comme le système $A_2BB'O_6$ [215, 216] mais également par l'optimisation de la qualité structurale des couches atomiques situées près des interfaces et l'utilisation de nouvelles géométries de mesure [217]. Quant aux effets de magnéto-transport comme l'AMR et l'AHE, un important travail théorique reste à faire pour expliquer les données présentées ici, et celles publiées dans la littérature.

Bibliographie

- [1] G. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [2] P. Ball, *Nature* **404**, 918 (2000).
- [3] T.F. Rosenbaum, *Nature* **404**, 556 (2000).
- [4] M. Oestrich, *Nature* **402**, 735 (1999).
- [5] R. Meservey, P.M. Tedrow, et P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1270 (1970).
- [6] P.M. Tedrow et R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 192 (1971).
- [7] J.S. Moodera, J. Nassar, et G. Mathon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 381 (1999).
- [8] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Freiderich, et J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [9] G. Jonker et J. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [10] J. Van Santen et G. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [11] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, et L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [12] W.E. Pickett et D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **53**, 1146 (1996).
- [13] R.J. Soulen, J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, et J.M.D. Coey, *Science* **282**, 85 (1998).
- [14] J. Fontcuberta, *Phys. World* **12**, 33 (1999).
- [15] J.Z. Sun, W.J. Gallagher, P.R. Ducombe, L. Krusin-Elbaum, R.A. Altman, A. Gupta, Y. Lu, G.Q. Gong, et G. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3266 (1996).
- [16] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J.P. Contour, C. Fermon, et A. Fert, *Europhys. Lett.* **39**, 545 (1997).
- [17] N.D. Mathur, G. Burnell, S.P. Isaac, T.J. Jackson, B.S. Teo, J.L. MacManus-Driscoll, L.F. Cohen, J.E. Evetts, et M.G. Blamire, *Nature (London)* **387**, 266 (1997).
- [18] V. Goldschmidt, *Geochemistry* (Oxford University Press) (1958).
- [19] J.M.D. Coey, M. Viret, et S. von Molnár, *Adv. in Phys.* **48**, 167 (1999).

- [20] A.P. Ramirez, *J. Phys. Cond. Mat.* **9**, 8171 (1997).
- [21] J.B. Goodenough, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 1 (1998).
- [22] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, et Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
- [23] A.H. Jahn et E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **161**, 220 (1937).
- [24] J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **7**, 72 (1939).
- [25] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, et S.W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [26] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, et Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996).
- [27] M. Imada, A. Fujimori, et Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [28] T. Mizokawa, D.I. Khomskii, et G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **60**, 7309 (1999).
- [29] V. Caignaert, E. Suard, A. Maignan, C. Simon, et B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.* **153**, L260 (1996).
- [30] J.L. García-Muñoz, J. Fontcuberta, M. Suaaidi, et X. Obradors, *J. Phys. Cond. Mat.* **8**, L787 (1996).
- [31] P.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.W. Cheong, et B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **54**, 8992 (1996).
- [32] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [33] P.W. Anderson et H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [34] P.H. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [35] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, et B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [36] J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, J.L. García-Muñoz, et X. Obradors, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1122 (1996).
- [37] J. Fontcuberta, B. Martínez, V. Laukhin, Ll. Balcells, X. Obradors, C.H. Cohenca, et R.F. Jardim, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356**, 1577 (1998).
- [38] J. Fontcuberta, V. Laukhin, et X. Obradors, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2607 (1998).
- [39] V. Laukhin, J. Fontcuberta, J.L. García-Muñoz, et X. Obradors, *Phys. Rev. B* **56**, R10009 (1997).
- [40] A.J. Millis, P.B. Littlewood, et B.I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [41] A.J. Millis, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356**, 1473 (1998).
- [42] G. Zhao and K. Conder, H. Keller, et K.A. Müller, *Nature (London)* **381**, 676 (1996).
- [43] G.M. Zhao, *Phys. Rev. B* **62**, 11639 (2000).

- [44] N.A. Babushkina, L.M. Belova, O. Gorbenko, A.R. Kaul, A.A. Bos, V.I. Ozhogin, et K.I. Kugel, *Nature (London)* **391**, 159 (1998).
- [45] L. Rodriguez-Martinez et J.P. Attfield, *Phys. Rev. B* **54**, R15622 (1996).
- [46] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [47] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [48] J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Huntington : Krieger) (1976).
- [49] Y. Okuda et Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **61**, 8009 (2000).
- [50] K. Kubo et N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
- [51] M.C. Martin, G. Shirane, Y. Ednoh, K. Hirota, Y. Moritomo, et Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **58**, 14285 (1996).
- [52] G.M. Zhao, H. Keller, et W. Prellier, *J. Phys. Cond. Mat.* **12**, L361 (2000).
- [53] G.M. Zhao et H. Keller, *cond-mat/0008151* (2000).
- [54] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, et Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [55] G.J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, et T.H. Geballe, *Phys. Rev. B* **53**, 14434 (1996).
- [56] M. Jaime, P. Lin, M.B. Salamon, et P.D. Han, *Phys. Rev. B* **58**, R5901 (1998).
- [57] M.J. Calderón et L. Brey, *cond-mat/0010312* .
- [58] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [59] J.M.D. Coey, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356**, 1519 (1998).
- [60] J.M.D. Coey, M. Viret, L. Ranno, et K. Ounadjela, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3910 (1995).
- [61] J.M. de Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, et A. del Moral, *Nature (London)* **387**, 256 (1997).
- [62] G. Allodi, D. de Renzi, et G. Guidi, *Phys. Rev. B* **57**, 1024 (1998).
- [63] Cz. Kapusta, P.C. Riedi, W. Kocemba, G.J. Tomka, M.R. Ibarra, J.M. de Teresa, M. Viret, et J.M.D. Coey, *J. Phys. Cond. Mat.* **11**, 4079 (1999).
- [64] S. Yunoki et A. Moreo, *Phys. Rev. B* **58**, 6403 (1998).
- [65] F. Guinea, *Phys. Rev. B* **58**, 9212 (1998).
- [66] A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin, S. Yunoki, et E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 5568 (2000).
- [67] M. Fäth, S. Freisen, A.A. Meovskiy, Y. Tomioka, Aarts J, et J.A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [68] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, et S.W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).
- [69] Y. Lyanda-Geller, S.H. Chun, M.B. Salamon, P.M. Goldbart, P.D. Han, Y. Tomioka, A. Asamitsu, et Y. Tokura, *cond-mat/0012462* (2000).

- [70] M.F. Hundley, M. Hawley, R.H. Heffner, Q.X. Jia, J.J. Neumeier, et J. Tesmer, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 860 (1995).
- [71] J. Nuñez-Regueiro et A. Kadin, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2747 (1996).
- [72] W.E. Pickett et D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **55**, R8642 (1997).
- [73] I. Gordon, P. Wagner, A. Das, J. Vanacken, V.V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, W. Shuddink, G. Van Tendeloo, M. Ziese, et G. Borghs, *Phys. Rev B* **62**, 11633 (2000).
- [74] P. Matl, N.P.Ong, Y.F. Yan, Y.Q. Li, D. Studebaker, T. Baum, et G. Doubinina, *Phys. Rev. B* **57**, 10248 (1998).
- [75] G. Jakob, F. Martin, W. Westerburg, et H. Adrian, *Phys. Rev. B* **57**, 10252 (1998).
- [76] S.H. Chun, M.B. Salamon, et P.D. Han, *Phys. Rev. B* **59**, 11155 (1999).
- [77] L. Berger, *Phys. Rev. B* **2**, 4459 (1970).
- [78] S.H. Chun, M.B. Salamon, P.D. Han, Y. Lyanda-Geller, et P.M. Goldbart, *cond-mat/9904332* (1999).
- [79] I.E. Dzyaloshinski, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1960).
- [80] T. Moriya, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 5 (1960).
- [81] M. Kamal et G. Murthy, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1911 (1993).
- [82] M.J. Calderón et L. Brey, *Phys. Rev. B* **63**, 054421 (2001).
- [83] M.V. Berry, *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **392**, 45 (1984).
- [84] A. Fert, R. Asomoza, D.H. Sanchez, D. Spanjaard, et A. Friedrich, *Phys. Rev. B* **16**, 5040 (1977).
- [85] I.A. Campbell et A. Fert, **3**, 747 (1982).
- [86] J.N. Eckstein, I. Bozovic, J. O'Donnell, M. Onellion, et M.S. Rzchowski, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1312 (1996).
- [87] J. O'Donnell, M. Onellion, M.S. Rzchowski, J.N. Eckstein, et I. Bozovic, *Phys. Rev. B* **55**, 5873 (1997).
- [88] J. O'Donnell, M. Onellion, M.S. Rzchowski, J.N. Eckstein, et I. Bozovic, *J. Appl. Phys.* **81**, 4961 (1997).
- [89] J. O'Donnell, J.N. Eckstein, et M.S. Rzchowski, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 218 (2000).
- [90] M. Ziese et S.P. Sena, *J. Phys. Cond. Mat* **10**, 2727 (1998).
- [91] P.A. Stampe, H.P. Kunkel, et Z. Wang ans G. Williams, *Phys. Rev. B* **52**, 335 (1995).
- [92] A.P. Malozemoff, *Phys. Rev. B* **34**, 1853 (1986).
- [93] V.S. Amaral, A.A.C.S. Lourenço, J.P. Araújo, A.M. Pereira adn J.B. Sousa, P.B. Tavares, J.M. Vieira, E. Alves, M.F. da Silva, et J.C. Soares, *J. Appl. Phys.* **87**, 5570 (2000).
- [94] M.J. Sablik, P. Pureur, G. Creuzet, A. Fert, et P.M. Levy, *Phys. Rev. B* **28**, 3890 (1983).

- [95] B. Martínez, J. Fontcuberta, A. Seffar, J.L. García-Muñoz, S. Piñol, et X. Obradors, Phys. Rev. B **54**, 10001 (1996).
- [96] J.H. Park, E. Vescovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, et T. Venkatesan, Phys. Rev. Lett. **81**, 1953 (1998).
- [97] F. Ott, M. Viret, R. Borges, R. Lyonnet, E. Jacquet, C. Fermon, et J.P. Contour, J. Magn. Magn. Mater. **211**, 200 (2000).
- [98] M.J. Calderón, L. Brey, et F. Guinea, Phys. Rev. B **60**, 6698 (1999).
- [99] J. Choi, J. Zhang, S.L. Liou, P.A. Dowben, et E.W. Plummer, Phys. Rev. B **59**, 13453 (1999).
- [100] A. Gupta, G.Q. Gong, G. Xiao, P.R. Dumcombe, et P. Trouilloud, Phys. Rev. B **54**, R15629 (1996).
- [101] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, et C.N.R. Rao, Appl. Phys. Lett. **68**, 2291 (1996).
- [102] Ll. Balcells, B. Martínez, et J. Fontcuberta, Phys. Rev. B **58**, R14697 (1998).
- [103] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, N.P. Ong, et B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
- [104] M. Bibes, B. Martínez, J. Fontcuberta, V. Trtík, F. Benítez, C. Ferrater, F. Sánchez, et M. Varela, Phys. Rev. B **60**, 1 (1999).
- [105] J.H. Park, E. Vescovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, et T. Venkatesan, Nature (London) **392**, 794 (1998).
- [106] D.C. Worledge et T.H. Geballe, Appl. Phys. Lett. **76**, 900 (2000).
- [107] M. Jullière, Phys. Lett. **54A**, 225 (1975).
- [108] M. Ziese, Phys. Rev. B **60**, R738 (1999).
- [109] H. Itoh, T. Oshawa, et J. Inoue, Phys. Rev. Lett. **84**, 2501 (2000).
- [110] H.Y. Hwang et S.W. Cheong, in *Colossal Magnetoresistance Oxides* ed. by Y. Tokura (Gordon and Breach, Monographs in Condensed Matter Science) (1998).
- [111] Y. Lu, W. Li, G.Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J.Z. Sun, Y.Y. Wang, et V.P. Dravid, Phys. Rev. B **54**, R8357 (1996).
- [112] Y. Xu, V. Dworak, A. Dreschler, et U. Hartmann, Appl. Phys. Lett. **74**, 2513 (1999).
- [113] F.J. Cadieu, L. Chen, B. Li, et T. Theodoropoulos, Appl. Phys. Lett. **75**, 3369 (1999).
- [114] Ll. Balcells, R. Enrich, J. Mora, A. Calleja, J. Fontcuberta, et X. Obradors, Appl. Phys. Lett. **69**, 1486 (1996).
- [115] Ll. Balcells, J. Cifre, A. Calleja, J. Fontcuberta, M. Varela, et F. Benítez, Sensors and Actuators **81**, 64 (2000).
- [116] S.D. Tyagi, S.E. Lofland, M. Dominguez, S.M. Bhargat, C. Kwon, M.C. Robson, R. Ramesh, et T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **68**, 2893 (1996).

- [117] J.Y. Gu, C. Kwon, M.C. Robson, Z. Trajanovic, K. Ghosh, R.P. Sharma, R. Shreekala, M. Rajeswari, T. Venkatesan, R. Ramesh, et T.W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1763 (1997).
- [118] W. Zhang, I.W. Boyd, N.S. Cohen, Q.T. Bui, et Q.A. Pankhaurst, *Appl. Surf. Sci.* **109**, 350 (1997).
- [119] N.C. Yeh, C.C. Fu, J.Y.T. Wei, R.P. Vasquez, J. Huynh, S.M. Maurer, G. Beach, et D.A. Beam, *J. Appl. Phys.* **81**, 5499 (1997).
- [120] M. Kawasaki, M. Izumi ans Y. Konishi, T. Manako, et Y. Tokura, *Mat. Sci. Eng. B* **63**, 49 (1999).
- [121] E.S. Vlachov, R.A. Chakalov, R.I. Chakalova, K.A : Nenkov, K. Dörr, A. Handstein, et K.H. Müller, *J. Appl. Phys.* **83**, 2152 (1998).
- [122] T. Walter, K. Dörr, K.H. Müller, B. Holzapfel, D. Eckert, M. Wolf ans D. Schläfer, L. Schlutz, et R. Grötzschel, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2218 (1999).
- [123] C.J. Lu, Z.L. Wang, C. Kwon, et Q.X. Jia, *J. Appl. Phys.* **88**, 4032 (2000).
- [124] R.A. Rao, D. Lavric, T.K. Nath, C.B. Eom, L. Wu, et F. Tsui, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3294 (1998).
- [125] J. Aarts, S. Freisem, R. Hendrikx, et H.W. Zandbergen, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3294 (1998).
- [126] H.W. Zandbergen, S. Fresien, T. Nojima, et J. Aarts, *Phys. Rev. B* **60**, 10259 (1999).
- [127] H.W. Zandbergen, J. Jansen, S. Freisem, T. Nojima, et J. Aarts, *Phil. Mag. A* **80**, 337 (2000).
- [128] H. Gao et W.D. Nix, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 173 (1999).
- [129] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, et H. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994).
- [130] M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, et H. Koinuma, *Appl. Surf. Sci.* **107**, 102 (1994).
- [131] G. Koster, B.L. Kropman, G. Rijnders, D.H.A. Blank, et H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2920 (1998).
- [132] M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, et Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2497 (1998).
- [133] R.A. Rao, D. Lavric, T.K. Nath, C.B. Eom, L. Wu, et F. Tsui, *J. Appl. Phys.* **85**, 4794 (1999).
- [134] K.A. Thomas, P.S.I.P.N. de Silva, L.F. Cohen, A. Hossain, M. Rajeswari, T. Venkatesan, R. Hiskes, et J.L. MacManus-Driscoll, *J. Appl. Phys.* **84**, 3939 (1998).
- [135] A. Biswas, M. Rajeswari, R.C. Srivastava, Y.H. Li, T. Venkatesan, R.L. Greene, et A.J. Millis, *Phys. Rev. B* **61**, 9665 (2000).

- [136] G.M. Gross, F.S. Razavi, R.B. Praus, et H.U. Habermeier, *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 22 (2000).
- [137] A.M. Haghiri-Gosnet, J. Wolfman, B. Mercey, C. Simon, P. Lecoeur, M. Korzenski, M. Hervieu, R. Desfeux, et G. Baldinozzi, *J. Appl. Phys.* **88**, 4257 (2000).
- [138] J.Y. Gu, S.B. Ogale, M. Rajeswari, T. Venkatesan, R. Ramesh, V. Radmilovic, U. Dahmen, G. Thomas, et T.W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1113 (1998).
- [139] K. Dörr, K.H. Müller, E.S. Vlakhov, R.A. Chakalov, R.I. Chakalova, K.A. Nenkov, A. Handstein, B. Holzapfel, et L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **83**, 7079 (1998).
- [140] X.L. Wang, S.X. Dou, H.K. Liou, M. Ionescu, et B. Zeimetz, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 396 (1998).
- [141] S. Pignard, H. Vincent, J.P. Sénateur, H. Fröhlich, et J. Šouc, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 999 (1998).
- [142] C. Dubourdieu, M. Audier, J.P. Sénateur, et J. Pierre, *J. Appl. Phys.* **86**, 6945 (1999).
- [143] A. de Andrés, M. García-Hernández, et J.L. Martínez, *Phys. Rev. B* **60**, 7328 (1999).
- [144] D.K.C. Mac Donald, *Handbuch der Physik* (Springer Verlag Berlin) **14**, 137 (1956).
- [145] J.Z. Sun, D.W. Abraham, R.A. Rao, et C.B. Eom, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3017 (1999).
- [146] R.P. Borges, W. Guichard, J.G. Lunney, J.M.D. Coey, et F. Ott, *J. Appl. Phys.* (2001).
- [147] H.L. Ju, K. M. Krishnan, et D. Lederman, *J. Appl. Phys.* **83**, 7073 (1998).
- [148] C. Kwon, M.C. Robson, K.C. Kim, J.Y. Gu, S.E. Lofland, S.M. Barghat, Z. Trajanovic, M. Rajeswari, T. Venkatesan, A.R. Kratz, R.D. Gómez, et R. Ramesh, *J. Magn. Magn. Mater.* **172**, 229 (1997).
- [149] K. Steenbeck et R. Hiergeist, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1778 (1999).
- [150] B.D. Cullity, *Introduction to magnetic materials* (Addison-Wesley, Reading, MA) 215 (1972).
- [151] T.K. Nath, R.A. Rao, D. Lavric, C.B. Eom, L. Wu, et F. Tsui, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1615 (1999).
- [152] Q. Li, *J. Appl. Phys.* (2001).
- [153] A.J. Millis, T. Darling, et A. Migliori, *J. Appl. Phys.* **83**, 1588 (1998).
- [154] H.S. Wang, E. Wertz, Y.F. Hu, Qi Li, et D.G. Schlom, *J. Appl. Phys.* **87**, 7409 (2000).
- [155] R.B. Praus, G.M. Gross, F.S. Razavi, et H.U. Habermeier, *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 41 (2000).
- [156] L.B. Steren, M. Sirena, et J. Guimpel, *J. Appl. Phys.* **87**, 6755 (2000).
- [157] J.Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, P.R. Duncombe, A. Gupta, et R.B. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1769 (1997).

- [158] J.Z. Sun, Phil. Trans. R. Soc. London A **356**, 1693 (1998).
- [159] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, et Y. Kubo, Appl. Phys. Lett. **74**, 290 (1999).
- [160] M.H. Jo, N.D. Mathur, N.K. Todd, et M. Blamire, Phys. Rev. B **61**, R14905 (2000).
- [161] J.M. de Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, et A. Vaurès, Phys. Rev. Lett. **82**, 4288 (1999).
- [162] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, K. O'Donnell, et E. Steinbeiß, Appl. Phys. Lett. **71**, 968 (1997).
- [163] J. Klein, C. Höfener, S. Uhlenbruck, L. Alff, B. Büchner, et R. Gross, Europhys. Lett **47**, 371 (1999).
- [164] R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B.H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Y. Lu, W. Mader, J.B. Philipp, M.S.R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus, S. Uhlenbruck, et B. Wiedenhorst, J. Magn. Magn. Mater. **211**, 150 (2000).
- [165] C. Höfener, J.B. Philipp, J. Klein, L. Alff, A. Marx, B. Büchner, et R. Gross, Europhys. Lett **50**, 681 (2000).
- [166] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, H.G. Schmidt, et E. Steinbeiß, Appl. Phys. Lett. **73**, 2506 (1998).
- [167] W. Westerburg, F. Martin, S. Freidrich, M. Maier, et G. Jakob, J. Appl. Phys. **86**, 2173 (1999).
- [168] D.J. Miller, Y.K. Lin, V. Vlasko-Vlasov, et U. Welp, J. Appl. Phys. **87**, 6758 (2000).
- [169] S.P. Isaac, N.D. Mathur, J.E. Evetts, et M.G. Blamire, Appl. Phys. Lett. **72**, 2038 (1998).
- [170] J.B. Philipp, C. Höfener, S. Thienhaus, J. Klein, L. Alff, et R. Gross, Phys. Rev. B **62**, R9248 (2000).
- [171] N.K. Todd, N.D. Mathur, et M.G. Blamire, J. Appl. Phys. ??, ?? (2001).
- [172] C. Kwon, Q.X. Jia, Y. Fan, M.F. Hundley, D.W. Reagor, J.Y. Coulter, et D.E. Peterson, Appl. Phys. Lett. **72**, 486 (1998).
- [173] C. Sritiwarawong et M. Ziese, Appl. Phys. Lett. **73**, 1140 (1998).
- [174] M. Ziese, G. Heydon, R. Hölne, P. Esquinazi, et J. Dienelt, Appl. Phys. Lett. **74**, 1481 (1999).
- [175] R. Rubí, Travail de recherche (Tesina Universitat Autònoma de Barcelona, ICMAB-CSIC) (2000).
- [176] G. Herranz, Projet de fin d'études (ICMAB - Universitat Politècnica de Barcelona) (2000).
- [177] E.H. Hall, Am. J. Math. **2**, 287 (1879).
- [178] E.H. Hall, Am. J. Sci. **19**, 200 (1880).
- [179] K. Lark-Horovitz et V.A. Johnson, *Methods of experimental physics* (Academic Press New-York and London) **6B**, 145 (1959).

- [180] I. Diez, Conversation privée .
- [181] J. Gil, Conversation privée .
- [182] M.A. James et T. Hibma, Surf. Sci. **433**, 718 (1999).
- [183] M. Lippma, K. Takahashi, A. Ohtomo, S. Ohashi, T. Ohnishi, N. Nakagawa, T. Sato, M. Iwatsuki, H. Koinuma, et M. Kawasaki, Mat. Sci. Eng. B **56**, 111 (1998).
- [184] K. Iwahori, S. Watanabe, M. Kawai, K. Mizuno, K. Sasaki, et M. Yoshimoto, J. Appl. Phys. **88**, 7099 (2000).
- [185] Y. Konishi, M. Kasai, M. Izumi, M. Kawasaki, et Y. Tokura, Mat. Sci. Eng. B **56**, 158 (1998).
- [186] A. Biswas, M. Rajeswari, R.C. Srivastava, T. Venkatesan, R.L. Greene, Q. Lu, A.L. de Lozanne, et A.J. Millis, cond-mat/0102321 (2001).
- [187] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, T.G. Maris, G. Kallias, M. Pissas, D. Niarchos, C. Dimitropoulos, et J. Dolinsek, Phys. Rev. Lett. **84**, 761 (2000).
- [188] G. Allodi, D. de Renzi, G. Guidi, F. Licci, et M.W. Pieper, Phys. Rev. B **56**, 6036 (1997).
- [189] E.A. Turov et P. Petrov, "Nuclear Magnetic Resonance in Ferro- and Antiferromagnets" (Halsted Press, New York) (1972).
- [190] J.M. Zuo et J. Tao, Phys. Rev. B **63**, 060407 (2001).
- [191] T. Mizokawa, D.I. Khomskii, et G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B **63**, 024403 (2001).
- [192] R. Zhang et R.F. Willis, Phys. Rev. Lett. **86**, 2665 (2001).
- [193] S.N. Kaul, Phys. Rev. B **27**, 5761 (1983).
- [194] M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, et S. Nadolski, proposé pour publication dans Phys. Rev. Lett. (2001).
- [195] V. Trtík, C. Ferrater, F. Sánchez, M. Varela, J. Fontcuberta, M. Bibes, et B. Martínez, J. Cryst. Growth **209**, 842 (2000).
- [196] R. Aguiar, V. Trtík, F. Sánchez, C. Ferrater, et M. Varela, Thin Solid Films **304**, 225 (1997).
- [197] M. Varela, V. Trtík, C. Guerrero, J. Roldán, F. Benítez, , C. Ferrater, F. Sánchez, M. Bibes, R. Rubí, L. Fábrega, B. Martínez, et J. Fontcuberta, Proceedings of the International Semiconductor Conference, Roumanie (1999).
- [198] F. Sánchez, R. Aguiar, V. Trtík, C. Guerrero, C. Ferrater, et M. Varela, J. Mat. Res. **13**, 1422 (1998).
- [199] D.G. Schlom, E.S. Hellman, E.H. Hartford Jr., C.B. Eom, J.C. Clark, et J. Mannhart, J. Mat. Res. **11**, 1336 (1996).
- [200] J. Fontcuberta, M. Bibes, B. Martínez, V. Trtík, C. Ferrater, F. Sánchez, et M. Varela, Appl. Phys. Lett. **74**, 1743 (1999).

- [201] H. Suzuki, H. Kurosawa, K. Miyagawa, Y. Hirotsu, M. Era, T. Yamashita, Y. Hisanori, et T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1648 (1990).
- [202] H. Suzuki, Y. Fujiwara, Y. Hirotsu, T. Yamashita, et T. Oikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1601 (1993).
- [203] O.Y. Gorbenko, A.R. Kaul, A.A. Bosak, I.E. Graboy, H.W. Zandbergen, V.L. Svetchnikov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, et K.I. Kugel, *Solid State Comm.* **114**, 407 (2000).
- [204] F. Benítez, F. Sánchez, V. Trtík, M. Varela, M. Bibes, B. Martínez, et J. Fontcuberta, *Appl. Phys. A* **69**, S501 (1999).
- [205] J. Fontcuberta, M. Bibes, B. Martínez, V. Trtík, C. Ferrater, F. Sánchez, et M. Varela, *J. Magn. Magn. Mater* **211**, 217 (2000).
- [206] M. Bibes, B. Martínez, J. Fontcuberta, V. Trtík, F. Benítez, F. Sánchez, et M. Varela, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2120 (1999).
- [207] M. Bibes, D. Hrabovsky, B. Martínez, A.R. Fert, V. Trtík, M. Varela, et J. Fontcuberta, *J. Appl. Phys* accepted for publication (2001).
- [208] H.Y. Hwang et S.W. Cheong, *Science* **278**, 1607 (1997).
- [209] P.B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, et G. Santi, *Phys. Rev. B* **53**, 4393 (1996).
- [210] D.J. Singh, *J. Appl. Phys.* **79**, 4818 (1996).
- [211] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J.E. Crow, et R.P. Guertin, *Phys. Rev. B* **56**, 321 (1997).
- [212] Y. Suzuki, H.Y. Hwang, S.W. Cheong, T. Siegrist, R.B. van Dover, A. Asamitsu, et Y. Tokura, *J. Appl. Phys.* **83**, 7064 (1998).
- [213] M. Bibes, B. Martínez, J. Fontcuberta, V. Trtík, C. Ferrater, F. Sánchez, M. Varela, R. Hiergeist, et K. Steenbeck, *J. Magn. Magn. Mater* **211**, 206 (2000).
- [214] M. Bibes, O. Gorbenko, B. Martínez, A. Kaul, et J. Fontcuberta, *J. Magn. Magn. Mater* **211**, 47 (2000).
- [215] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, et Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (98).
- [216] Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez, et J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 781 (2001).
- [217] F.J. Jedema, A.T. Filip, et B.J. van Wees, *Nature* **410**, 345 (2001).

Resumen

Los materiales objeto de estudio en esta Tesis son óxidos de Mn del tipo $L_{1-x}A_xMnO_3$ ($L=La$, $A=Ca$, Sr) con $x=1/3$, que presentan una transición paramagnetismo-ferromagnetismo a temperaturas del orden de $T_C \simeq 300$ K. En la zona paramagnética la resistencia eléctrica del material tiene un comportamiento de tipo semiconductor que cambia a metálico al atravesar la temperatura de transición magnética T_C , es decir, exhibe una transición del tipo metal-aislante en las proximidades de T_C . La aplicación de un campo magnético externo favorece la aparición del orden ferromagnético produciendo un desplazamiento de la transición metal-aislante hacia temperaturas más elevadas. Este desplazamiento genera una fuerte disminución de la resistividad intrínseca cerca de esta transición, dando lugar a la aparición de un importante efecto magnetoresistivo que se ha dado en llamar magnetoresistencia colosal. Dado el complicado entramado de los diferentes fenómenos físicos concurrentes en las manganitas, estos óxidos tienen un gran interés tanto desde el punto de vista básico, para el estudio de la fenomenología de los sistemas de electrones fuertemente correlacionados, como desde el punto de vista del desarrollo de nuevos dispositivos para la electrónica de espín.

Dentro de este marco, esta tesis está organizada en tres apartados :

1. Una gran parte del trabajo experimental ha consistido en el desarrollo y la automatización de un sistema de crecimiento de láminas de óxidos magnéticos mediante pulverización catódica de radiofrecuencia (sputtering RF). Este equipo funciona con una cámara de alto vacío cuya atmósfera está controlada mediante dos bombas, electroválvulas y fluxómetros. Los distintos elementos del sistema (calefactores, portasustratos, magnetrones, etc) se controlan por ordenador, lo cual permite realizar procesos de fabricación de muestras de forma totalmente automática.
2. La segunda parte del trabajo consiste en controlar el crecimiento de láminas delgadas de manganitas de valencia mixta, básicamente el compuesto $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$, a nivel nanoscópico. La influencia de las condiciones de depósito (temperatura, velocidad, etc) sobre los distintos parámetros claves del material (parámetros de celda, temperaturas de transición, resistividad residual, rugosidad superficial, etc) ha sido estudiada de forma extensiva y se ha conseguido la fabricación de láminas de alta calidad de forma reproducible.
3. La parte más importante de la investigación se ha dedicado a intentar determinar el papel que juegan las intercaras en las propiedades físicas en capas de manganita. Como ya es bien sabido, la interacción responsable del ferromagnetismo de este material es muy sensible a las distorsiones de la estructura cristalina, lo cual, combinado con la alta polarización de los portadores de carga, lleva a una magnetoresistencia de bajo campo muy fuerte en cerámicas nanométricas. Esta fuerte polarización también da lugar a una fuerte respuesta a campo débil en uniones túnel. Nuestra contribución consiste en la fabricación de intercaras artificiales de varios tipos (láminas formadas por granos desorientados entre sí, intercaras generadas por laser, uniones bicristalinas) y en la correlación de los resultados experimentales con la caracterización estructural. La influencia de la intercara con el sustrato ($SrTiO_3$, $LaAlO_3$, $NdGaO_3$) ha sido estudiada en capas epitaxiales de distintos grosores (entre 2.4 et 180 nm) totalmente tensionadas. Entre los cambios más espectaculares observados destacan una fuerte bajada de la temperatura de Curie, un aumento de la resistividad y una separación de fases entre regiones aislantes y ferromagnéticas, aislantes y no ferromagnéticas y zonas metálicas y ferromagnéticas. Por otra parte, fenómenos más fundamentales como la magnetoresistencia anisótropa y el efecto Hall anómalo también han sido objeto de estudio y se han intentado correlacionar con el acoplamiento espín-orbita y el estado magnético cerca de la transición ferromagnética.

Summary

This thesis reports on properties of Mn oxides of the type $L_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($L=\text{La}$, $A=\text{Ca}$, Sr) with $x=1/3$. These compounds exhibit a paramagnet-to-ferromagnet transition at $T_C \simeq 300$ K. In the paramagnetic regime, the electric resistance reveals a semi-conducting behaviour that changes to metallic when the temperature becomes lower than T_C . In other words, the magnetic transition is accompanied by an insulator-to-metal transition. The application of an external magnetic field favours the ferromagnetic ordering of Mn moments which leads to a shift of T_C to higher temperatures which in turn produces an important decrease of the intrinsic resistivity close to this transition, giving rise to a strong magnetoresistive effect called colossal magnetoresistance. In these compounds, many interactions have similar energy scales and compete to determine the ground state, making manganites very interesting materials from the basic point of view (related to the study of strongly correlated systems) as well as for the development of new devices for spin electronics.

Within this frame, this thesis is focused on the three following points :

1. The biggest effort in the experimental work has been dedicated to the setup and automation of a radiofrequency sputtering system for the fabrication of thin films of magnetic oxides. This system includes a high vacuum chamber whose atmosphere is controlled by two pumps, electrovalves and fluxmeters. The different elements of the system (substrate heaters and holders, magnetrons, etc) are computer-controlled, which allows the growth of films and heterostructures in a fully automated fashion.
2. The second part of the work consisted in controlling the growth of thin films of mixed valence manganites, mainly $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, at the nanoscopic scale. The influence of several parameters (temperature, growth rate, etc) on the different key characteristics of the material (cell parameters, transition temperatures, residual resistivity, surface roughness, etc) has been extensively studied and the reproducible fabrication of high-quality films has been achieved.
3. The main part of the work is focused on the role of interfaces on the physical properties of manganite thin films. It is well known that the interaction responsible for ferromagnetism in these compounds is very sensitive to structural distortions which, combined with a high polarisation of the charge carriers, leads to a strong low-field magnetoresistance in nanometric ceramic powders. This high polarisation also gives rise to a large low-field response in tunnel junctions. Our contribution consists in the fabrication of artificial interfaces of several types (epitaxial films with in-plane misoriented crystallites, laser-patterned interfaces and bicrystalline junctions) and the correlation of magnetic and magnetotransport results with data from structural analysis. The influence of the interface with the substrate (SrTiO_3 , LaAlO_3 , NdGaO_3) has also been studied by growing fully strained epitaxial films with thicknesses ranging from 2.4 nm to 180 nm. Among the most dramatic effects observed, one can mention a marked decrease of T_C accompanied by an increase of the residual resistivity when reducing the thickness of the films, as well as a multiphase separation between ferromagnetic-metallic, ferromagnetic-insulating and non-ferromagnetic-insulating regions. Apart from this study about the properties of interfaces in manganites, fundamental transport phenomena such as anisotropic magnetoresistance and anomalous Hall effect have been assigned and also investigated. Their magnitude and temperature dependence have been analysed and a semi-quantitative explanation involving the spin-orbit interaction and the electronic texture close to T_C has been proposed.

PUBLICATIONS DANS DES REVUES AVEC COMITE DE LECTURE

1. *Magnetic and transport properties of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition*, V.Trtik, F.Sánchez, M.Varela, M.Bibes, B.Martínez et J.Fontcuberta, JOURN. MAGN. MAGN. MATER. **203**, 256 (1999).
2. *Epitaxial growth of magnetoresistive (00h), (0hh) and (hhh) $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films on (001) Si substrates*, J.Fontcuberta, M.Bibes, B.Martínez, V.Trtik, C.Ferrater, F.Sánchez et M.Varela, APPL. PHYS. LETT. **74**, 1743 (1999).
3. *Magnetoresistance at artificial interfaces in the itinerant $SrRuO_3$ ferromagnet* M.Bibes, B.Martínez, J.Fontcuberta, V.Trtik, F.Benitez, C.Ferrater, F.Sánchez et M.Varela PHYS. REV. B **60**, 9579 (1999).
4. *Laser-patterned arrays of interfaces in magnetoresistive $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films* M.Bibes, B.Martínez, J.Fontcuberta, V.Trtik, F.Benitez, C.Ferrater, F.Sánchez et M.Varela APPL. PHYS. LETT. **75**, 2120 (1999).
5. *Inhomogeneous transport in heteroepitaxial $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ multilayers* M.-H. Jo, N.D. Mathur, J.Evetts, M.G.Balmire, M.Bibes et J.Fontcuberta APPL. PHYS. LETT. **75**, 3689 (1999).
6. *Laser irradiation of $SrTiO_3$ single crystals* F.Benitez, F.Sánchez, V.Trtik, M.Varela, M.Bibes, B.Martínez et J.Fontcuberta APPL. PHYS. A **69**, S501 (1999).
7. *Tunable epitaxial growth of magnetoresistive $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films* J.Fontcuberta, M.Bibes, B.Martínez, V.Trtik, C.Ferrater, F.Sánchez et M.Varela JOURN. APPL. PHYS. **85**, 4800 (1999).
8. *X-ray diffraction study of lattice engineered manganite magnetoresistive films* V. Trtik, C.Ferrater, F.Sánchez, M.Varela, J.Fontcuberta, M.Bibes et B.Martínez JOURN. CRYSTAL GROWTH **209**, 842 (2000).
9. *Alkaline-doped manganese perovskite thin films grown by MOCVD* M.Bibes, O. Gorbenko, B.Martínez, A.Kaul et J.Fontcuberta JOURN. MAGN. MAGN. MATER. **211**, 47 (2000) .
10. *Anisotropic magnetoresistance of (00h), (0hh) et (hhh) $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films on (001) Si substrates* M.Bibes, B.Martínez, J.Fontcuberta, V.Trtik, C.Ferrater, F.Sánchez, M.Varela, R. Hiergeist et K.Steenbeck JOURN. MAGN. MAGN. MATER. **211**, 206 (2000).
11. *Magnetoresistance at artificial interfaces in epitaxial ferromagnetic thin films* J.Fontcuberta, M.Bibes, B.Martínez, V.Trtik, C.Ferrater, F.Sánchez et M.Varela JOURN. MAGN. MAGN. MATER. **211**, 217 (2000).
12. *Cationic ordering control of magnetization in Sr_2FeMoO_6 double perovskites* Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez et J. Fontcuberta APPL. PHYS. LETT. **78**, 781 (2001).
13. *Thickness dependence of surface roughness et transport properties of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films*, M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, S. Sena, B. Martínez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik et E. Jedryka JOURN. APPL. PHYS. **89**, 6686 (2001).
14. *Magneto-optical Kerr effect in laser-patterned $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films* M. Bibes, D. Hrabovsky, B. Martínez, V. Trtik, M. Varela, A.R. Fert et J. Fontcuberta JOURN. APPL. PHYS. **89**, 6958 (2001)
15. *Nanoscale multiphase separation at $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3 / SrTiO_3$ interfaces* M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka et S. Nadolski PHYS. REV. LETT. **87**, 067210 (2001).

16. *Antisite defects and magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6 double perovskite*
J. Navarro, LL.Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez, et J. Fontcuberta
JOURN. PHYS. COND. MAT. **13**, 8481 (2001)
17. *Inhomogeneous electronic properties of nanometric non-relaxed $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films*
M. Bibes, E. Jedryka, M. Wojcik, S. Nadolski, Ll. Balcells, S. Valencia, B. Martínez et J. Fontcuberta
THIN SOLID FILMS **400**, 85 (2001).

COMMUNICATIONS ORALES DANS DES COLLOQUES

Presenting author

1. *Tunable epitaxial growth of magnetoresistive $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films*
M. Bibes, J. Fontcuberta, B. Martínez, V. Trtik, C. Ferrater, F. Sánchez et M. Varela
Oxide Spin Electronics Network (OXSEN) Mid-term review, Oxford (Royaume-Uni), 14 septembre 1998.
2. *Laser-patterned interfaces in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ and $SrRuO_3$ thin films*
M. Bibes, J. Fontcuberta, B. Martínez, V. Trtik, F. Benítez, C. Ferrater, F. Sánchez et M. Varela
Oxide Spin Electronics Network (OXSEN) Progress meeting, Barcelone (Espagne), 29 mars 1999.
3. *Anisotropic magnetoresistance in (00h), (0hh) and (hhh)-oriented $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films*
M. Bibes, J. Fontcuberta, B. Martínez, V. Trtik, C. Ferrater, F. Sánchez, M. Varela, R. Hiergeist et K. Steenbeck
E-MRS meeting, Strasbourg (France), 2 juin 1999.
4. *Tunneling magnetoresistance through artificial grain boundaries in $La_{0.67-x}Y_xCa_{0.33}MnO_3$ thin films grown on top of $SrTiO_3$ bicrystalline substrates*
M. Bibes, J. Fontcuberta, B. Martínez, N.D. Mathur et N.K. Todd
NANOS 2000, Odeillo (France), 28 janvier 2000.
5. *Thickness dependence of surface roughness and transport properties of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films*
M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, S. Sena, V. Laukhin, B. Martínez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka et M.J. Casanove
MMM Intermag meeting, San Antonio (Etats-Unis), 8 janvier 2001.
6. *Magneto-optical Kerr effect in laser-patterned $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films*
M. Bibes, B. Martínez, J. Fontcuberta, D. Hrabovsky, A.R. Fert, V. Trtik et M. Varela
MMM Intermag meeting, San Antonio (Etats-Unis), 9 janvier 2001.
7. *Magnetotransport properties of fully strained epitaxial $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ thin films*
M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, B. Martínez, J. Fontcuberta et M.J. Casanove
E-MRS meeting, Strasbourg (France), 7 juin 2001.
8. *Inhomogeneous electronic properties of nanometric non-relaxed $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films*
M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, B. Martínez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik et E. Jedryka
E-MRS meeting, Strasbourg (France), 8 juin 2001.

Co-author

1. *Tunable epitaxial growth of magnetoresistive $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ thin films*
B. Martínez, M. Bibes, J. Fontcuberta, V. Trtik, C. Ferrater, F. Sánchez et M. Varela
43rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Miami (Etats-Unis); 10 novembre 1998.
2. *Magnetoresistance at artificial interfaces in epitaxial ferromagnetic thin films (invité)*
J. Fontcuberta, M. Bibes, B. Martínez, V. Trtik, C. Ferrater, F. Sánchez et M. Varela
E-MRS meeting, Strasbourg (France), 2 juin 1999
3. *Pulsed laser deposition of metallic oxide thin films for microelectronic applications (invité)*
M. Varela, V. Trtik, C. Guerrero, J. Roldán, F. Benítez, C. Ferrater, F. Sánchez, M. Bibes, R. Rubí, L. Fábrega, B. Martínez et J. Fontcuberta
International Semiconductor Conference, Sinaia (Roumanie), 5-9 Octobre 1999
4. *Laser irradiation of $SrTiO_3$ single crystals*
F. Benítez, F. Sánchez, V. Trtik, M. Varela, M. Bibes, B. Martínez et J. Fontcuberta
COLA meeting, Göttingen (Allemagne), Juillet 1999.
5. *Sr_2FeMoO_6 double perovskites : are they alternative materials for spin devices ? (invité)*
J. Fontcuberta, J. Navarro, Ll. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig and B. Martínez,

Multimetox workshop, Vilnius (Lithuanie), février 2000.

6. *New materials for spin electronics* (**invité**)

J. Fontcuberta, Ll. Balcells, J. Navarro, F. Sandiumenge, M. Bibes, S. Valencia, M.J. Casanove, M. Wojcik, E. Jedryka et S. Nadolski

Reunión del Grupo Especializado de Física del Estado Sólido, Madrid (Espagne), février 2001.