



**HAL**  
open science

# Réalisation et étude d'hétérostructures à base du manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ pour des capteurs magnétiques oxydes ultrasensibles

Aurélie Solignac

► **To cite this version:**

Aurélie Solignac. Réalisation et étude d'hétérostructures à base du manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  pour des capteurs magnétiques oxydes ultrasensibles. Autre [cond-mat.other]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66542 . tel-00836295

**HAL Id: tel-00836295**

**<https://theses.hal.science/tel-00836295>**

Submitted on 20 Jun 2013

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique du Solide  
(Ecole doctorale 107)

Présentée par

**Aurélie Solignac**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

Réalisation et étude d'hétérostructures à base du manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  pour des capteurs magnétiques oxydes ultrasensibles.

Soutenance prévue le 26 Novembre 2012 devant le jury composé de :

Niels Keller	Professeur à l'Université de Versailles	Rapporteur
Bertrand Raquet	Professeur à l'INSA de Toulouse	Rapporteur
Bernard Dieny	Chercheur CEA-HDR, SPINTEC	Examineur
Jérôme Lesueur	Professeur à l'ESPCI	Président
Philippe Lecoeur	Professeur à l'Université Paris Sud	Examineur
Myriam Pannetier-Lecoeur	Chercheur CEA-HDR	Directrice de thèse



# Résumé

Les matériaux oxydes possèdent une physique très riche et une large gamme de propriétés qui en font des matériaux très attractifs les applications. Notre but est d'utiliser ces matériaux oxydes pour améliorer les performances de capteurs magnétiques ultrasensibles appelés capteurs mixtes à 77K. Ces capteurs combinent un transformateur flux champ supraconducteur en YBaCuO fonctionnant à 77K et la magnétorésistance d'une jonction tunnel dont les électrodes sont composées du manganite demi-métallique  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO). Durant cette thèse, nous avons développé l'élément clé de ce capteur qu'est la jonction tunnel. Toutes les hétérostructures oxydes ont été déposées par ablation laser. Après avoir vérifié les propriétés de films minces de LSMO et obtenu une couche de référence avec des bicouches LSMO dopé Ru / LSMO, nous avons étudié des jonctions tunnel de type LSMO dopé Ru / LSMO/SrTiO<sub>3</sub>/LSMO. Sur cet empilement inédit, des magnétorésistances tunnel (TMR) allant jusqu'à 300% ont été mesurées. Le bruit a été caractérisé pour la première fois dans des jonctions tunnel oxydes. Nous nous sommes aussi intéressés au couplage antiferromagnétique à l'interface du LSMO et du SrRuO<sub>3</sub> afin de piéger un film de LSMO. Des cycles asymétriques inhabituels ont été observés sur ces bicouches. Des mesures magnétométriques, de réflectivité de neutrons polarisés et des simulations ont alors été combinées pour comprendre le comportement magnétique des bicouches. Cette étude a montré que le couplage antiferromagnétique n'est pas homogène à l'interface entre le LSMO et le SrRuO<sub>3</sub>.

## Mots clés :

Interfaces  
Oxydes perovskites  
Jonctions tunnel magnétiques  
Couplage magnétique  
Capteur magnétique

## Abréviations et notations utilisés

### a) Abréviations

Matériau	Abréviation
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	LSMO
$(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Mn}_{0.93}\text{Ru}_{0.07})\text{O}_3$	LSMRO ou LSMO dopé Ru
$\text{SrTiO}_3$	STO
$\text{SrRuO}_3$	SRO
$\text{NdGaO}_3$	NGO
$\text{LaAlO}_3$	LAO
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	YBCO

### b) Notations cristallographiques

La maille cristallographie de référence et le matériau considéré sont notés en indice :

[hkl]	Direction	(hkl)	Plan
$[\text{hkl}]_o$	Maille orthorhombique	$[\text{hkl}]_{o,\text{SRO}}$	Dans le SRO
$[\text{hkl}]_c$	Maille cubique	$[\text{hkl}]_{o,\text{LSMO}}$	Dans le LSMO
$[\text{hkl}]_{pc}$	Maille pseudo-cubique	$[\text{hkl}]_{o,\text{STO}}$	Dans le STO

### c) Unités de magnétisme

Les unités de magnétisme dans ce manuscrit sont exprimées dans le système M.K.S.A. ou système international. Néanmoins, certaines publications travaillant dans le système C.G.S., une table de conversion des unités et des grandeurs les plus utilisées est donnée ci-dessous.

Grandeur ou Constante	C.G.S	M.K.S.A ou S.I.
Induction magnétique B	1 G	$10^{-4}$ T
Champ magnétique H	1 Oe	$10^3/4\pi$ A/m
Aimantation volumique M	1 emu/cm <sup>3</sup>	$10^3$ A/m
Moment magnétique m	1 emu = 1 erg/G	$10^{-3}$ A.m <sup>2</sup> = $10^{-3}$ J/T
Anisotropie volumique K	1 erg/cm <sup>3</sup>	$10^{-1}$ J/m <sup>3</sup>
Susceptibilité $\chi$	1 emu/cm <sup>3</sup> /Oe	$4\pi$ (sans dimension)
$\mu_0$	1 (sans dimension)	$4\pi \cdot 10^{-7}$ T.m/A
$\mu_B$	$9,274015 \cdot 10^{-21}$ erg/G	$9,274015 \cdot 10^{-24}$ J/T

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I Le magnétisme dans les oxydes</b>	<b>9</b>
I.1 Origine du magnétisme dans la matière : les interactions d'échange [1] .....	9
I.1.1 Ordre magnétique .....	10
I.1.2 Moment magnétique atomique .....	11
I.1.3 Ferromagnétisme localisé .....	11
I.1.4 Ferromagnétisme itinérant .....	12
I.1.5 Système d'électrons fortement corrélés .....	14
I.1.6 Autres couplages dû à l'environnement .....	15
I.2 Le magnétisme dans les oxydes pérovskites : exemple du manganite à valence mixte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .....	17
I.2.1 Champ cristallin .....	18
I.2.2 Effet Jahn-Teller .....	19
I.2.3 Interactions d'échange .....	20
I.2.4 Diagramme de phase .....	22
I.3 Le renversement d'une couche magnétique .....	23
I.3.1 Les énergies mises en jeu .....	23
I.3.2 Les anisotropies magnétiques .....	23
I.3.3 Le modèle de retournement uniforme de Stoner Wohlfarth .....	25
I.3.4 Les domaines magnétiques et retournement non uniforme .....	27
I.4 Couplage magnétique entre deux couches magnétiques .....	28
I.4.1 Couplage d'échange .....	28
I.4.2 Couplage par « pinholes » .....	29
I.4.3 Couplage via les électrons de conduction .....	30
I.4.4 Couplage à travers une barrière tunnel .....	30
I.4.5 Couplages dipolaires ou magnétostatiques .....	31
I.4.6 Couplage biquadratique .....	32
I.5 Importance de l'interface et de la contrainte dans les oxydes .....	33
I.5.1 La contrainte .....	33
I.5.2 L'interface .....	34
I.5.3 Exemple de l'interface LSMO/STO .....	35
Références .....	39

<b>Chapitre II</b>	<b>Dispositifs expérimentaux</b>	<b>45</b>
II.1	Dépôt des films minces par ablation laser .....	45
II.1.1	Principe de l'ablation laser et paramètres de contrôle .....	45
II.1.2	Caractéristiques du système de dépôt utilisé .....	47
II.1.3	Modes de croissance des films minces .....	48
II.1.4	La préparation des substrats.....	52
II.2	Caractérisations de surface, structurale et magnétique des dépôts pleine couche .....	53
II.2.1	Topographie des surfaces : microscope à force atomique (AFM).....	53
II.2.2	Etude cristallographique : Diffraction des Rayons X.....	55
II.2.3	Caractérisation structurale et magnétique : Réflectivité.....	59
II.2.4	Mesures magnétométriques (SQUID et VSM).....	68
II.3	Microfabrication des dispositifs.....	73
II.3.1	Microfabrication des couches minces.....	73
II.3.2	Microfabrication des jonctions tunnels.....	76
II.4	Etude du transport dans les dispositifs lithographiés.....	78
II.4.1	Les mesures de transport et de magnéto-transport .....	78
II.4.2	Les mesures de bruit .....	79
	Références .....	87
<b>Chapitre III</b>	<b>Couches minces magnétiques de LSMO</b>	<b>89</b>
III.1	Propriétés de films minces de LSMO : état de l'art.....	89
III.1.1	Structure cristalline .....	89
III.1.2	Le magnétisme.....	90
III.1.3	Le transport.....	92
III.1.4	Le bruit.....	93
III.2	Etude des propriétés de nos films minces de LSMO déposés sur STO(001) .....	95
III.2.1	Etude de la qualité cristalline (AFM et RX).....	95
III.2.2	Mesures magnétométriques .....	98
III.2.3	Mesures en réflectivité de neutrons polarisés .....	99
III.2.4	Mesures en transport.....	101
III.2.5	Etude du bruit dans des yokes de LSMO .....	102
III.2.6	Conclusion .....	107
III.3	Etude de couches de référence possibles pour les jonctions.....	107
III.3.1	Etude bibliographique.....	107
III.3.2	Les essais réalisés .....	109
III.3.3	Conclusion .....	116
	Références .....	117

## **Chapitre IV Couplage antiferromagnétique non homogène à l'interface du LSMO et du SRO** **122**

IV.1 Le SRO, un matériau ferromagnétique itinérant.....	122
IV.1.1 Structure cristallographique et propriétés magnétiques du SRO : état de l'art.....	122
IV.1.2 Rappel sur les propriétés magnétiques du LSMO .....	126
IV.2 Couplage antiferromagnétique à l'interface SRO/LSMO : état de l'art .....	126
IV.3 Liste des échantillons mesurés.....	129
IV.4 Etude des propriétés de films minces de SRO .....	130
IV.4.1 Caractérisation cristallographique (AFM et XRD).....	130
IV.4.2 Caractérisations magnétiques .....	132
IV.4.3 Conclusion sur le film simple de SRO .....	133
IV.5 Etude de bicouches LSMO/SRO déposées en mode « couche-par-couche ».....	134
IV.5.1 Caractérisation cristallographique (AFM et XRD).....	134
IV.5.2 Caractérisations magnétiques (VSM et SQUID).....	137
IV.5.3 Le modèle à deux couplages : simulations et mesures de PNR.....	141
IV.5.4 Etude de l'orientation du champ magnétique appliqué dans le plan .....	152
IV.5.5 Conclusion .....	155
IV.6 Etude de bicouches LSMO/SRO en fonction du mode de croissance du SRO .....	156
IV.6.1 Mode de croissance.....	158
IV.6.2 Mesures magnétiques.....	158
IV.6.3 Mesures en microscopie Kerr perpendiculaire .....	160
IV.6.4 Conclusion sur les conditions de croissance.....	164
Conclusion.....	165
Références .....	166

## **Chapitre V Les jonctions tunnel** **170**

V.1 Jonctions tunnel magnétiques : étude théorique .....	170
V.1.1 Le transport électronique dans le régime tunnel.....	170
V.1.2 Electrodes magnétiques : effet tunnel dépendant du spin.....	174
V.1.3 Effet tunnel assisté.....	176
V.2 Jonctions LSMO/STO/LSMO : étude bibliographique .....	177
V.2.1 Le SrTiO <sub>3</sub> .....	177
V.2.2 Le LSMO, un matériau demi-métallique en transport.....	177
V.2.3 Les jonctions LSMO/STO/LSMO .....	178
V.3 Jonctions à électrodes de LSMO : du dépôt au magnéto-transport. ....	181
V.3.1 Etude cristallographique .....	181

V.3.2	Etude de la composition (SIMS).....	183
V.3.3	Etude du magnétisme.....	184
V.3.4	Etude du magnéto-transport.....	185
V.3.5	Etude du bruit .....	191
V.3.6	Etude de l'effet de la qualité de la barrière, de l'interface et des électrodes sur les propriétés des jonctions .....	195
V.3.7	Conclusion et la suite de ce travail .....	200
V.4	Vers un comportement de type capteur .....	202
V.4.1	Cycles mineurs de TMR sur nos jonctions .....	202
V.4.2	Jonctions sur NdGaO <sub>3</sub> .....	203
V.5	Vers les premiers capteurs mixtes tout oxyde .....	205
V.5.1	Boucle de Niobium .....	206
V.5.2	Boucle en YBCO .....	207
	Conclusion.....	208
	Références .....	209
	<b>Conclusion</b>	<b>213</b>
	<b>Annexes</b>	<b>215</b>
	Annexe A : Conditions de préparation des substrats de STO (100) et de NGO(110)	215
	Annexe B : Calcul du signal d'extraction mesuré par un gradimètre de 2 <sup>ème</sup> ordre	216
	Annexe C : Suivis de la fabrication d'une jonction tunnel	218
	Annexe D : Calcul du bruit induit par un amplificateur et choix de l'amplificateur	219
	Annexe E : Autres modèles d'asymétrie d'un cycle d'hystérésis	222
	Annexe F : Programme de simulation en Python de cycles d'hystérésis de bicouches dont les films magnétiques sont couplés	224
	Annexe G : Détails des mesures de réflectivité de neutrons polarisés réalisées sur la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm)	228
	Annexe H : Etudes complémentaires du comportement magnétique de bicouches LSMO/SRO déposées dans un mode de croissance couche par couche	231
	Annexe I : Jonction tunnel dont la couche de référence est une bicouche LSMO/SRO	239
	Annexe J : Etude de jonctions de type LSMRO / STO / LSMO	240
	Annexe K : Importance de la microfabrication des jonctions tunnel	243

# Introduction

Les signaux biomagnétiques sont des signaux magnétiques extrêmement petits, de l'ordre de la dizaine à la centaine de femtoteslas ( $10^{-15}\text{T}$ ), produits par une source biologique, par exemple le cœur ou le cerveau. Dans le cerveau, le signal magnétique est créé par l'activité électrique des neurones. La mesure de cette signature magnétique est appelée la magnétoencéphalographie. Des images fonctionnelles du cerveau en temps réel peuvent ensuite être reconstruites à partir des signaux mesurés par un réseau de capteurs positionnés autour du cerveau. Ces images apportent des informations sur le fonctionnement ou le dysfonctionnement du cerveau et peuvent être utilisées en neurosciences cognitives et en médecine.

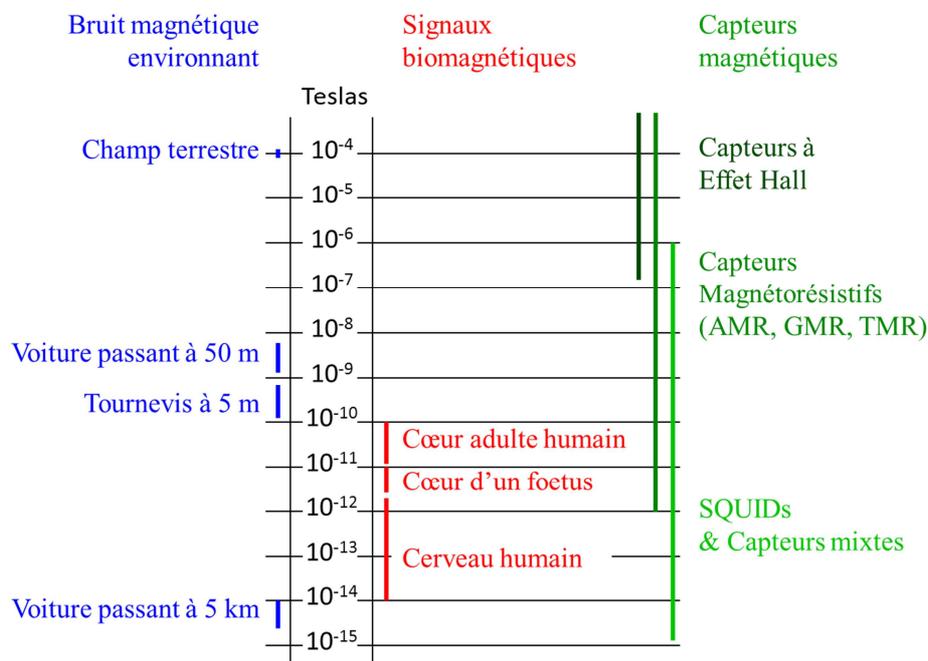


Figure 1 : Echelle de champ magnétique comparant les signaux biomagnétiques, le bruit magnétique environnant et la sensibilité de différents capteurs magnétiques.

Des capteurs extrêmement sensibles sont nécessaires pour détecter ces champs biomagnétiques. Les SQUIDs (Superconducting Quantum Interference Devices) sont pour l'instant les seuls magnétomètres commercialisés capables de mesurer les signaux biomagnétiques. Cependant ce sont des capteurs qui fonctionnent à basse température, voire très basse température (4K) pour une détection optimale de  $2 \text{ à } 3 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$  à 1Hz et pour une surface de capture de  $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ . Les SQUID sont composés d'une boucle supraconductrice contenant deux barrières tunnel de quelques nanomètres de large de matériau isolant, et sont basés sur l'effet Josephson. Les appareils commerciaux de magnétoencéphalographie ont un coût d'achat et de fonctionnement élevé puisque nécessitant un refroidissement des SQUIDs à l'hélium liquide. Afin d'augmenter l'accessibilité à ces machines, il est nécessaire de développer des capteurs aussi sensibles mais fonctionnant à plus

haute température. Des SQUID composés de matériau supraconducteur haute température, de l'YBaCuO par exemple, existent, mais leur détection est limitée à 77K et à 1Hz autour  $100\text{fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ , d'où le développement de la technologie des capteurs mixtes.

Des capteurs de champ magnétique ultra-sensibles appelés capteurs mixtes [1] ont été développés dans le Laboratoire Nanomagnétisme et Oxydes, du Service de Physique de l'Etat Condensé, pour la mesure de signaux biomagnétiques. Ils sont notamment dédiés à la magnétoencéphalographie et à l'Imagerie par Résonance Magnétique à bas champ. Les capteurs mixtes couplent un capteur magnétorésistif et une boucle de capture supraconductrice, servant de transformateur flux-champ. Le capteur à magnétorésistance géante ou tunnel (GMR ou TMR) est positionné au niveau de la constriction de la boucle supraconductrice, pour augmenter sa sensibilité. La boucle supraconductrice est une boucle de capture de flux magnétique. Plus la surface est grande plus le flux est important. La constriction sur la boucle permet de transformer le flux en champ magnétique. En effet, la densité de courant, créée par effet Meissner dans la boucle, est augmentée au niveau de la constriction, ce qui induit des lignes de champ élevées. Au niveau de la constriction, le champ  $H_{//}$  est augmenté d'un facteur 100 à 1000 par rapport au champ magnétique extérieur  $H_{\perp}$ . Un schéma de ce capteur est présenté en Figure 2.

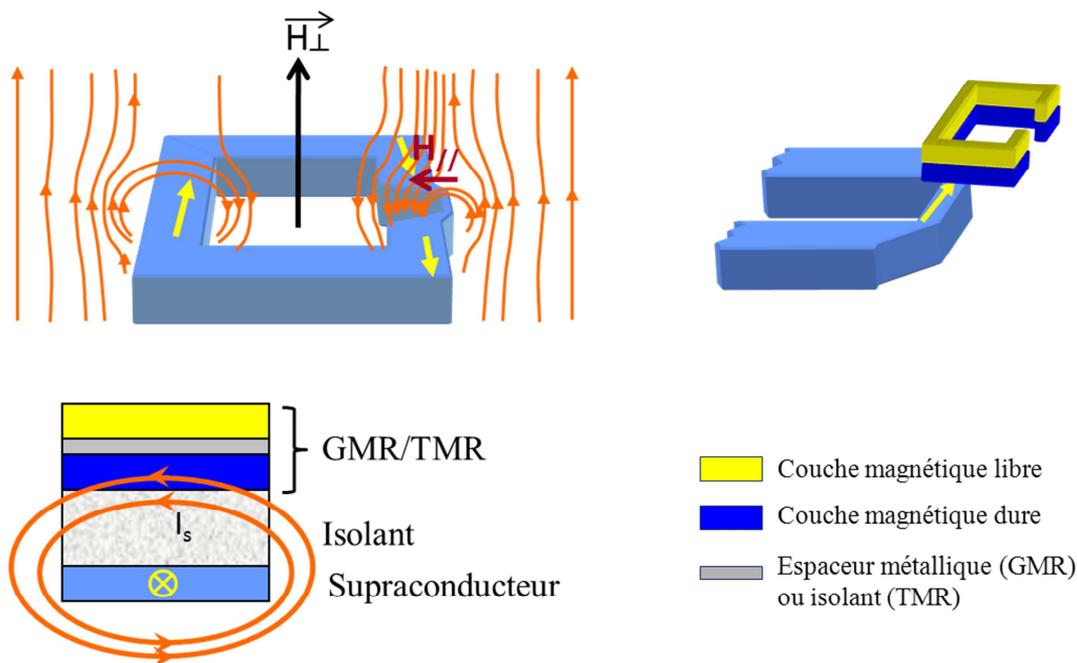


Figure 2. Schéma d'un capteur mixte, comprenant une boucle supraconductrice avec une constriction associée à un capteur magnétorésistif. Le champ à mesurer,  $H_{\perp}$ , est augmenté localement autour de la constriction et est ensuite mesuré par le capteur.

Un élément magnétorésistif est constitué de deux électrodes magnétiques séparées par une fine couche séparatrice dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. Dans le cas d'une magnétorésistance géante, l'espaceur est une couche métallique non magnétique. Dans une magnétorésistance tunnel, l'espaceur est une couche isolante et l'élément est aussi appelé jonction tunnel magnétique. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux

électrodes magnétiques, un courant circule perpendiculairement au plan des couches. La valeur de la résistance d'un tel élément dépend de l'orientation relative des aimantations des électrodes magnétiques et les valeurs extrêmes sont obtenues pour les configurations parallèle et antiparallèle des aimantations (Figure 3). La magnétorésistance MR est alors définie par l'équation 1.

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad 1$$

Le champ coercitif des deux électrodes doit être différent afin qu'un état antiparallèle puisse être stable. L'électrode possédant le champ coercitif le plus faible est appelée couche libre, l'autre couche, de champ coercitif plus élevé est appelé couche dure.

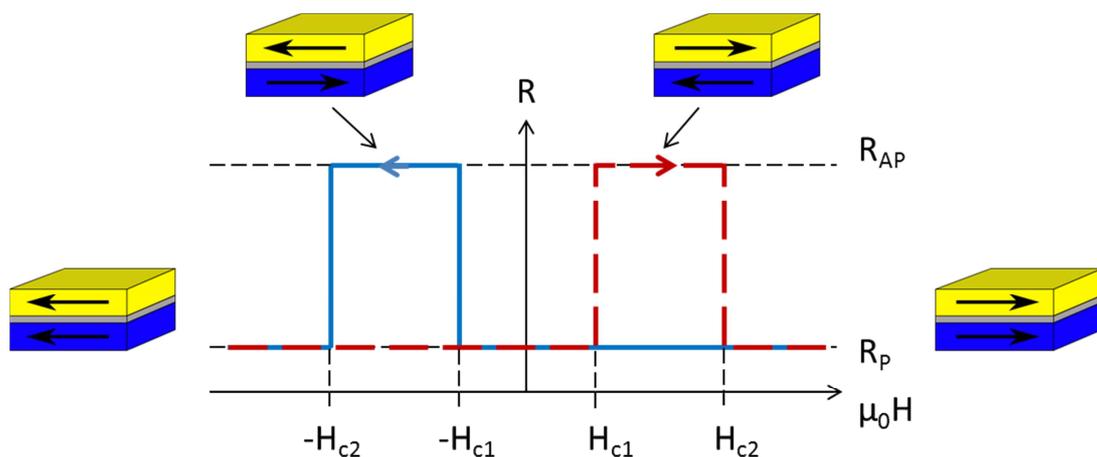


Figure 3 : Résistance en fonction du champ magnétique d'un élément magnétorésistif. La résistance dans l'état antiparallèle  $R_{AP}$  est plus élevée que dans l'état parallèle  $R_P$ , c'est-à-dire lorsque les aimantations des deux couche magnétiques sont parallèles. Lorsque le champ magnétique dépasse le champ coercitif  $H_{ci}$  de la couche  $i$ , l'aimantation de celle-ci se retourne et induit une configuration magnétique différente et donc une résistance différente. Les flèches sur le cycle indiquent le sens de balayage du champ magnétique.

Pour être utilisé comme capteur magnétique, l'élément magnétorésistif doit avoir une variation linéaire de la résistance avec le champ magnétique. Un exemple de réponse attendue d'un capteur à magnétorésistance géante est présenté en Figure 4. Il existe différentes techniques pour obtenir une réponse linéaire. Une des solutions est d'utiliser une couche libre possédant une anisotropie uniaxiale. Le champ magnétique doit être appliqué perpendiculairement à la direction de facile aimantation de cette couche libre et l'aimantation de la couche dure doit être bloquée dans la direction d'application du champ magnétique. De plus, le renversement de l'aimantation de la couche libre doit être uniforme, afin que le signal de sortie soit linéaire. En effet, l'alignement des moments magnétiques de la couche libre avec le champ appliqué est primordial. La présence de domaines magnétiques induit des sauts dans la résistance. Ainsi, la qualité de la couche libre et de son interface avec l'espaceur est primordiale pour la réponse du capteur.

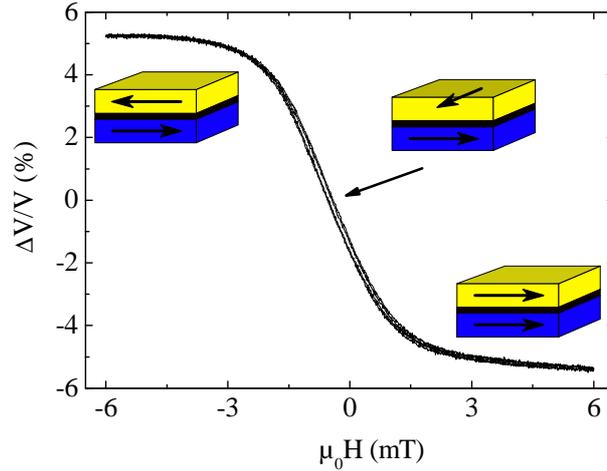


Figure 4 : Réponse d'un capteur GMR. Le champ magnétique est colinéaire à l'aimantation de la couche dure. La couche libre possède une anisotropie uniaxiale perpendiculaire au champ magnétique appliqué. Le courant appliqué est fixe.

Les performances d'un capteur peuvent être estimées à partir de deux grandeurs : la sensibilité et la détectivité.

La sensibilité d'un capteur magnétorésistif  $S_{MR}$  est définie à partir de la pente maximale  $\Delta V/\Delta H$  de la variation de la tension  $V$  aux bornes du capteur avec le champ magnétique  $H$  (Equation 2). La sensibilité d'un capteur (en %/mT) dépend donc de la valeur de la magnétorésistance, mais aussi du champ coercitif de la couche libre. La tension  $V$  mesurée en sortie du capteur est alors une fonction du champ magnétique  $H$  appliqué (Equation 3).

$$S_{MR} = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta H} \text{ avec } V_0 = \frac{V_{AP} + V_P}{2} \quad 2$$

$$V = V_0 \cdot S_{MR} \cdot H \quad 3$$

Un autre paramètre important dans les capteurs est le rapport signal sur bruit SNR. Il est déterminé à partir de la tension mesurée  $V$  en sortie et de la densité spectrale de bruit en tension  $S_V(f)$  (Equation 4).

$$SNR = \frac{V}{S_V(f)} \quad 4$$

La limite de détection ou détectivité  $D$  du capteur, en  $T/\sqrt{\text{Hz}}$ , est ensuite définie comme le champ magnétique à partir duquel le rapport signal sur bruit devient plus grand que 1 (Equation 5).

$$D = \frac{S_V}{\Delta V/\Delta H} \quad 5$$

Les capteurs TMR sont intéressants puisqu'ils ont une consommation faible, grâce à une résistance plus grande, et une sensibilité plus grande que les capteurs GMR. De plus, même si

le bruit dans ces capteurs est aussi plus élevé que dans le cas des GMR, leur détectivité reste plus grande dans le bruit thermique (Tableau 1).

		<b>GMR</b>	<b>TMR</b>
MR totale	%	10	230 (jusqu'à 1000)
Sensibilité	% par mT	2 à 4	35
Consommation	mW	25	0.25
Détectivité @ 1Hz	pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$	610	600
Détectivité dans le bruit thermique	pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$	41	23

*Tableau 1 : Tableau comparatif des performances de capteurs GMR et TMR à température ambiante [2].*

H. Polovy [2] a développé pendant sa thèse des capteurs mixtes à base de GMR et de TMR composés de matériaux métalliques. Une détectivité de l'ordre du femtotesla dans le bruit thermique a été atteinte à 77K en combinant une GMR métallique et une boucle supraconductrice YBaCuO (YBCO) et a permis de mesurer des signaux cardiaques (magnétocardiographie) [3]. L'YBCO est un oxyde supraconducteur possédant une température critique de 92K. Les capteurs TMR à base de Fe/MgO/Fe possèdent la meilleure détectivité. Cependant, ils sont incompatibles avec les boucles supraconductrices YBCO. En effet la croissance de l'YBCO est presque impossible sur les jonctions, et les jonctions qui peuvent être épitaxiées sur YBCO nécessitent un recuit post dépôt qui détruit les propriétés du film supraconducteur. L'utilisation de jonctions tunnel composés de matériaux oxyde pourrait résoudre cette limitation, et permettre de combiner un capteur TMR et une boucle YBCO pour obtenir une meilleur détectivité et une faible consommation.

Les oxydes sont des matériaux qui possèdent une physique extrêmement riche. La famille des oxydes perovskites, par exemple, offre un très large domaine de propriétés : une magnétorésistance colossale et du ferromagnétisme est observée dans les manganites [4], de la supraconductivité haute  $T_C$  est présente dans les cuprates [5], les titanates possèdent des propriétés ferroélectriques [6]. Ces matériaux, ayant la même structure cristalline, et des paramètres de maille similaires, peuvent être épitaxiés les uns sur les autres par dépôt par ablation laser ou par épitaxie à jet moléculaire. Des hétérostructures pérovskites épitaxiées donnent accès à un spectre de fonctionnalités très important et pourraient être, notamment, la base d'une nouvelle forme d'électronique basée sur les oxydes.

Le manganite dopé strontium  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) présente une très forte polarisation en spin et un comportement demi métallique. De plus, le LSMO est ferromagnétique et métallique en dessous de sa température de Curie (360K). En utilisant ce matériau sous forme de jonctions tunnel magnétiques, des capteurs magnétiques TMR très sensibles peuvent alors être fabriqués. En effet, des valeurs de TMR de 2000% [7, 8] ont été très récemment reportées pour des jonctions LSMO/SrTiO<sub>3</sub> (STO)/LSMO à basse température. Néanmoins, les valeurs de TMR chutent au-dessus de 200K, ce qui a limité leur développement. Cependant, le LSMO est adapté à l'application des capteurs mixte puisque la température de travail visée est celle de l'azote liquide, à 77K. De plus, le niveau de bruit dans des couches minces de LSMO

épitaxiées est devenu comparable au bruit dans les métaux et les semi-conducteurs, notamment grâce à l'amélioration et au contrôle des méthodes de croissance par épitaxie. Un contrôle des interfaces est ainsi obtenu, condition nécessaire à la fabrication de jonction TMR performante et de faible bruit.

L'utilisation d'une jonction tunnel magnétique de type LSMO/STO/LSMO, de taille micrométrique et d'une boucle supraconductrice YBCO pour réaliser un capteur mixte permettrait d'augmenter la sensibilité de tels capteurs par un ou deux ordres de grandeurs, atteignant une résolution sub-femtoTesla à 77K. De plus, ces oxydes ayant des structures et des paramètres de mailles équivalents (Figure 5), il est possible de faire croître des oxydes magnétiques de façon épitaxiale sur cet oxyde supraconducteur, sans dégrader leur propriétés, pour former un système complet intégré contenant la boucle supraconductrice et le capteur magnéto-résistif.

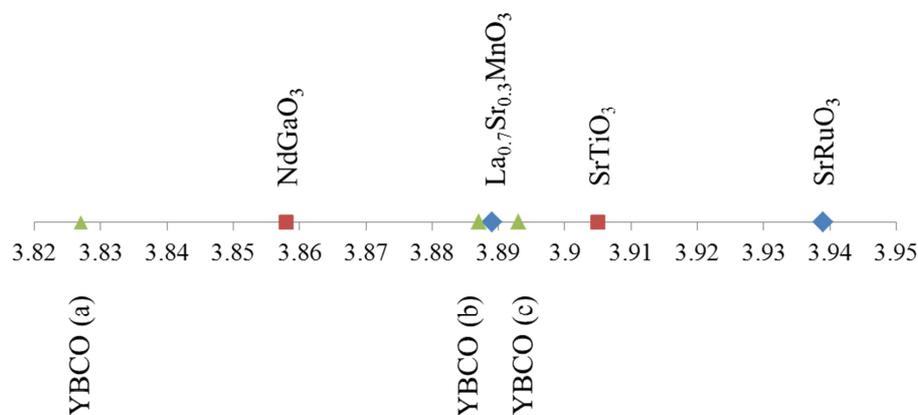


Figure 5 : Positionnement de différents substrats et du LSMO et du SRO sur une échelle des paramètres de maille pseudo-cubique. Les paramètres de maille dans les trois directions de l'YBCO sont représentés par les triangles verts.

Le but de cette thèse de développer des capteurs mixtes à base de matériaux oxyde. Ce travail a été mené en plusieurs étapes. Tout d'abord, une étude des couches minces de LSMO a été réalisée. Un intérêt particulier a été porté sur l'obtention d'une couche dure pour les jonctions. Le LSMO dopé avec du ruthénium a finalement été utilisé comme couche dure puisqu'il possède un champ coercitif plus élevé que celui du LSMO [9]. Les bicouches SrRuO<sub>3</sub> (SRO)/LSMO couplées antiferromagnétiquement [10] paraissent aussi un bon candidat. Cependant des cycles asymétriques inhabituels ont été observés sur ces bicouches et l'étude réalisée tend à montrer que le couplage n'est pas homogène à l'interface. Ensuite, des jonctions tunnels LSMO/STO/LSMO ont été déposées et caractérisées. Les premiers capteurs mixtes tout oxyde sont en cours de réalisation.

Ce manuscrit s'organise en cinq chapitres.

Le premier chapitre décrit les interactions responsables du magnétisme à plusieurs niveaux, microscopique, puis macroscopique dans un film magnétique et enfin entre couches magnétiques. Une compréhension de ces différentes interactions est notamment nécessaire afin de pouvoir réaliser des dispositifs à base de matériaux magnétiques.

Dans un deuxième chapitre nous présenterons les principales techniques expérimentales utilisées pendant cette thèse afin de déposer les films d'oxyde puis de les caractériser, et de les microfabriquer avant de réaliser des mesures électriques.

Les trois chapitres suivants exposent les résultats obtenus pendant cette thèse.

Une étude de couches minces de LSMO déposées sur des substrats de STO a été réalisée et est présentée dans le troisième chapitre après un résumé bibliographique des propriétés principales des couches minces de LSMO. Le but est de vérifier la qualité des dépôts via leurs propriétés cristallographiques, magnétiques, de transport et de bruit. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié différentes possibilités pour obtenir une couche dure dans les jonctions tunnel à base de LSMO.

Le quatrième chapitre expose une étude du couplage antiferromagnétique présent à l'interface entre le LSMO et le SRO. Nous avons proposé un modèle permettant de décrire le comportement magnétique inhabituel observé sur les bicouches LSMO/SRO déposées sur STO(001). Ce modèle est justifié par des mesures magnétométriques et de réflectivité de neutrons polarisés, et par des simulations basées sur un modèle de Stoner-Wohlfarth.

Le dernier chapitre présente le travail effectué sur des jonctions tunnel magnétiques LSMRO/LSMO/STO/LSMO. Les propriétés cristallographiques, magnétiques, de transport et de bruit seront présentées, ainsi qu'une étude sur les conditions de croissance de la jonction, du substrat utilisé et de la barrière.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire Nanomagnétisme et Oxydes (LNO) du Service de la Physique de l'Etat Condensé (SPEC) au CEA Saclay, et a eu lieu dans un contexte de collaboration avec le groupe Couches minces, Transport et Magnétisme (CTM) dirigé par Philippe Lecœur de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) à l'Université d'Orsay. Les centrales de technologie des deux instituts ont notamment été utilisées. Les mesures de réflectivité de neutrons polarisés ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) avec Frédéric Ott, les cartographies de l'espace réciproque en diffraction de rayons X au Laboratoire Photonique et Nanostructures (LPN) avec Ludovic Largeau, les profils de composition des jonctions avec l'analyseur ionique du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC) avec François Jomard, les images en microscopie électronique en transmission au Laboratoire de Microscopie Avancée de l'Institut de Nanoscience d'Aragon (LMA-INA) à Saragosse par Rodrigo Fernández-Pacheco.

## Références

- [1] M. Pannetier, C. Fermon, G. Le Goff, J. Simola, and E. Kerr, “Femtotesla magnetic field measurement with magnetoresistive sensors,” *Science*, vol. 304, no. 5677, pp. 1648–1650, 2004.
- [2] H. Polovy, *Capteurs mixtes supraconducteur - GMR pour des applications médicales*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Groupe Nanomagnétisme CEA/DSM/IRAMIS/SPEC, 2010.
- [3] M. Pannetier-Lecoœur, L. Parkkonen, N. Sergeeva-Chollet, H. Polovy, C. Fermon, and C. Fowley, “Magnetocardiography with sensors based on giant magnetoresistance,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 15, p. 153705, 2011.
- [4] A.-M. Haghiri-Gosnet and J.-P. Renard, “CMR manganites: physics, thin films and devices,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 8, p. R127, 2003.
- [5] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, pp. 189–193, 1986.
- [6] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ : An XY quantum ferroelectric with transition to randomness,” *Physical Review Letters*, vol. 52, pp. 2289–2292, Jun 1984.
- [7] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, “Nearly total spin polarization in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  from tunneling experiments,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 2, pp. 233–235, 2003.
- [8] R. Werner, A. Y. Petrov, L. A. Mino, R. Kleiner, D. Koelle, and B. A. Davidson, “Improved tunneling magnetoresistance at low temperature in manganite junctions grown by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 16, p. 162505, 2011.
- [9] S. S. Manoharan, H. L. Ju, and K. M. Krishnan, “Unusual substitutional properties of Ru in the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  system,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 11, pp. 7183–7185, 1998.
- [10] X. Ke, M. S. Rzechowski, L. J. Belenky, and C. B. Eom, “Positive exchange bias in ferromagnetic  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  bilayers,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 26, pp. 5458–5460, 2004.

# Chapitre I Le magnétisme dans les oxydes

Dans ce chapitre nous rappellerons l'origine de l'ordre magnétique dans les matériaux et l'importance des interactions d'échange pour expliquer ensuite le magnétisme dans les matériaux oxydes et notamment dans les manganites à valence mixte le  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Puis nous présenterons les énergies mises en jeu lors du retournement d'une couche mince magnétique et qui déterminent le cycle d'hystérésis magnétique du film. Enfin puisque nous avons étudié des hétérostructures magnétiques lors de cette thèse, nous verrons quels sont les différents couplages qui peuvent exister entre les couches magnétiques et que les oxydes pérovskites présentent des propriétés inattendues à l'interface dans des hétérostructures oxydes. Nous montrerons donc l'importance de la contrainte et des interfaces sur ces matériaux.

## I.1 Origine du magnétisme dans la matière : les interactions d'échange [1]

Un champ magnétique  $H$  (A/m) peut être créé par un courant électrique  $I$ . Lors de l'application d'un champ magnétique  $H$  sur un matériau, une aimantation  $M$  (A/m) apparaît dans le matériau :  $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$ , où  $\chi_m$  est la susceptibilité magnétique du milieu. La densité de flux magnétique ou induction  $B$  (T) dans un matériau est ensuite définie à partir de l'aimantation  $M$  et du champ magnétique  $H$  et de la perméabilité du vide  $\mu_0$  :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(\vec{H} + \chi_m \vec{H}) = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad I-1$$

$$\text{où } \mu_r = 1 + \chi_m \quad I-2$$

La perméabilité magnétique  $\mu_r$  caractérise la faculté du milieu à modifier le champ magnétique. Les matériaux magnétiques peuvent être classés en grandes catégories en fonction de leurs réponses à un champ magnétique et donc de leur susceptibilité ou perméabilité magnétique (Tableau I-1).

$\mu_r < 1, \chi_m < 0$ Diamagnétique	$\mu_r = 1, \chi_m = 0$ Matériau magnétique neutre (vide)
$\mu_r > 1, \chi_m > 0$ Para et antiferromagnétique	$\mu_r \gg 1, \chi_m > 0$ Ferro et ferrimagnétique

Tableau I-1 : Classification des matériaux magnétiques suivant leur susceptibilité magnétique  $\chi_m$  et la perméabilité relative du milieu  $\mu_r$ .

### I.1.1 Ordre magnétique

L'aimantation  $M$  d'un matériau est définie comme la densité vectorielle des moments magnétiques  $\vec{m}$  présents dans le volume  $V$  du matériau :

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} = \sum_i \vec{m}_i N_i \quad I-3$$

$N_i$  est la densité atomique des sites  $i$  porteurs d'un moment magnétique  $\vec{m}_i$ .

L'aimantation d'un matériau dépend de la norme et de l'orientation des moments magnétiques présents. Les moments magnétiques proviennent des électrons de valence des atomes. Néanmoins, l'aimantation globale et l'ordre magnétique est déterminée par l'interaction d'échange entre les moments magnétiques<sup>1</sup>. Cette interaction a une origine purement quantique due au spin et résulte du principe de Pauli et de l'interaction électrostatique coulombienne (l'interaction magnétique est négligeable). Les électrons ne peuvent pas être à la même place et avec le même spin. L'interaction d'échange est à l'origine du magnétisme dans la matière. Si les moments sont alignés parallèlement, le matériau est ferromagnétique, une aimantation est présente à champ nul. Si les moments sont antiparallèles, un ordre antiferromagnétique apparaît. La force du couplage d'échange détermine les températures de Curie et Néel, pour un matériau ferromagnétique et antiferromagnétique respectivement. Au-delà de cette température, le matériau est paramagnétique, la valeur moyenne des moments est nulle.

De plus, l'énergie d'échange dépend du type de liaisons et de la localisation des électrons. Il est alors possible de classer le magnétisme en deux catégories. Le **magnétisme localisé** apparaît généralement dans les matériaux isolants à liaisons ioniques ou covalentes lorsque les électrons de valence sont localisés sur les atomes. Dans les matériaux à liaison métallique, les électrons sont délocalisés dans des bandes d'énergie, ils participent au transport, le magnétisme est alors appelé **magnétisme itinérant ou de bande**. La localisation des électrons sur un atome dépend aussi du type des électrons de valence de l'atome. Dans les matériaux composés d'un seul atome, le magnétisme localisé ou itinérant est généralement déterminé par les orbitales des électrons de valence de l'atome formant le matériau. Les électrons  $s$  et  $p$  possèdent des orbitales éloignées du noyau, induisant un magnétisme délocalisés

---

<sup>1</sup> Cette interaction est extrêmement grande et ne peut être que d'origine quantique. Dans le formalisme de Weiss, le champ moléculaire est le champ d'interaction entre un moment magnétique et ses voisins. Ce champ peut être déterminé en connaissant la température de Curie  $T_C$  et l'aimantation du matériau  $M_s$  :  $B_i = \mu_0 \cdot \alpha \cdot M_s$  et  $T_C = \mu_0 \frac{J+1}{3J} \frac{M_s^2 \alpha}{N k_B}$ .  $J$  est le moment cinétique total de l'atome et  $N$  le nombre d'atomes. Par exemple pour une aimantation de  $10^6$  A/m, un champ moléculaire de 1500T est obtenu.

contrairement aux électrons  $4f$  qui sont localisés. Les orbitales des électrons  $5f$  et  $3d/4d$  possèdent des tailles intermédiaires, le magnétisme localisé ou itinérant dépendant alors des distances interatomiques.

Dans d'autres matériaux et notamment les oxydes à base de métaux de transition, les électrons ne sont ni localisés ni délocalisés, mais ils sont très sensibles aux interactions entre électrons de type répulsion coulombienne. Ces systèmes métalliques ou isolants sont appelés systèmes d'électrons fortement corrélés. Une physique très complexe apparait alors.

### I.1.2 Moment magnétique atomique

Les moments magnétiques ont deux origines possibles dans un atome : le moment magnétique cinétique orbital  $\vec{m}_l$  dû au mouvement des électrons sur leur orbitales, et le moment de spin de l'électron  $\vec{m}_s$ .

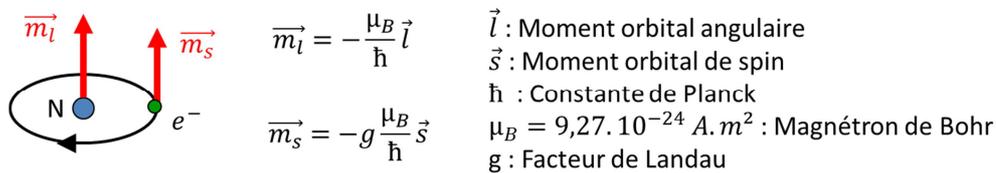


Figure I-1 : Origine possible du moment magnétique sur un atome.

Le moment magnétique d'un atome est calculé grâce aux règles de Hund qui déterminent la configuration magnétique la plus stable (remplissage des électrons sur la bande de valence de l'atome). Une condition nécessaire au magnétisme d'un atome est la présence d'une couche électronique incomplète et interne, sinon elle participe aux liaisons de l'atome et non au magnétisme, et les règles de Hund ne sont plus applicables. Notamment, dans les atomes possédant des électrons de valence dans des orbitales d, les électrons sont à la périphérie de l'atome, le moment magnétique provient alors uniquement du moment magnétique de spin et le moment magnétique orbital est bloqué.

### I.1.3 Ferromagnétisme localisé

Le magnétisme d'électrons localisés est le plus souvent observé dans les terres rares et les composés ioniques. L'électron qui possède un spin  $\frac{1}{2}$  est un fermion. A partir des fonctions d'onde de deux électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer les états hybridés de ce système. En appliquant, la méthode des perturbations, il est possible de déterminer l'Hamiltonien d'échange d'Heisenberg de ce système. Cette énergie d'échange s'écrit en fonction des moments magnétiques de spin (uniquement) de deux électrons  $\vec{S}_a$  et  $\vec{S}_b$ , et de la constante d'échange  $J_{ab}$ .

$$\mathcal{H}_{\text{Heisenberg}} = -2 \cdot J_{ab} \vec{S}_a \cdot \vec{S}_b \quad I-4$$

Dans un cristal, le Hamiltonien de Heisenberg est généralisé à la somme des échanges sur les (i,j) paires d'électrons. De la façon suivante :

$$E = - \sum J_{ij} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \begin{array}{l} J_{ij} > 0 \rightarrow \text{Ferro (ex: électrostatique + Pauli)} \\ J_{ij} < 0 \rightarrow \text{AntiFerro (ex: électrons d'une même orbitale)} \end{array} \quad I-5$$

Lorsque la constante d'échange  $J$  est positive, un alignement ferromagnétique est favorisé. Ainsi, cette interaction favorise un alignement parallèle si les spins sont assez éloignés ( $J > 0$ ) et antiparallèle si les spins sont proches ( $J < 0$ ).

Les interactions d'échange sont des interactions à courte échelle entre les orbitales de deux atomes voisins (échange direct). Cependant, un échange à moyenne échelle et à travers un atome intermédiaire existe et est appelé super-échange.

Le super-échange est une interaction indirecte d'électrons localisés entre deux cations magnétiques à travers un anion, généralement de l'oxygène. Il n'y a pas de transfert d'électron réel entre les orbitales lors de ce couplage. Le type de couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique peut être déterminé, dans des cas simples, grâce aux règles de Goodenough-Kanamori-Anderson ([2] dans le cas du Mn), qui dépendent principalement de l'angle de la liaison considérée (angles entre les orbitales) et du remplissage des orbitales des anions et de l'hybridation des orbitales des ions magnétiques et non magnétiques. Par exemple, dans le cas de liaisons à  $180^\circ$ , le super-échange :

- Entre des orbitales partiellement pleines, donne des interactions antiferromagnétiques.
- Entre une orbitale partiellement pleine et une orbitale vide, donne des interactions ferromagnétiques.
- Entre une orbitale pleine et une partiellement remplie, donne des interactions ferromagnétiques.
- Entre une orbitale pleine et une orbitale vide, donne des interactions antiferromagnétiques.

#### I.1.4 Ferromagnétisme itinérant

Ce type de magnétisme se retrouve essentiellement pour les métaux de transition (Fe, Co, Ni) pour lesquels le formalisme d'Heisenberg ne peut pas être appliqué puisque les électrons sont délocalisés dans des bandes d'énergie. Le modèle de Stoner est alors utilisé pour décrire le magnétisme dans un formalisme de bande. Dans ce modèle le ferromagnétisme est dû à un décalage en énergie de la bande des électrons Up par rapport à celle des électrons Down comme présenté Figure I-2.

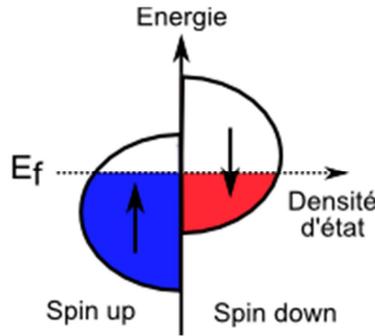


Figure I-2 : Schéma de la structure de bande d'un matériau ferromagnétique. L'interaction d'échange décale l'énergie de la bande des électrons Up par rapport à celle des électrons Down.

L'apparition d'un état ferromagnétique et donc du décalage des bandes est liée à une compétition entre énergie cinétique des électrons et couplage d'échange magnétique. En effet le décalage des bandes diminue l'énergie d'échange, mais augmente l'énergie cinétique des électrons proche du niveau de Fermi. Le critère de Stoner  $J \cdot D(E_F) > 1$  définit la condition pour laquelle il y a apparition d'un état ferromagnétique rémanent.  $J$  est le couplage d'échange magnétique et  $D(E_F)$  est la densité d'état au niveau de Fermi. Dans ce modèle, le moment magnétique de spin par atome dans un matériau ferromagnétique est donné par la différence entre le nombre d'électron Up et le nombre d'électrons Down, normalisé par le nombre d'atomes. Un nombre non entier de moment magnétique par atome (en magnétron de Bohr  $\mu_B$ ) est donc permis.

D'après ce modèle, les nombres d'électrons Up et Down ne sont plus les mêmes. Les notions d'électrons majoritaires et minoritaires, et de polarisation en spin peuvent être alors définies. Ces notions sont très importantes pour l'électronique de spin. Les électrons majoritaires sont les électrons dont le moment magnétique est dans le même sens que l'aimantation. Les électrons minoritaires sont les électrons opposés à l'aimantation. La densité d'état au niveau de Fermi est différente pour les électrons majoritaires  $N_{\uparrow}(E_F)$  et les électrons minoritaires  $N_{\downarrow}(E_F)$ . La polarisation en spin  $P$  est définie comme une asymétrie de densité au niveau de Fermi :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad I-6$$

Dans le cas où des électrons localisés et délocalisés contribuent aux propriétés magnétiques, le modèle Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) [3-5], est utilisé pour décrire le mécanisme de couplage. Ce modèle a été initialement développé pour expliquer le couplage entre ions magnétiques dans un matériau non magnétique, grâce aux électrons de conduction. Ainsi les électrons localisés sont couplés via les électrons délocalisés. Cette situation apparaît notamment dans les systèmes composés de terre rares.

### I.1.5 Système d'électrons fortement corrélés

Les matériaux fortement corrélés possèdent des électrons qui peuvent se transférer d'un site à l'autre et pour lesquels les interactions coulombiennes entre électrons jouent un rôle important et ne peuvent pas être négligées. Les électrons ne sont ni localisés ni délocalisés. Le modèle le plus simple pour décrire ces systèmes est le modèle d'Hubbard. L'Hamiltonien est alors décrit comme la somme d'un terme décrivant le transfert  $t_{ij}$  d'un électron d'un site  $i$  à un site  $j$  (« hopping term »), relié à la largeur de la bande, et d'un terme correspondant à l'interaction coulombienne répulsive entre deux électrons de spin opposés  $U$  (« on-site repulsive interactions ») :

$$H = - \sum t_{ij} c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma} + U \sum n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad I-7$$

$c_{i\sigma}^+$  et  $c_{i\sigma}$  sont les opérateurs création et annihilation d'un électron de spin  $\sigma$  sur un site  $i$ .  $n_{i\sigma}$  est l'opérateur nombre d'électron de spin  $\sigma$  sur un site  $i$ . Le premier terme est l'énergie cinétique : il décrit la destruction d'un électron sur le site  $i$  et sa création sur le site  $j$ . Ce mouvement d'électron a seulement lieu entre des sites voisins et dépend du recouvrement des fonctions d'onde des électrons sur les deux sites via le terme  $t_{ij}$ . Le deuxième terme est l'énergie d'interaction coulombienne entre deux électrons. Pour tous les sites, une énergie  $U$  est ajoutée au système si le site est occupé par deux électrons, qui sont forcément de spin opposé (principe de Pauli). Il est considéré que les électrons sur des sites différents n'interagissent pas entre eux.

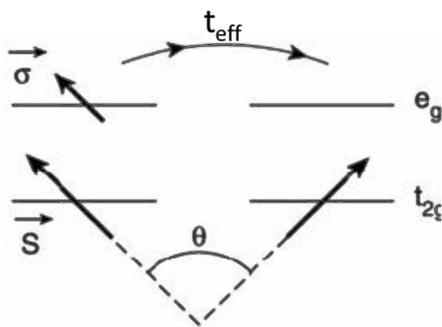
Lorsque le transfert d'électrons domine l'interaction coulombienne, alors le matériau possède un caractère métallique. Le ferromagnétisme peut être décrit de la même façon que pour les métaux. Lorsqu'au contraire la répulsion coulombienne est prédominante par rapport au terme de transfert, un gap est créé, le matériau présente alors un caractère isolant. Il est appelé isolant de Mott. Pour une bande au plus à moitié remplie l'Hamiltonien de Heisenberg est retrouvé et l'interaction d'échange est antiferromagnétique.

Dans les oxydes, le transfert d'électrons d'un site à l'autre a lieu via un atome d'oxygène. Dans certains cas, les orbitales  $p$  de l'oxygène doivent être prises en compte. Un terme supplémentaire dépendant de l'excitation de transfert de charge est ajouté à l'Hamiltonien. Lorsque ce terme domine les autres, le matériau est un isolant appelé isolant à transfert de charge.

Les corrélations dans ces systèmes sont responsables des diagrammes de phase complexes présentant des propriétés de transport différentes, de la magnéto-résistance colossale (CMR) [6], des transitions métal-isolant ou de la supraconductivité haute température critique [7]. Les oxydes comprenant des métaux de transitions sont généralement des systèmes d'électrons fortement corrélés [8].

Une interaction dite de double échange apparaît dans ces systèmes d'électrons fortement corrélés, lorsque l'oxyde à base de métal de transition est dopé en électrons ou en trous.

Le double échange est un couplage indirect, comme le super-échange, qui a été proposé par Zener [9]. Il apparaît entre deux ions qui possèdent un état d'oxydation différent, à travers un ion intermédiaire. Ce couplage est essentiellement ferromagnétique. Lors de ce couplage, contrairement au super-échange, il y a réellement échange d'électron. Le transfert d'électron et donc le couplage a lieu entre des orbitales partiellement remplies. Les électrons sont donc itinérants, ils se déplacent d'un cation à l'autre via un anion intermédiaire. Le matériau dans lequel ce double échange agit présente donc du ferromagnétisme, mais aussi de la conductivité. L'efficacité du transfert des électrons  $t_{eff}$  dépend aussi de l'angle  $\theta$  entre les moments magnétiques des ions voisins selon l'équation I-8 [10].



$$t_{eff} = t \cdot \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad I-8$$

Figure I-3 : Mécanisme de double échange selon le mécanisme d'Anderson et de Hasegawa [10].

### I.1.6 Autres couplages dû à l'environnement

D'autres couplages apparaissent lorsque les atomes sont dans un environnement cristallin : le champ cristallin et le couplage spin-orbite.

#### I.1.6.1 *Champ cristallin*

Dans un cristal, la dégénérescence des orbitales électroniques d'un atome, généralement des atomes  $d$  ou  $f$ , peut être levée par le champ cristallin statique produit par la distribution de charge des atomes voisins grâce à une réduction du groupe de symétrie du système. Cette levée de dégénérescence est décrite par la théorie du champ cristallin. Ce champ cristallin est généralement observé lorsqu'un atome de la catégorie des métaux de transition est entouré de ligands ou anions, et provient de l'interaction entre les orbitales de l'ion métallique et celles des anions. Les électrons des anions et des cations subissent une interaction électrostatique répulsive qui entraîne donc une levée de dégénérescence des orbitales du cation. En effet, la symétrie des orbitales du cation entraîne une distance différente entre les orbitales de l'ion métallique et les électrons des ligands ce qui induit donc une différence d'énergie entre les différentes orbitales. Le décalage en énergie entre les différentes orbitales, proche ou loin des anions, dépend notamment de la nature des cations (métal de transition), de leur degré

d'oxydation (un état d'oxydation élevé entraîne un grand décalage en énergie) et de l'arrangement et de la nature des ligands autour du cation. Si le décalage en énergie dû au champ cristallin est faible, les électrons peuvent peupler indépendamment toutes les orbitales en suivant les règles de Hund. Le moment magnétique par atome est généralement élevé. Cette configuration est appelée « high spin state ». Si le champ cristallin induit un gap important alors seules les orbitales de plus basses énergies sont accessibles, ce qui induit généralement un moment par atome faible et une configuration appelée de « low spin state ».

### 1.1.6.2 Couplage Spin-Orbite

Un couplage entre le moment de spin et le moment orbital existe et est notamment responsable de l'anisotropie magnétocristalline du matériau. Ce couplage est appelé couplage spin-orbite, et est un effet quantique relativiste, de faible portée, entre les premiers voisins. Les électrons effectuent un mouvement sur leurs orbites, le moment magnétique induit crée un champ magnétique qui agit sur le moment de spin porté par les électrons eux même. Plus l'atome est lourd et porte d'électrons, plus le couplage spin-orbite est important. A champ magnétique nul, les moments magnétiques des atomes sont donc dans des directions cristallographiques privilégiées.

En conclusion, l'ordre magnétique dans un matériau résulte donc de la somme des interactions qui apparaissent entre les moments magnétiques atomiques. L'interaction d'échange est généralement la plus importante et est due aux interactions coulombiennes et au respect du principe de Pauli, et dépend de la localisation des électrons sur les atomes (voir Figure I-4). Cette interaction d'échange pour être indirecte c'est-à-dire apparaitre entre deux ions à travers un autre ion. Ce sont les interactions de super-échange et de double échange, qui sont primordiales dans les cas des oxydes.

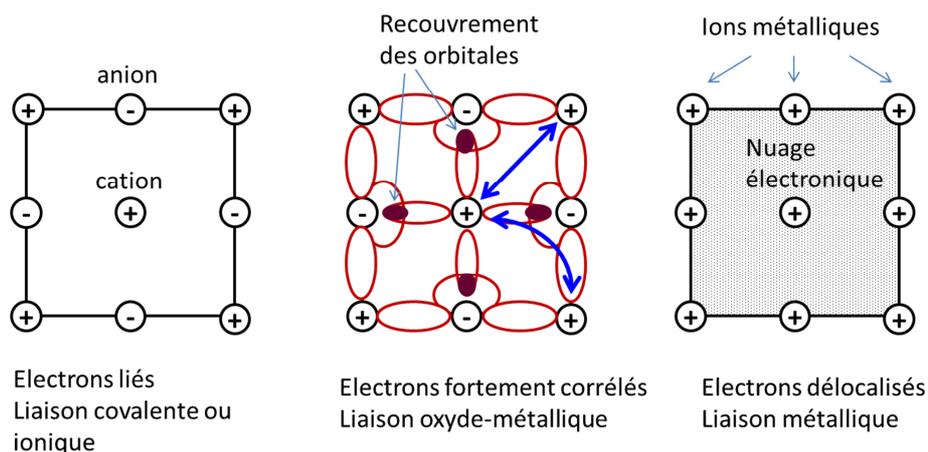


Figure I-4 : Trois types de liaisons, ionique /covalente, oxyde-métallique et métallique, qui induisent une localisation différente des électrons sur les atomes.

## I.2 Le magnétisme dans les oxydes pérovskites : exemple du manganite à valence mixte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

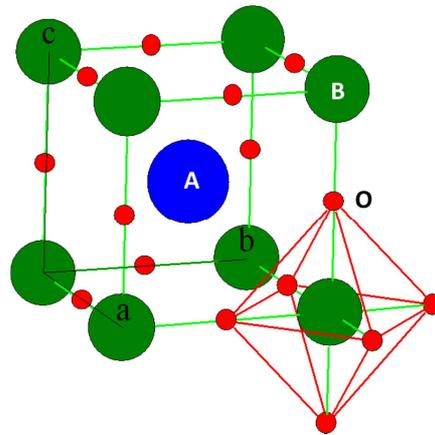


Figure I-5 : Schéma d'une maille pérovskite cubique  $\text{ABO}_3$  avec représentation d'un octaèdre  $\text{BO}_6$ .

La formule générale d'une maille primitive de pérovskite est  $\text{ABO}_3$ , A et B étant des cations et généralement des métaux de transition, dont les électrons de valence sont sur des orbitales d. L'atome A est au centre avec les coordonnées  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  et l'atome B est situé sur les sommets de la maille  $(0 \ 0 \ 0)$ . Les oxygènes sont placés entre les atomes B à la position  $(\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ . Ainsi, les atomes B sont entourés de 6 atomes d'oxygène formant ainsi un octaèdre  $\text{BO}_6$ . La plus simple des structures pérovskites est la structure cubique comme le  $\text{SrTiO}_3$  à température ambiante dont le groupe d'espace est le  $Pm-3m$ . Par substitution des cations A ou B, un très grand nombre d'oxydes de type pérovskites peuvent être obtenus avec des propriétés physiques diverses telles que la magnéto-résistance colossale (CMR), la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la supraconductivité, la thermoélectricité... Généralement, la substitution d'atome dans de tels oxydes obéit à une règle régie par le rayon ionique des cations. Cette règle est connue sous le nom du facteur de tolérance de Goldschmidt [11] :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad I-9$$

$R_A, R_B$  et  $R_O$  sont les rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement. Les pérovskites sont stables si le facteur de tolérance est compris entre 1.05 et 0.78 [12].

Nous allons nous intéresser aux composés d'oxyde pérovskite dont le composé B est du manganèse, et plus particulièrement au manganite de lanthane dopé avec du strontium, le  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [13, 6, 14]. Les valences des différents ions sont les suivantes :  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+/4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ . La configuration électronique de ces différents ions est présentée Tableau I-2. Le  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  appartient à la catégorie des manganites à valence mixte de formule générale  $(\text{T}_{1-x}\text{A}_x)\text{MnO}_3$ , dans laquelle T est généralement une terre rare. La substitution de la terre rare par l'atome A, de valence différente, permet généralement de doper le matériau en

électrons ou en trous, et d'introduire une valence mixte  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  sur le manganèse, dans le cas du  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  par exemple.

$La^{3+}$	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6$	Terre rare
$Sr^{2+}$	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	Alcalino-terreux
$Mn^{3+}$	$[Ar] 3d^4$	Métal de transition
$Mn^{4+}$	$[Ar] 3d^3$	Métal de transition
$O^{2-}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	Non métal

Tableau I-2 : Configuration électronique des ions contenus dans le LSMO, ainsi que la famille de l'atome correspondant.

Les propriétés du  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  seront expliquées à l'aide d'un modèle ionique simple basé sur les orbitales  $3d$  du Mn et  $2p$  de l'O, qui permet de donner un aperçu des différentes interactions mises en jeu. Néanmoins la structure électronique est plus complexe puisque le  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  est un système d'électrons fortement corrélés [15, 8].

### I.2.1 Champ cristallin

Le composé  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  possède une structure de type pérovskite. Les ions Mn sont donc entourés de six ions Oxygène formant un octaèdre autour du Mn. Ces ions Oxygène induisent un champ cristallin qui lève la dégénérescence des cinq orbitales  $d$  de l'ion Mn. La théorie du champ cristallin détermine qu'un décalage en énergie de  $\Delta_{CC}$  apparaît entre les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , et les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Le premier groupe d'orbitales est plus proche des oxygènes que le second ; il subit donc plus de répulsion électrostatique et est donc énergétiquement moins stable. Le groupe des orbitales à haute énergie est appelé  $e_g$  et le groupe à basse énergie est appelé  $t_{2g}$ . Un schéma est présenté Figure I-6. Il est possible de noter que généralement le manganèse est dans une configuration de « high spin state » puisque les orbitales  $e_g$  sont accessibles.

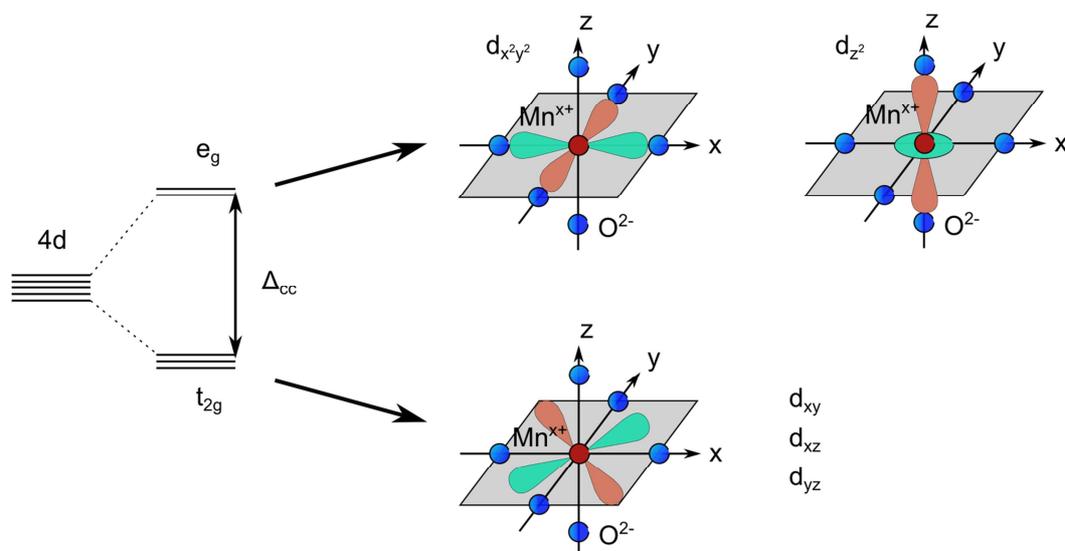


Figure I-6 : Dans les oxydes pérovskites de type  $AMnO_3$ , les oxygènes forment un octaèdre autour des atomes  $Mn^{3+}$  qui possèdent des orbitales d (métaux de transition). La distorsion des octaèdres due au champ cristallin, enlève la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux : les orbitales  $e_g$  et les orbitales  $t_{2g}$ . L'énergie électrostatique contrôle cette distorsion et favorise énergétiquement les orbitales  $e_g$  par rapport aux orbitales  $t_{2g}$ .

### I.2.2 Effet Jahn-Teller

Afin de diminuer la répulsion électrostatique entre les orbitales du Mn et les électrons des oxygènes, un autre effet, appelé distorsion de Jahn-Teller [16] peut apparaître. Selon ce théorème, toute molécule non linéaire possédant un état d'énergie fondamentale dégénéré va subir une distorsion géométrique qui lève la dégénérescence. Dans le cas du Mn, l'effet Jahn-Teller, consiste en une extension ou une compression des octaèdres d'oxygènes selon z qui lève la dégénérescence des orbitales  $e_g$  et favorise énergétiquement l'orbitale  $dz^2$  par rapport à l'orbitale  $dx^2y^2$  ou le contraire, respectivement. Cet effet est généralement important lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe le niveau  $e_g$ . L'effet Jahn-Teller pour l'ion  $Mn^{3+}$  est présenté Figure I-7. L'effet Jahn-Teller peut être stabilisé par la contrainte du film. Tebano a montré que pour le manganite  $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$  les orbitales  $dx^2y^2$  sont stabilisées lorsqu'il est épitaxié sur un substrat de  $SrTiO_3$  alors qu'elles sont déstabilisées lorsqu'il est déposé sur  $LaAlO_3$  [17]. Ainsi, l'effet Jahn-Teller est en compression sur  $SrTiO_3$  et en extension sur  $LaAlO_3$ .

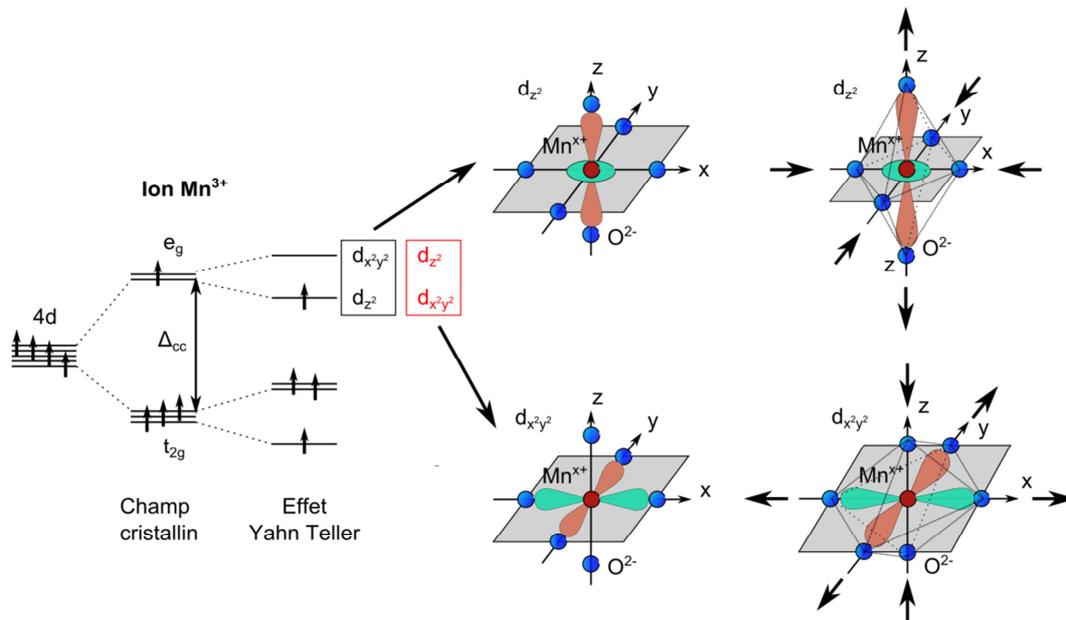


Figure I-7 : Effet Jahn-Teller sur l'ion  $Mn^{3+}$ , après effet du champ cristallin. Une extension des octaèdres selon l'axe  $z$  stabilise les orbitales  $d_{z^2}$  par rapport aux orbitales  $d_{x^2y^2}$ . Une compression des octaèdres selon l'axe  $z$  stabilise les orbitales  $d_{x^2y^2}$  par rapport aux orbitales  $d_{z^2}$ . Cette déformation induit la minimisation de la répulsion électrostatique entre les orbitales  $d$  du Mn et les électrons des oxygènes.

Un fort effet Jahn-Teller statique est observé dans la structure  $LaMnO_3$ , de symétrie tétragonale, les octaèdres sont alors distordus et tournés par rapport à leur position idéale [18].

### I.2.3 Interactions d'échange

La substitution du  $La^{3+}$  par le  $Sr^{2+}$  introduit une valence mixte sur le manganèse :  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Cette substitution entraîne un dopage électronique en trous du matériau. La Figure I-8 résume la configuration électronique des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ .

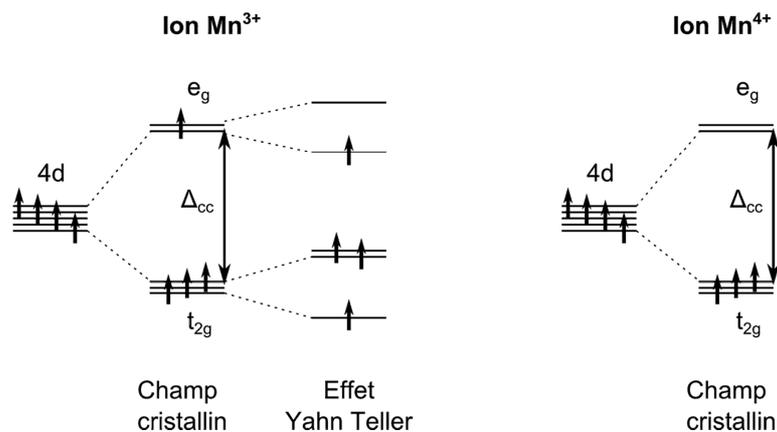


Figure I-8 : Occupation des niveaux énergétiques pour un ion  $Mn^{3+}$  et un ion  $Mn^{4+}$ .

Les atomes de manganèse, porteurs du magnétisme, sont relativement éloignés les uns des autres dans la structure. Les interactions magnétiques sont alors indirectes entre les orbitales  $e_g$  du Mn et via les atomes d'oxygène. Deux types de couplage apparaissent, le super échange et le double échange et sont en compétition.

### I.2.3.1 Le Super-échange

Dans ce cas, les charges sont localisées et l'échange dépend essentiellement des configurations des orbitales. Le couplage est prédit par les règles de Goodenough-Kanamori qui sont présentées Figure I-9 pour l'ion Mn [2]. Ce type d'échange est le plus souvent antiferromagnétique et est notamment dominé par la liaison  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ . Par exemple, le composé  $LaMnO_3$ , sous sa forme stœchiométrique, est antiferromagnétique [19].

N° de cas	Cations		Configuration des électrons extérieurs	Couplage magnétique par super-échange
	1	2		
1	$Mn^{3+}$	$Mn^{3+}$		Couplage antiferromagnétique fort
2	$Mn^{4+}$	$Mn^{4+}$		Couplage antiferromagnétique faible
3	$Mn^{3+}$	$Mn^{4+}$		Couplage ferromagnétique modéré
Cation $Mn^{3+}$				Orbitales $t_{2g}$ remplies et orbitales $e_g$ à moitié remplies.
$Mn^{4+}$ (ou $Mn^{3+}$ si l'orbitale $e_g$ remplie pointe dans une autre direction)				Orbitales $t_{2g}$ remplies et orbitales $e_g$ vides.
Anion $O^{2-}$				Les orbitales p de l'anion sont pleines. Les orbitales $t_{2g}$ doivent être perpendiculaires aux orbitales p.

Figure I-9 : Règles de Goodenough pour une liaison Mn-O-Mn. Adapté de [2].

### I.2.3.2 Le double échange

Grâce au dopage en Sr, il existe une liaison  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  dans le  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Un électron peut être échangé indirectement entre les deux ions Mn via les orbitales 2p avec une mémoire

de spin. Le double échange conduit donc à un couplage ferromagnétique et à un comportement métallique du composé.

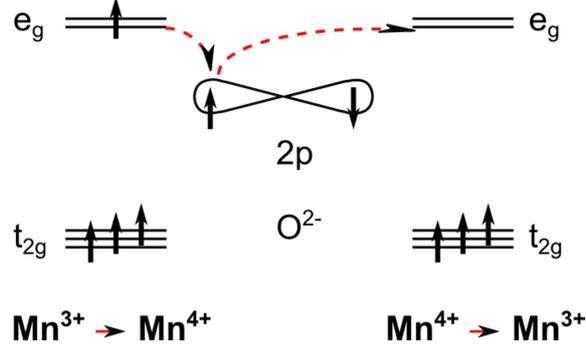


Figure I-10 : Mécanisme du double échange entre deux ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  à travers les orbitales p d'un ion  $\text{O}^{2-}$ .

#### I.2.4 Diagramme de phase

En fonction du dopage, les propriétés de transport et de magnétisme changent radicalement, comme présenté Figure I-11. En effet, les déformations des octaèdres d'oxygène et le paramètre de maille dépendent du dopage et influent sur le champ cristallin et l'effet Jahn-Teller. Le magnétisme provient en simplifiant, de la compétition entre le double échange ferromagnétique et le super-échange antiferromagnétique.

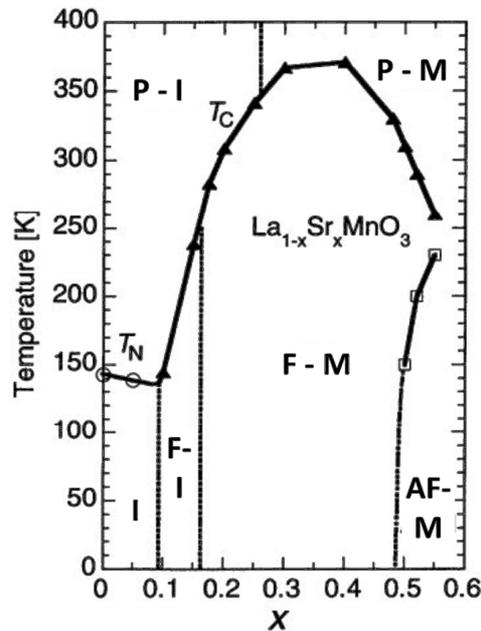


Figure I-11 : Diagramme de phase magnétique et électronique du  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [15]. I : Isolant, M : métallique, P : paramagnétique, FM, Ferromagnétique, AFM : antiferromagnétique

Une magnétorésistance colossale (CMR) est observée dans le  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . La résistance baisse de plusieurs dizaines de % lorsque le champ magnétique augmente (quelques teslas) [6]. Cet effet est maximal juste au-dessous de la température de Curie.

Durant cette thèse, nous avons travaillé avec du  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dopé à 1/3 afin d'obtenir un matériau métallique et magnétique possédant une température critique importante. Les propriétés de transport et magnétiques seront présentées dans le chapitre III.

### I.3 Le renversement d'une couche magnétique

Le ferromagnétisme d'un matériau a donc pour origine l'interaction d'échange qui aligne parallèlement les moments magnétiques de la matière. La conséquence macroscopique de ce ferromagnétisme est l'apparition d'une aimantation dans le matériau, qui est la somme de tous les moments magnétiques. Nous allons nous intéresser dans cette partie au comportement de ce matériau ferromagnétique et donc de l'aimantation lors de l'application d'une induction magnétique  $H$ . Diverses énergies magnétiques et anisotropies contrôlent le renversement de l'aimantation dans la matière qui décrit un cycle d'hystérésis.

#### I.3.1 Les énergies mises en jeu

L'énergie magnétique du système que l'on exprime normalisée en énergie par unité de volume ( $\text{J/m}^3$ ) a alors plusieurs origines :

- l'énergie Zeeman qui tend à aligner l'aimantation  $\vec{M}$  du matériau avec l'excitation magnétique  $H$ .

$$E_Z = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} \quad I-10$$

- des termes d'anisotropie magnétiques qui vont orienter préférentiellement l'aimantation dans des directions précises.

#### I.3.2 Les anisotropies magnétiques

L'anisotropie magnétique peut elle-même avoir plusieurs origines :

- *L'anisotropie de forme ou énergie de champ dépolarisant ou énergie dipolaire*

Un volume d'aimantation  $\vec{M}$  génère un champ démagnétisant  $\vec{H}_d$  due à la discontinuité de la composante normale de  $\vec{M}$  à la surface du volume. Ce champ  $\vec{H}_d$  s'oppose à la formation de charges magnétiques fictives en surface et en volume. Ce champ démagnétisant dépend donc uniquement de la forme du matériau via la matrice diagonale facteur de forme  $[N]$  sans dimension. Il est défini par :

$$\vec{H}_d = -[N] \cdot \vec{M} \quad I-11$$

$$\text{Avec } [N] = \begin{bmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{bmatrix} \text{ et } N_x + N_y + N_z = 1 \quad I-12$$

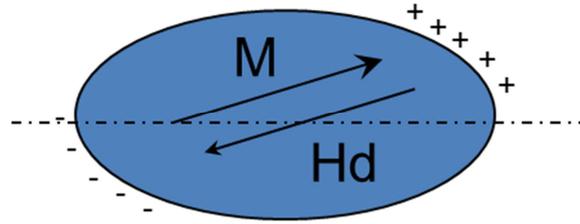


Figure I-12 : Schéma représentant un matériau magnétique d'aimantation  $M$ . Le champ dépolarisant  $H_d$  s'oppose à la formation de charges magnétiques fictives en surface et en volume.

Une énergie magnétostatique résulte de ce champ créé : l'anisotropie de forme  $E_d$ .

$$E_d = -\frac{\mu_0}{2} \vec{H}_d \cdot \vec{M} \quad I-13$$

Dans le cas de couches minces, qui sont l'objet de cette étude, le facteur de forme est le suivant  $N_x=N_y=0$  et  $N_z=1$ , puisqu'une couche mince est considérée comme un plan infini d'épaisseur  $e$ . L'énergie de forme dans une couche mince tend donc à aligner l'aimantation dans le plan de la couche selon l'expression I-14, où  $\theta$  est l'angle entre  $M$  et la normale à la couche mince et  $M_s$  l'aimantation à saturation du film.

$$E_d = -\frac{1}{2} M_s^2 \cos^2 \theta \quad I-14$$

- L'anisotropie magnétocristalline liée au réseau cristallin et à ses symétries.

L'origine principale de l'anisotropie magnétocristalline est le couplage spin-orbite qui lie le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin. Ainsi, le champ cristallin induit par l'arrangement des atomes modifie le moment orbital qui influence alors le moment magnétique de spin. Cette énergie s'exprime sous forme d'un développement de cosinus directeurs (Equations I-15 et I-16).

$$E_{MC} = C + K_1(\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \cdot \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2) + K_2(\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3)^2 + \dots \quad I-15$$

$$\text{Avec } \alpha_1 = \cos(\theta_1), \alpha_3 = \cos(\theta_3), \alpha_2 = \cos(\theta_2) \text{ et } C \text{ une constante.} \quad I-16$$

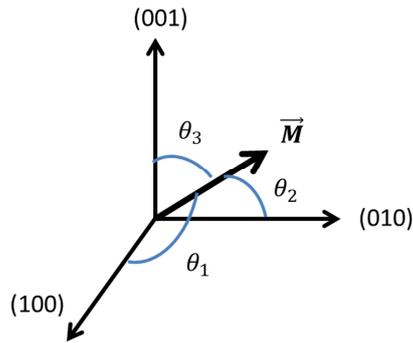


Figure I-13 : Schéma représentant les cosinus directeurs de l'aimantation  $M$ , définis à partir des directions cristallographiques de base.

Pour une couche mince dont la structure cristalline présente une symétrie cubique, l'anisotropie est dans le plan (énergie de forme) et biaxiale, c'est-à-dire qu'en l'absence de champ magnétique, l'aimantation tend à s'aligner selon deux axes perpendiculaires qui sont appelés les axes de facile aimantation. Cette anisotropie s'exprime avec la forme suivante :

$$E_{MC} = C + \frac{K_1}{4} \sin^2(2\theta_1) \quad I-17$$

A noter que  $\theta_1$  est l'angle entre l'aimantation et un axe facile.

L'énergie magnétocristalline d'une couche mince possédant une anisotropie uniaxiale s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{MC} = C + K_1 \sin^2(\theta_1) \quad I-18$$

#### - Autres anisotropies

D'autres anisotropies apparaissent dans d'autres cas plus particuliers. L'interaction magnéto-élastique traduit l'influence de la contrainte et donc des déformations cristallographiques sur l'anisotropie magnétique du matériau. De plus, dans le cas de nano-objets, par exemple dans des films ultra minces, l'effet de l'interface est accru. Les reconstructions des orbitales en surface ou à l'interface modifient alors l'anisotropie du film et ajoutent un terme supplémentaire d'anisotropie de surface ou d'interface, dépendant de l'épaisseur du film. Cette anisotropie s'exprime alors en  $J/m^2$ .

### I.3.3 Le modèle de retournement uniforme de Stoner Wohlfarth

La couche mince magnétique peut être supposée uniformément aimantée, elle est alors appelée macrospin. Le renversement de cette couche peut alors être estimé à l'aide d'un modèle qui se résout analytiquement pour les cas les plus simples. Déterminer la position stable de l'aimantation à toute valeur de champ revient à minimiser l'énergie libre du système. L'énergie libre du système est la somme de l'énergie Zeeman et des énergies anisotropes.

L'exemple le plus simple est celui d'une couche mince magnétique dont l'aimantation est dans le plan de la couche et dont l'anisotropie magnétocristalline est uniaxiale.

L'énergie libre de ce système s'exprime de la façon suivante :

$$E_{libre} = E_Z + E_{MC} \quad I-19$$

$$E_{libre} = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} + K_1 \sin^2(\theta) \quad I-20$$

Une minimisation numérique est possible dans ce cas simple [20]. Les cycles d'hystérésis, calculés en considérant le champ magnétique appliqué parallèlement puis perpendiculairement à la direction de facile aimantation, sont présentés Figure I-14.

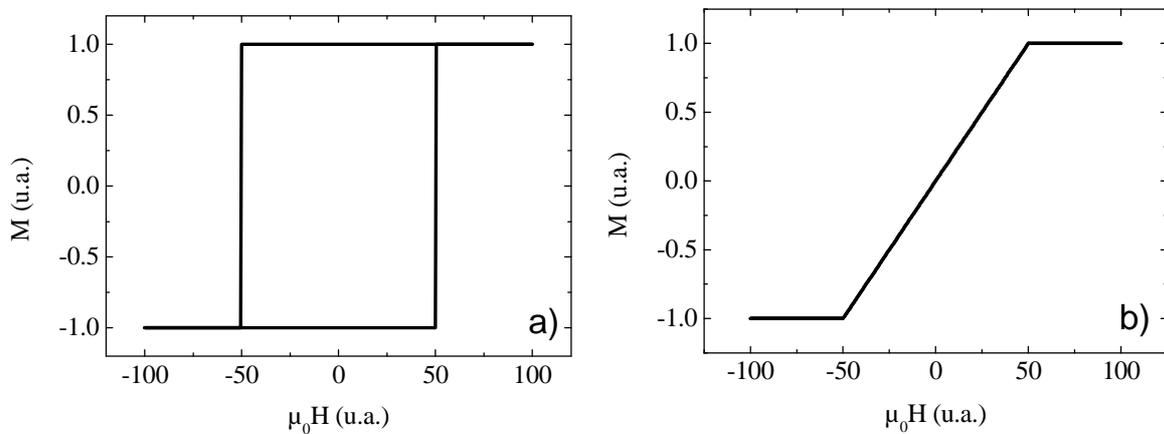


Figure I-14 : Cycles d'hystérésis d'une couche mince magnétique considérée comme un macro-spin, calculés à l'aide du modèle de Stoner Wohlfarth. L'anisotropie magnétocristalline est uniaxiale, et le champ magnétique est considéré comme appliqué parallèlement (a) puis perpendiculairement (b) à la direction de facile aimantation.

Cependant, dès que le système simulé se complique, si on considère par exemple une bicouche couplée magnétiquement, alors une résolution numérique est nécessaire [20].

Ce modèle n'est applicable qu'à des systèmes de petite taille tels que les nanoparticules ou des nano-piliers de taille comparable ou inférieure aux longueurs magnétiques caractéristiques, typiquement 10 nm, pour garantir l'uniformité de l'aimantation. En revanche, pour les systèmes massifs et les couches minces l'aimantation n'est plus homogène dans le matériau, la coercivité réelle peut être jusqu'à un ou deux ordres de grandeur inférieure à la prédiction du modèle. Néanmoins, il donne des indications sur les grandes tendances des processus de renversement d'aimantation.

### I.3.4 Les domaines magnétiques et retournement non uniforme

Dans une couche mince magnétique de taille latérale supérieure à quelques dizaines de nm, des domaines magnétiques apparaissent lors du processus de renversement de l'aimantation. En effet, la création de domaines magnétiques permet de réduire l'énergie dipolaire en canalisant les lignes de champ de fuite, mais nécessite la création de parois magnétiques qui sont coûteux en énergie. Ainsi, une division en domaines magnétiques apparaît pour des échantillons à partir d'une certaine taille, lorsque le gain en énergie dipolaire est plus grand que le coût de création des parois. Les parois magnétiques vont ensuite se déplacer sous l'effet du champ magnétique. Les domaines dont l'aimantation est alignée avec le champ magnétique vont être privilégiés et vont grandir au détriment des autres.

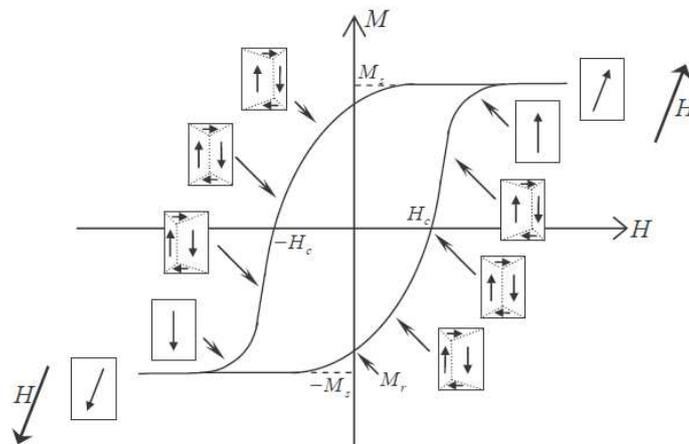


Figure I-15 : Exemple de cycle d'hystérésis d'une couche magnétique dont le retournement est dû à la nucléation de domaines magnétiques et à la propagation des parois magnétiques.

Deux types de parois magnétiques existent en fonction de l'épaisseur des couches : les parois de Bloch et les parois de Néel. Le renversement de l'aimantation dans ces parois est respectivement hors du plan de la couche et dans le plan. Ayant travaillé avec des épaisseurs inférieures à 40nm, nous sommes très probablement en présence de parois de Néel. Concernant la largeur des parois magnétiques, dans les métaux, l'ordre de grandeur est de 50nm dans le Fer, excède 100nm dans les matériaux très doux, et descend à quelques nm dans les aimants permanents tels que le Nd-Fe-B et le Sm-Co. En ce qui concerne les oxydes, la taille des parois dépend aussi fortement des anisotropies cristallines. Dans le SRO par exemple possède une paroi d'environ 2nm en raison de sa très grande anisotropie. Dans le LSMO, matériau plus doux, les parois peuvent atteindre dizaine de nm.

Les cycles d'hystérésis de ces matériaux sont bien plus difficiles à prévoir. Le mouvement des parois dépend de la présence de défauts cristallins dans le métal magnétique considéré : impuretés, joints de grains, etc. Les défauts peuvent à la fois favoriser la création de domaines et les piéger, empêchant leur déplacement lors d'une variation du champ extérieur.

## I.4 Couplage magnétique entre deux couches magnétiques

Les matériaux magnétiques sont généralement utilisés dans des hétérostructures pour les applications. Dans ces hétéro-structures, un point important à prendre en compte est l'existence de couplages magnétiques entre les différentes couches. En effet, les couplages peuvent entraîner des modifications des mécanismes impliqués dans le renversement de l'aimantation des films minces. Ces couplages peuvent être utilisés dans la technologie des spin-valves pour réaliser une électrode dure. Cependant un couplage à travers la barrière de la jonction entraîne aussi des perturbations néfastes dans la réponse d'une jonction tunnel magnétique sous champ magnétique.

Un couplage magnétique est une énergie surfacique ( $J/m^2$ ) rendant compte de l'interaction entre les aimantations de deux couches magnétiques. Il s'exprime de la façon suivante :

$$E_c = -J\cos(\theta - \phi) \quad I-21$$

$\theta$  et  $\phi$  sont les angles des deux aimantation référencées, par exemple, à l'axe facile ou à la direction du champ appliqué.

En fonction du signe de la constante  $J$ , ce couplage est de nature différente.

- $J > 0$  le couplage est ferromagnétique, les aimantations tendent à s'aligner parallèlement en l'absence de champ
- $J < 0$  le couplage est antiferromagnétique. L'état antiparallèle est obtenu.

Ce couplage du premier ordre est aussi généralement appelé couplage bilinéaire. De plus, le couplage entre deux films magnétiques peut être direct, les deux couches magnétiques sont alors en contact, ou bien le couplage est indirect et une couche mince non magnétique, appelée espaceur, sépare alors les deux couches magnétiques.

### I.4.1 Couplage d'échange

Au niveau d'une interface entre un matériau ferromagnétique (F) et un matériau antiferromagnétique (AF) ou ferrimagnétique, il existe en général un couplage magnétique direct. Ce couplage magnétique a pour effet d'introduire un décalage en champ dans le cycle d'hystérésis appelé « exchange bias » He. Un exemple de cycle d'hystérésis décalé et une vision simple du couplage d'échange sont présentés Figure I-16. Un refroidissement sous champ positif du film AF en dessous de sa température de Néel ( $T_N$ ) et la présence du couplage ferromagnétique (par exemple) à l'interface, permettent d'aligner les moments magnétiques du film AF à l'interface parallèlement aux moments magnétiques du film F. Le couplage entre les deux couches rend ensuite plus difficile le renversement des champs positifs vers les champs négatifs, que l'inverse, ce qui crée le décalage du cycle d'hystérésis du film F. La température à laquelle le décalage en champ apparait est appelée température de blocage  $T_B$  et elle est inférieure à la température de Néel de l'AF. De plus, une augmentation

de la coercivité de la couche F est aussi généralement associée à l'échange bias. En effet la coercivité résulte de l'anisotropie magnéto-cristalline, qui existe à la fois dans le film F et l'AF, et qui donc s'ajoutent. Des modèles ont été développés pour expliquer le couplage d'échange et ses effets. Des études approfondies du couplage d'échange ont été réalisées lorsque des applications importantes comme les vannes de spin sont apparues (couche de référence) [21-24].

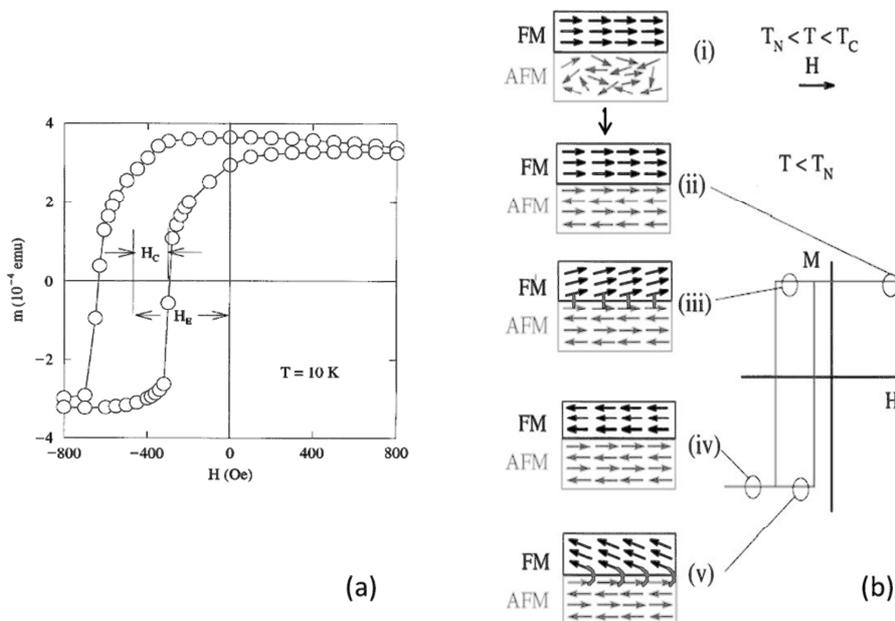


Figure I-16 : (a) Cycle d'hystérésis d'une bicouche  $FeF_2/Fe$  mesurée à 10K après un refroidissement sous champ. Le décalage en champ  $H_e$  et le champ coercitif  $H_c$  sont indiqués sur la figure [21]. (b) Schéma illustrant une vue possible de la configuration des moments magnétiques à l'interface des couches F et AF [21].

Cependant, l'interface des films n'est pas idéale, des défauts et du désordre sont présents. Des interactions aléatoires et des moments magnétiques compensés apparaissent à cause de la rugosité d'interface, de parois de domaines dans l'AF à l'interface, des défauts dans l'AF ou des joints de grains. Ces défauts rendent difficile la prédiction du couplage à l'interface.

#### I.4.2 Couplage par « pinholes »

Un couplage direct apparaît entre deux couches magnétiques séparées par un film non magnétique discontinu, la barrière d'une jonction tunnel par exemple. Ces discontinuités sont appelées « pinholes » ou trous d'épingles et sont donc des points de contact entre les deux couches ferromagnétiques. Ce contact entraîne un couplage ferromagnétique direct entre les deux films [25]. Ces « pinholes » sont des défauts inhérents aux conditions de croissance et de dépôts des couches. Comme nous le verrons par la suite, nos jonctions tunnels ne contiennent pas ce type de défaut.

### I.4.3 Couplage via les électrons de conduction

Un couplage indirect apparait entre deux films ferromagnétiques séparés par un film séparateur non magnétique mais métallique. Ce couplage est dû à la présence de la fonction d'onde des électrons de conduction sur les deux films à la fois. Ce couplage revêt un caractère oscillant en fonction de l'épaisseur  $t$  de l'espaceur, rendant le couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique alternativement. Il a été vu pour la première fois par S. Parkin [26]. Ce couplage est généralement expliqué par un modèle basé sur le couplage RKKY [27] qui a été initialement développé pour expliquer le couplage entre ions magnétiques dans un matériau non magnétique, grâce aux électrons de conduction. Un autre modèle [28] développé par P. Bruno et basé sur des interférences quantiques, décrit néanmoins plus correctement l'amplitude et la phase du couplage. Ce type de couplage a été mis à profit pour créer des couches dures dans les éléments magnétorésistifs qui sont appelés antiferromagnétiques artificiels [29].

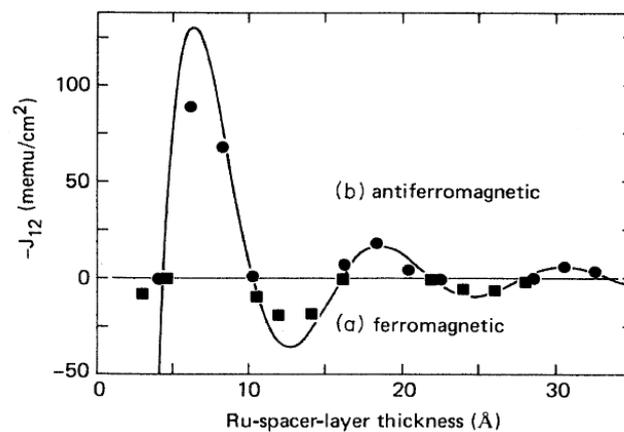


Figure I-17 : Valeur du couplage d'échange entre couches de  $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$  en fonction de l'épaisseur de la couche séparatrice de Ru [30].

### I.4.4 Couplage à travers une barrière tunnel

Un couplage indirect apparait aussi entre deux couches magnétiques séparées par un espaceur isolant et non magnétique. Ce couplage est transmis par les électrons qui traversent la barrière par effet tunnel et provient du recouvrement des fonctions d'ondes associées aux électrons de chaque électrode et varie fortement avec l'épaisseur de la barrière. Deux modèles ont été développés par Slonczewski [31] puis par Bruno [28], qui reprend le modèle d'interférence quantique et l'adapte à une barrière tunnel. Ce couplage a été observé dans des jonctions avec des barrières de MgO et de STO [32, 33]. Zhu et coauteurs rapportent un comportement oscillant non attendu dans des super-réseaux de LSMO/STO en fonction de l'épaisseur du STO.

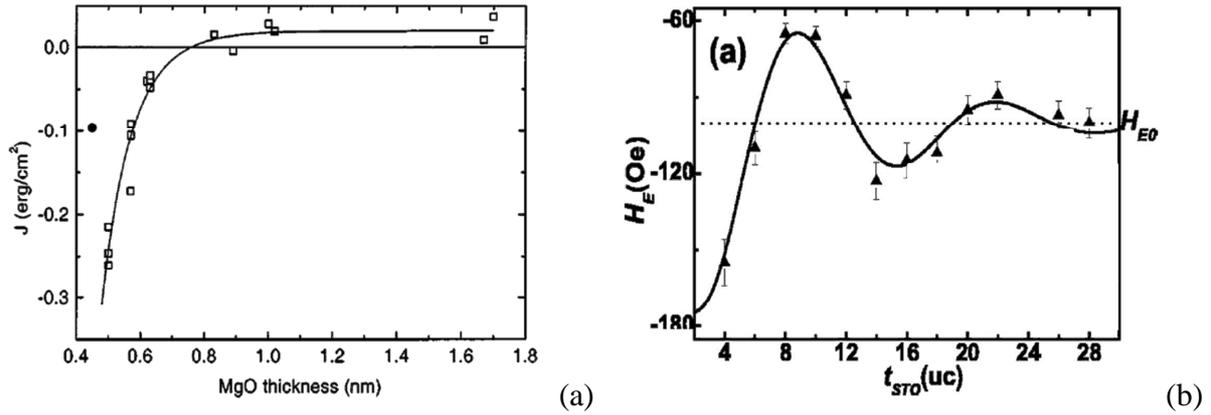


Figure I-18 : (a) Variation expérimentale (point) et théorique (modèle de Sloncweski) (ligne) de la force du couplage d'échange  $J$  dans une jonction Fe/MgO/Fe en fonction de l'épaisseur de la barrière de MgO [32]. (b) Dépendance du champ d'échange en fonction de l'épaisseur de STO dans des super-réseaux (LSMO (20u.c.)/STO) comprenant 15 empilements [33].

#### I.4.5 Couplages dipolaires ou magnétostatiques

Plusieurs types de couplage dipolaire peuvent apparaître entre deux films ferromagnétiques, même si leurs aimantations respectives sont dans le plan. Tout d'abord, si l'interface des films ferromagnétiques avec une couche séparatrice non magnétique n'est pas parfaite, les aimantations de deux couches ferromagnétiques peuvent être fortement corrélées sous l'effet de la rugosité des deux interfaces. Ce couplage est appelé couplage effet « peau d'orange » ou couplage de Néel [34]. Des charges électrostatiques s'accumulent aux interfaces et créent un champ dipolaire qui instaure un couplage ferromagnétique aux interfaces. Ce couplage  $J$  dépend des aimantations à saturation des deux couches  $M_s$ , de la distance entre couche  $t_{NM}$  et de la période des oscillations de la rugosité  $L$  et de leur amplitude  $h$ , de la façon suivante :

$$J = \frac{\pi^2 h^2}{\sqrt{2} L} \mu_0 M_{1s} M_{2s} \exp\left(-2\pi\sqrt{2} \frac{t_{NM}}{L}\right) \quad I-22$$

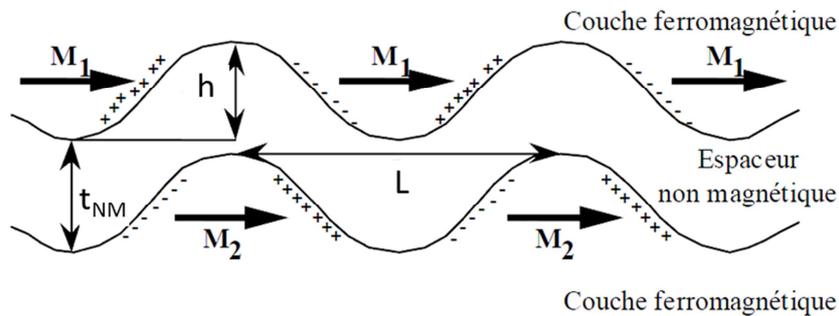


Figure I-19 : Des charges s'accumulent sur la rugosité de l'interface et créent un couplage dipolaire ferromagnétique  $J$  entre les deux couches [20].

Ce couplage est ferromagnétique, il tend donc à aligner les deux couches magnétiques dans un état parallèle.

De plus, l'aimantation des couches ferromagnétiques n'est généralement pas complètement homogène. Des domaines magnétiques et des parois magnétiques sont alors présents et induisent des champs dipolaires locaux sur l'autre couche magnétique en contact. Un couplage peut donc apparaître à cause du champ de fuite créé par des inhomogénéités magnétiques dans les couches ferromagnétiques. [35, 36]. Ce type de couplage peut désaimanter la couche dure d'un élément magnéto-résistif au cours de la répétition du cycle d'hystérésis du film ferromagnétique. Les applications doivent donc aux maximum s'affranchir de ce type de couplage [36, 37].

Lorsque les tailles latérales d'une couche ferromagnétique à aimantation planaire sont réduites, le champ de fuite créé par une couche sur l'autre devient plus important et tend à aligner antiparallèlement les deux couches magnétiques. L'influence de ce type de couplage n'est observable que sur des magnéto-résistances dont la taille latérale est inférieure à la centaine de microns [38].

Si les aimantations des films ferromagnétiques ne sont pas dans le plan, un couplage dipolaire plus important apparaît.

#### I.4.6 Couplage biquadratique

Un dernier type de couplage apparaît entre deux couches ferromagnétiques séparées par un espaceur non magnétique. Ce couplage tend à aligner perpendiculairement, à 90°, les aimantations des deux films ; il est appelé couplage biquadratique. Une description phénoménologique ajoute un terme d'ordre 2 dans l'expression de l'énergie. L'énergie s'écrit alors de la façon suivante :

$$E_c = -J \cos(\theta - \varphi) - J_2 \cos^2(\theta - \varphi) \quad I-23$$

$J_2$  est appelé constante du couplage biquadratique ou couplage à 90°. Le couplage biquadratique est généralement attribué à du désordre au niveau des interfaces (fluctuations d'épaisseur, rugosité) ou à des moments magnétiques additionnels dans la barrière ou aux interfaces [39].

## I.5 Importance de l'interface et de la contrainte dans les oxydes

Enfin, en plus des effets de couplages entre couches magnétiques, dans les oxydes, des propriétés différentes apparaissent aux interfaces et à cause des contraintes. En effet, nous avons vu précédemment que la structure cristalline, la longueur des différentes liaisons ainsi que l'angle de ces liaisons contrôlent les propriétés de transport et de magnétisme dans les oxydes via le champ cristallin, l'effet Jahn Teller, ainsi que le double et le super échange. Or la contrainte, comme la discontinuité due à l'interface permettent de modifier fortement la structure cristalline, la longueur des différentes liaisons ainsi que de l'angle de ces liaisons et donc les propriétés des pérovskites. Les défauts et notamment la présence de lacunes d'oxygènes [40, 41] ainsi que la stœchiométrie ont aussi un impact très important sur les propriétés de ces matériaux.

Tout d'abord, la variation du rayon du cation, à cause du dopage par exemple ou à l'interface, induit des déformations de la maille pérovskite, mais aussi des rotations ou distorsions des octaèdres  $BO_6$  (qui sont moins énergétiques). Des déformations peuvent aussi être induites par les contraintes. Les déplacements des octaèdres sont régis par la symétrie du système [42, 43]. Toutes ces déformations réduisent la symétrie cristalline cubique à la structure tétragonale, orthorhombique, rhomboédrique, monoclinique ou triclinique (voir Figure I-20). Ces changements structuraux induisent de fortes modifications des propriétés physiques des pérovskites.

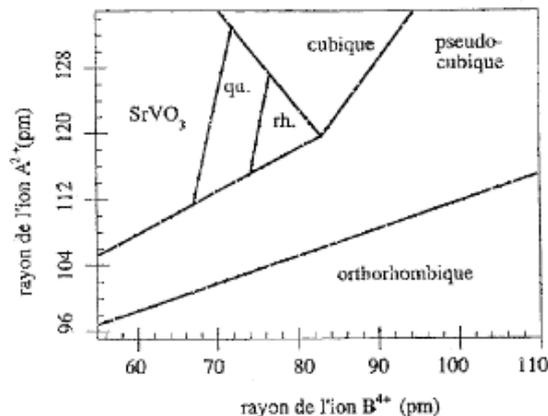


Figure I-20 : Carte des structures pérovskites de type  $A^{2+}B^{4+}O_3$ , en fonction du rayon des ions  $A^{2+}$  et  $B^{4+}$ . Les domaines qu. et rh. correspondent à des structures quadratiques et rhomboédriques respectivement [44].

### I.5.1 La contrainte

De plus les films qui sont épitaxiés de manière cohérente sur un substrat monocristal doivent compenser le désaccord de paramètre de maille entre la couche déposée et le substrat, par une distorsion de la maille ou bien une déformation, ou une rotation des octaèdres  $BO_6$ . Cette contrainte due au substrat peut être utilisée pour contrôler les modifications de la pérovskite et ainsi ses propriétés physiques telle que l'anisotropie magnétique [45], le moment magnétique

[46], la transition métal isolant [47] ou la température de Curie [47]. Ainsi, le diagramme de phase des manganites dépend de la contrainte [8, 48]. Il a aussi été montré que les propriétés de transport et de magnétisme peuvent être modifiées réversiblement en utilisant la contrainte induite par un film piézoélectrique [49, 50].

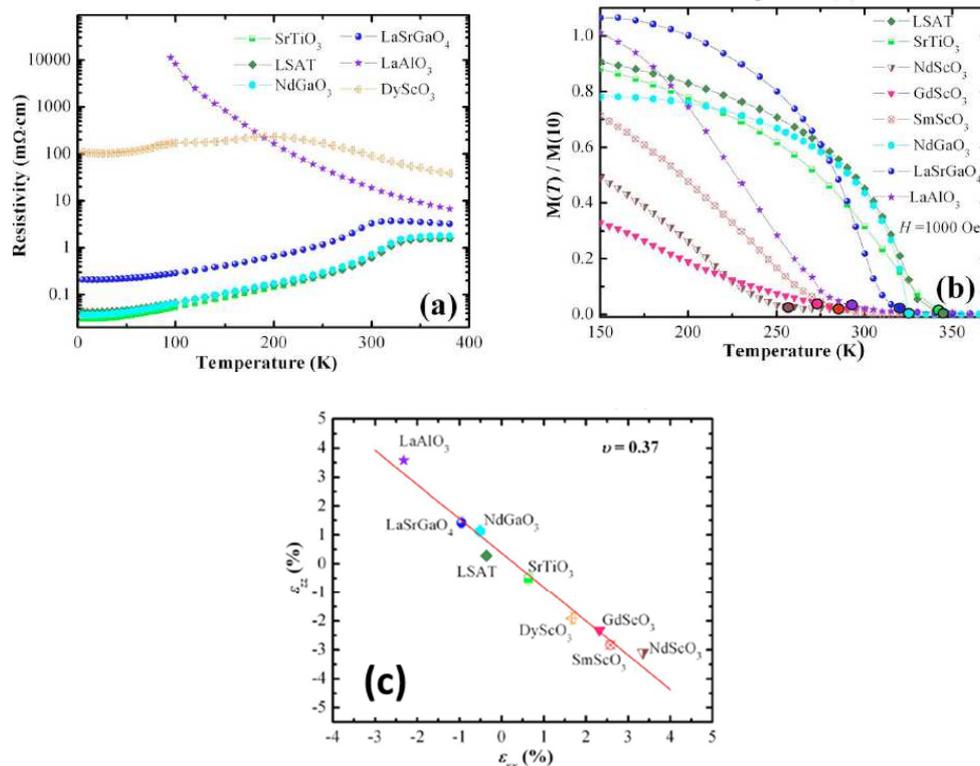


Figure I-21 : Résistivité (a) et aimantation (b) en fonction de la température de film mince de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  de 22nm déposés sur différents substrat par MBE. L'aimantation est mesurée après un refroidissement sous 1 T. (c) Contrainte hors du plan subie par le LSMO sur les substrats en fonction de la contrainte dans le plan. Extrait de [47]. Une contrainte en compression induit un état isolant, une contrainte en tension et en compression dégrade le magnétisme (diminution de  $T_c$  et du moment). La formule complète du substrat LSAT est la suivante :  $(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ .

Un autre effet de cette contrainte épitaxiale est la présence d'une épaisseur critique ou « dead layer » en dessous de laquelle, le matériau est non magnétique et isolant [51-54]. Néanmoins, l'origine de cette « dead layer » n'est pas encore complètement comprise. Puis inversement, au-delà d'une épaisseur critique la contrainte épitaxiale est relaxée sous forme de défauts étendus, notamment en créant des dislocations ou des fissures. Les propriétés sont alors de nouveau modifiées. Cette épaisseur est d'environ 150nm pour le LSMO sur STO [55, 56]. La conductivité du LSMO est aussi dégradée par les lacunes d'oxygène [57].

## I.5.2 L'interface

A l'interface entre des oxydes pérovskites la présence de lacunes d'oxygènes, la contrainte épitaxiale, les discontinuités polaires [58] et les reconstructions d'orbitales [17] jouent un rôle

non complètement compris sur l'apparition de nouvelles propriétés [59]. Par exemple, un couplage antiferromagnétique apparaît à l'interface entre deux oxydes ferromagnétiques que sont le LSMO et le SRO ([60] et chapitre IV). Un moment magnétique induit par la reconstruction des orbitales dans la liaison Mn-O-Cu est présent à l'interface LCMO/YBCO [61]. Au niveau de l'interface  $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ , la modification de l'hybridation des liaisons et un transfert de charge dans la liaison Mn-O-Ti créent un moment magnétique sur les atomes de Ti à l'interface [62]. Il a aussi été démontré que certaines hétérostructures  $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  présentaient une très grande mobilité des porteurs à leur interface [58]. Un gaz d'électrons conducteur serait créé à l'interface des deux matériaux. Plusieurs explications sont avancées [63]: une catastrophe polaire due à une répartition de charges spécifique sur les atomes, la présence de lacunes d'oxygènes, une inter-diffusion à l'interface.

Une nouvelle électronique basée sur des oxydes est donc en train de se développer, avec l'idée d'utiliser les interfaces entre oxydes pour accéder à de nouvelles fonctionnalités [64-66, 63]. Néanmoins, un travail sur la croissance en grande dimension et le contrôle de la qualité est primordial avant toute possible application.

### I.5.3 Exemple de l'interface LSMO/STO

Une détérioration des propriétés de transport et magnétique du LSMO apparaît à l'interface avec un film de STO, mais est néanmoins réductrice pour des applications, comme les jonctions tunnel notamment. L'épaisseur de la « dead layer » varie selon les études et les mesures entre 3 et 5nm [51-54] et elle peut être différente pour le magnétisme et la conductivité. De nombreuses études de cette interface LSMO ont été réalisées en combinant des techniques sondant les propriétés de la surface, comme la réflectivité de neutrons polarisés, la spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons (EELS-Electron Energy Loss Spectroscopy), des mesures de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD-X-ray Magnetic Circular Dichroism), de mesures de génération de second harmonique magnétique (MSHG-Magnetic optical Second Harmonic Generation), la spectroscopie de photoémission résolue en spin (SPES-Spin polarized PhotoEmission Spectroscopy) ... et des études théoriques. Un exemple de la perte de magnétisme à l'interface et de l'utilisation de différentes techniques pour sonder le magnétisme à différentes profondeurs [67] est présenté Figure I-22.

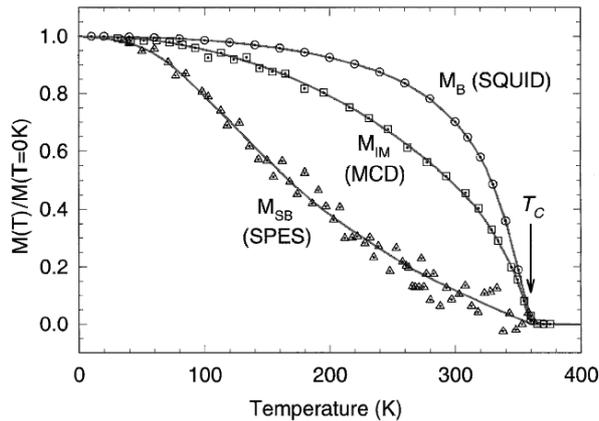


Figure I-22 : Dépendance en température de l'aimantation d'un film de 190nm de LSMO déposé sur STO(001) par ablation laser. Le magnétomètre SQUID mesure l'aimantation du film en entier ( $M_B$ ). Le dichroïsme magnétique circulaire de RX (MCD) sonde le magnétisme de surface sur une épaisseur de 5nm ( $M_{IM}$ ), alors que la spectroscopie en photoémission résolue en spin (SPES) est sensible à une épaisseur de 0.5nm ( $M_{SB}$ ). Extrait de [67].

### I.5.3.1 Origine de la « dead layer » à l'interface du LSMO avec le STO

L'origine de cette « dead layer » est encore mal connue et plusieurs hypothèses sont avancées :

- La présence de lacunes d'oxygènes à l'interface [52, 68].
- Une stœchiométrie du LSMO différente pouvant apparaître à l'interface et dégrader les propriétés, sous la forme d'intermixing à l'interface [69] ou de ségrégation du Sr à l'interface [70, 71]. Il a cependant été montré que la ségrégation de Sr à l'interface pouvait être contrôlée grâce aux conditions de dépôt et notamment la pression d' $O_2$  [72]
- Deux empilements sont possibles à l'interface du LSMO et du STO [73]. Ils sont présentés Figure I-23. La terminaison en surface du LSMO,  $La_{0.7}Sr_{0.3}O$  ou  $MnO_2$  semble être déterminante pour les propriétés du LSMO en surface. Ainsi, théoriquement l'empilement de type I seul permet de garder le magnétisme et la conductivité du LSMO à l'interface [74].

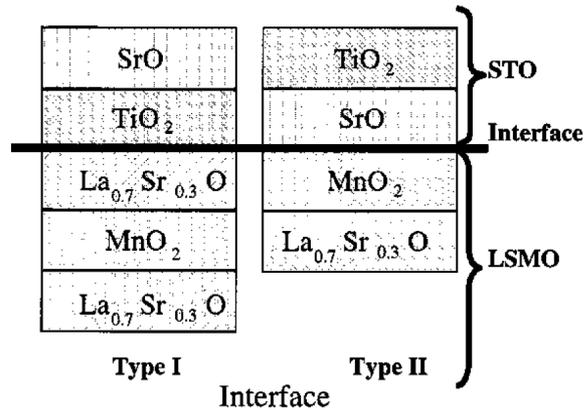


Figure I-23 : Schéma des deux types d'empilement possible à l'interface LSMO/STO. Extrait de [73].

- Une modification des structures électroniques et des orbitales à l'interface due à la rupture de symétrie et à la contrainte, qui se traduit généralement par l'apparition d'une phase isolante et antiferromagnétique à l'interface. Ainsi, le changement d'environnement des ions Mn à l'interface modifie leur symétrie cubique ce qui détériore le double échange et entraîne la présence d'une phase antiferromagnétique à l'interface [75]. D'autres auteurs invoquent des reconstructions d'orbitales [17, 76, 77]. Le rapport des paramètres de mailles  $c/a$  du LSMO à l'interface induit une modification de l'effet Jahn-Teller en surface qui favorise les orbitales  $d_{z^2}$  à l'interface ce qui dégrade le magnétisme. Une modification de la valence du Mn et donc un dopage a aussi été observée en surface et dépend du type de l'interface. Un transfert d'électrons du STO vers le LSMO est présent dans les interfaces de type I [78] et se traduit par une augmentation de  $Mn^{3+}$  par rapport au dopage initial [76], ou l'apparition d'une valence réduite  $Mn^{2+}$  [79]. Les interfaces de type II peuvent être sur-dopées en trous [80-82]. Dans les deux cas, un transfert de charge semble se produire avec le STO, induisant un sur ou un sous dopage en surface qui favorise une phase antiferromagnétique [83]. L'apparition d'un moment magnétique sur le Ti dans le STO à l'interface avec le LSMO a aussi été observée. Ce moment est magnétiquement couplé au LSMO. Il a été attribué à un transfert de charge et un mécanisme de super-échange dans la liaison Mn-O-Ti [84].
- Un changement de directions des moments magnétiques ou « spin canting » du LSMO à l'interface avec le STO a aussi été avancée comme explication [85, 86]. Ces phases sont généralement associées à une déplétion en oxygène [14].
- La densité d'état à l'interface est modifiée par rapport au matériau massif [69, 87] et est caractéristique de la présence de désordre. Une déplétion de la densité d'état à l'énergie de Fermi est aussi observée [87].

Un dernier point à noter est que les études faites sur les interfaces LSMO/STO ont été réalisées dans des systèmes différents : dans des couches minces, des bicouches, des super-réseaux ou des jonctions tunnel déposées sur différents substrats même si généralement le

STO(001) est utilisé. De plus, selon la technique de dépôt et les conditions de croissance, il est fort probable que la contrainte, la présence de défauts, la rugosité, la stœchiométrie, la terminaison de surface soient différentes pour les différents systèmes étudiés et puissent expliquer les différents résultats obtenus et hypothèses développées.

### 1.5.3.2 *Interface engineering*

Plusieurs solutions sont envisagées pour améliorer les propriétés du LSMO à l'interface et donc améliorer les propriétés des jonctions tunnels notamment :

- L'ajout d'une ou deux monocouches de  $\text{LaMnO}_3$  à l'interface LSMO/STO permet de doper en électrons l'interface surdopée en trous [82]. Des mesures MSHG [80] et des mesures de spectroscopie d'absorption de RX et de dichroïsme magnétique circulaire de RX [81] montrent une amélioration importante des propriétés magnétiques de l'interface en température et en champ magnétique. Des jonctions tunnel LSMO/LMO/STO/LMO/LSMO [88] présentent ainsi une TMR augmentée par rapport à une simple jonction.
- Dans le même esprit et pour des résultats similaires [80, 88], le remplacement de la barrière de STO par une barrière de LAO permet de conserver la valence du Mn à l'interface et donc d'éviter le transfert de charge [79]. Ce résultat n'est pourtant pas reproductible puisque Garcia et coauteurs [89] observent peu de différence entre une interface LSMO/STO et une interface LSMO/LAO, les TMR mesurées sont plus grandes dans le premier cas que le deuxième.
- Boschker a ajouté une couche de  $\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{MnO}_3$  à l'interface afin d'éliminer les effets induits par une possible reconstruction polaire à l'interface LSMO/STO [90]. En effet les plans  $\text{MnO}_2$  et  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{O}$  du LSMO portent une charge de +/-0.67, contrairement aux plans du STO, ce qui induit une interface polaire mais qui peut être compensée par l'ajout d'une couche de  $\text{La}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{MnO}_3$  à l'interface. Il observe des propriétés magnétiques et électriques améliorées ainsi qu'une diminution de l'intermixing à l'interface.

Ces différentes études montrent donc qu'il est possible d'améliorer l'interface. Cependant les mesures sur les jonctions tunnels réalisées par Ishii et coauteurs [88] même si elles sont meilleures que pour une jonction simple, n'atteignent pas les TMR attendues, et ne sont pas reproductibles. Un autre phénomène de transport lié à des défauts qui s'ajouterait au transport tunnel polarisé en spin idéal pourrait expliquer les résultats. Ainsi, la qualité des jonctions semble être un des points importants pour obtenir un bon comportement.

## Références

- [1] M. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge, 2009.
- [2] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, “Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing  $Mn^{3+}$ ,” *Physical Review*, vol. 124, pp. 373–384, Oct 1961.
- [3] M. A. Ruderman and C. Kittel, “Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons,” *Physical Review*, vol. 96, pp. 99–102, Oct 1954.
- [4] T. Kasuya, “A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener’s model,” *Progress of Theoretical Physics*, vol. 16, no. 1, pp. 45–57, 1956.
- [5] K. Yosida, “Magnetic properties of Cu-Mn alloys,” *Physical Review*, vol. 106, pp. 893–898, Jun 1957.
- [6] A.-M. Haghiri-Gosnet and J.-P. Renard, “CMR manganites: physics, thin films and devices,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 8, p. R127, 2003.
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, pp. 189–193, 1986.
- [8] Y. Tokura and N. Nagaosa, “Orbital physics in transition-metal oxides,” *Science*, vol. 288, no. 5465, pp. 462–468, 2000.
- [9] C. Zener, “Interaction between the d-shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure,” *Physical Review*, vol. 82, pp. 403–405, May 1951.
- [10] P. W. Anderson and H. Hasegawa, “Considerations on double exchange,” *Physical Review*, vol. 100, pp. 675–681, Oct 1955.
- [11] V. M. Goldschmidt, “Die gesetze der krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, pp. 477–485, 1926.
- [12] C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. ShROUT, and L. E. Cross, “Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order,” *Journal of Materials Research*, vol. 5, pp. 829 – 834, 1990.
- [13] D. Khomskii, *Spin Electronics: Chapter 5, Electronic Structure, Exchange and Magnetism in Oxides*. Springer, 2001.
- [14] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, “Mixed-valence manganites,” *Advances in Physics*, vol. 48, no. 2, pp. 167–293, 1999.
- [15] Y. Tokura and Y. Tomioka, “Colossal magnetoresistive manganites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, pp. 1 – 23, 1999.
- [16] H. A. Jahn and E. Teller, “Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - orbital degeneracy,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, vol. 161, no. 905, pp. 220–235, 1937.

- [17] A. Tebano, C. Aruta, S. Sanna, P. G. Medaglia, G. Balestrino, A. A. Sidorenko, R. De Renzi, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, V. Bisogni, and N. B. Brookes, "Evidence of orbital reconstruction at interfaces in ultrathin  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  films," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 137401, Apr 2008.
- [18] J. B. Elemans, B. V. Laar, K. V. D. Veen, and B. Loopstra, "The crystallographic and magnetic structures of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$  (Me = Mn or Ti)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 238 – 242, 1971.
- [19] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, "Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite," *Physical Review B*, vol. 55, pp. 14987–14999, Jun 1997.
- [20] P. Gogol, *Mécanismes de renversement de l'aimantation dans des couches couplées par échange direct avec du NiO et dans des jonctions tunnels*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI Orsay, Spécialité Sciences des Matériaux, 2000.
- [21] J. Nogues and I. K. Schuller, "Exchange bias," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203 – 232, 1999.
- [22] M. Kiwi, "Exchange bias theory," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 234, no. 3, pp. 584 – 595, 2001.
- [23] A. Berkowitz and K. Takano, "Exchange anisotropy a review," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, no. 1-3, pp. 552 – 570, 1999.
- [24] J. Nogues, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Surinach, J. Munoz, and M. Baró, "Exchange bias in nanostructures," *Physics Reports*, vol. 422, no. 3, pp. 65 – 117, 2005.
- [25] J. Bruyere, O. Massenet, R. Montmory, and L. Neel, "A coupling phenomenon between the magnetization of two ferromagnetic thin films separated by a thin metallic film - application to magnetic memories," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 1, pp. 10 – 12, mar 1965.
- [26] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, "Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr," *Physical Review Letters*, vol. 64, pp. 2304–2307, May 1990.
- [27] P. Bruno and C. Chappert, "Ruderman-kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 261–270, Jul 1992.
- [28] P. Bruno, "Theory of interlayer magnetic coupling," *Physical Review B*, vol. 52, pp. 411–439, Jul 1995.
- [29] T. Dimopoulos, C. Tiusan, V. da Costa, K. Ounadjela, and H. A. M. van den Berg, "Enhancement of the thermal stability of magnetic tunnel junctions employing artificial ferrimagnets," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 22, pp. 3624–3626, 2000.
- [30] S. S. P. Parkin and D. Mauri, "Spin engineering: Direct determination of the ruderman-kittel-kasuya-yosida far-field range function in ruthenium," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7131–7134, Oct 1991.
- [31] J. C. Slonczewski, "Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier," *Physical Review B*, vol. 39, pp. 6995–7002, Apr 1989.

- [32] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Interlayer magnetic coupling interactions of two ferromagnetic layers by spin polarized tunneling," *Physical Review Letters*, vol. 89, p. 107206, Aug 2002.
- [33] S. J. Zhu, B. R. Zhao, B. Y. Zhu, B. Xu, L. X. Cao, and X. G. Qiu, "Oscillatory exchange coupling in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 1, p. 012505, 2007.
- [34] L. Néel *CR Acad. Sci.(France)*, 1962.
- [35] A. Anguelouch, B. D. Schrag, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, and S. S. P. Parkin, "Two-dimensional magnetic switching of micron-size films in magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 5, pp. 622–624, 2000.
- [36] L. Thomas, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin, "Domain-wall induced coupling between ferromagnetic layers," *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 1816–1819, Feb 2000.
- [37] S. Gider, B. U. Runge, A. C. Marley, and S. S. P. Parkin, "The magnetic stability of spin-dependent tunneling devices," *Science*, vol. 281, no. 5378, pp. 797–799, 1998.
- [38] K.-S. Moon, J. R. E. Fontana, and S. S. P. Parkin, "Exchange-biased magnetic tunnel junctions: Dependence of offset field on junction width," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 24, pp. 3690–3692, 1999.
- [39] S. O. Demokritov, "Biquadratic interlayer coupling in layered magnetic systems," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, no. 8, p. 925, 1998.
- [40] M. Sirena, N. Haberkorn, M. Granada, L. Steren, and J. Guimpel, "Oxygen and disorder effect in the magnetic properties of manganite films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272-276, Part 2, pp. 1171 – 1173, 2004.
- [41] Y. Du, B. Wang, T. Li, D. Yu, and H. Yan, "Effects of annealing procedures on the structural and magnetic properties of epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 297, no. 2, pp. 88 – 92, 2006.
- [42] P. M. Woodward, "Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 53, pp. 44–66, Feb 1997.
- [43] P. M. Woodward, "Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 53, pp. 32–43, Feb 1997.
- [44] J. Marucco, *Chimie des solides*. 2004.
- [45] M. Ziese, I. Vrejoiu, E. Pippel, A. Hähnel, E. Nikulina, and D. Hesse, "Orthorhombic-to-tetragonal transition of  $\text{SrRuO}_3$  layers in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  superlattices," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 34, p. 345001, 2011.
- [46] A. Grutter, F. Wong, E. Arenholz, M. Liberati, A. Vailionis, and Y. Suzuki, "Enhanced magnetism in epitaxial  $\text{SrRuO}_3$  thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 8, p. 082509, 2010.
- [47] C. Adamo, X. Ke, H. Q. Wang, H. L. Xin, T. Heeg, M. E. Hawley, W. Zander, J. Schubert, P. Schiffer, D. A. Muller, L. Maritato, and D. G. Schlom, "Effect of biaxial strain on the electrical and magnetic properties of (001)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 11, p. 112504, 2009.

- [48] Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, and Y. Tokura, “Orbital-state-mediated phase-control of manganites,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 68, p. 3790, Dec. 1999.
- [49] C. Thiele, K. Dörr, O. Bilani, J. Rödel, and L. Schultz, “Influence of strain on the magnetization and magnetoelectric effect in  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}(001)$  ( $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$ ),” *Physical Review B*, vol. 75, p. 054408, Feb 2007.
- [50] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, and N. D. Mathur, “Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures,” *Nature Materials*, vol. 6, pp. 348 – 351, 2007.
- [51] R. P. Borges, W. Guichard, J. G. Lunney, J. M. D. Coey, and F. Ott, “Magnetic and electric dead layers in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 7, pp. 3868–3873, 2001.
- [52] M. Angeloni, G. Balestrino, N. G. Boggio, P. G. Medaglia, P. Orgiani, and A. Tebano, “Suppression of the metal-insulator transition temperature in thin  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 11, pp. 6387–6392, 2004.
- [53] J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, and C. B. Eom, “Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 20, pp. 3017–3019, 1999.
- [54] M. Huijben, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and R. Ramesh, “Critical thickness and orbital ordering in ultrathin  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films,” *Physical Review B*, vol. 78, p. 094413, Sep 2008.
- [55] P. Lecoeur, P. L. Trouilloud, G. Xiao, A. Gupta, G. Q. Gong, and X. W. Li, “Magnetic domain structures of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films with different morphologies,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 8, pp. 3934–3939, 1997.
- [56] J.-L. Maurice, F. Pailloux, A. Barthélémy, A. Rocher, O. Durand, R. Lyonnet, and J.-P. Contour, “Strain and magnetism in  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$  very thin films epitaxially grown on  $\text{SrTiO}_3$ ,” *Applied Surface Science*, vol. 188, no. 1-2, pp. 176 – 181, 2002.
- [57] K. M. Krishnan and H. L. Ju, “Role of stoichiometry and structure in colossal magnetoresistive  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3+\delta}$ ,” *Physical Review B*, vol. 60, pp. 14793–14803, Dec 1999.
- [58] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, “A high-mobility electron gas at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterointerface,” *Nature*, vol. 427, pp. 423–426, 2004.
- [59] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, “Emergent phenomena at oxide interfaces,” *Nature Materials*, vol. 11, pp. 103–113, 2012.
- [60] X. Ke, M. S. Rzchowski, L. J. Belenky, and C. B. Eom, “Positive exchange bias in ferromagnetic  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  bilayers,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 26, pp. 5458–5460, 2004.
- [61] J. Chakhalian, J. W. Freeland, G. Srajer, J. Stremper, G. Khaliullin, J. C. Cezar, T. Charlton, R. Dalgliesh, C. Bernhard, G. Cristiani, H. U. Habermeier, , and B. Keimer, “Magnetism at the interface between ferromagnetic and superconducting oxides,” *Nature Physics*, vol. 2, pp. 244 – 248, 2006.

- [62] J. Garcia-Barriocanal, F. Y. Bruno, A. Rivera-Calzada, Z. Sefrioui, N. M. Nemes, M. Garcia-Hernández, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro, M. Varela, S. J. Pennycook, C. Leon, and J. Santamaria, “Charge leakage at  $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$  interfaces,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 5, pp. 627–632, 2010.
- [63] D. G. Schlom and J. Mannhart, “Oxide electronics: Interface takes charge over Si,” *Nature Materials*, vol. 10, pp. 168–169, 2011.
- [64] J. Heber, “Materials science: Enter the oxides,” *Nature*, vol. 459, pp. 28–30, 2009.
- [65] M. Bibes, J. E. Villegas, and A. Barthélémy, “Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics,” *Advances in Physics*, vol. 60, no. 1, pp. 5–84, 2011.
- [66] J. Mannhart and D. G. Schlom, “Oxide interfaces - an opportunity for electronics,” *Science*, vol. 327, no. 5973, pp. 1607–1611, 2010.
- [67] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, “Magnetic properties at surface boundary of a half-metallic ferromagnet  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,” *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 1953–1956, Aug 1998.
- [68] F. Ott, M. Viret, R. Borges, R. Lyonnet, E. Jacquet, C. Fermon, and J.-P. Contour, “Interface magnetism of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films studied by neutron reflectometry,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 211, pp. 200–205, 2000.
- [69] J.-L. Maurice, F. Pailloux, D. Imhoff, N. Bonnet, L. Samet, A. Barthélémy, J.-P. Contour, C. Colliex, and A. Fert, “Atomic-scale analysis of interfaces in an all-oxide magnetic tunnel junction,” *The European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 24, no. 03, pp. 215–221, 2003.
- [70] R. Bertacco, J. Contour, A. Barthélémy, and J. Olivier, “Evidence for strontium segregation in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films grown by pulsed laser deposition: consequences for tunnelling junctions,” *Surface Science*, vol. 511, no. 1–3, pp. 366–372, 2002.
- [71] . Monsen, F. Song, Z. Li, J. Boschker, T. Tybell, E. Wahlström, and J. Wells, “Surface stoichiometry of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  during in vacuo preparation; a synchrotron photoemission study,” *Surface Science*, no. 0, pp. –, 2012.
- [72] T. T. Fister, D. D. Fong, J. A. Eastman, P. M. Baldo, M. J. Highland, P. H. Fuoss, K. R. Balasubramaniam, J. C. Meador, and P. A. Salvador, “In situ characterization of strontium surface segregation in epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films as a function of oxygen partial pressure,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 15, p. 151904, 2008.
- [73] F. Pailloux, D. Imhoff, T. Sikora, A. Barthélémy, J.-L. Maurice, J.-P. Contour, C. Colliex, and A. Fert, “Nanoscale analysis of a  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  interface,” *Physical Review B*, vol. 66, p. 014417, Jul 2002.
- [74] H. Zenia, G. A. Gehring, and W. M. Temmerman, “Magnetic order and valency at  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  interfaces,” *New Journal of Physics*, vol. 9, no. 4, p. 105, 2007.
- [75] M. J. Calderón, L. Brey, and F. Guinea, “Surface electronic structure and magnetic properties of doped manganites,” *Physical Review B*, vol. 60, pp. 6698–6704, Sep 1999.
- [76] J.-S. Lee, D. A. Arena, P. Yu, C. S. Nelson, R. Fan, C. J. Kinane, S. Langridge, M. D. Rossell, R. Ramesh, and C.-C. Kao, “Hidden magnetic configuration in epitaxial  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  films,” *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 257204, Dec 2010.

- [77] M.-B. Lepeitit, B. Mercey, and C. Simon, "Interface effects in perovskite thin films," *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 087202, Feb 2012.
- [78] J.-L. Maurice, D. Imhoff, J.-P. Contour, and C. Colliex, "Interfaces in 100 epitaxial heterostructures of perovskite oxides," *Philosophical Magazine*, vol. 86, no. 15, pp. 2127–2146, 2006.
- [79] S. Valencia, Z. Konstantinovic, D. Schmitz, A. Gaupp, L. Balcells, and B. Mart, "Interfacial effects in manganite thin films with different capping layers of interest for spintronic applications," *Physical Review B*, vol. 84, p. 024413, Jul 2011.
- [80] H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, and Y. Tokura, "Engineered interface of magnetic oxides," *Science*, vol. 305, no. 5684, pp. 646–648, 2004.
- [81] J. J. Kavich, M. P. Warusawithana, J. W. Freeland, P. Ryan, X. Zhai, R. H. Kodama, and J. N. Eckstein, "Nanoscale suppression of magnetization at atomically assembled manganite interfaces: XMCD and XRMS measurements," *Physical Review B*, vol. 76, p. 014410, Jul 2007.
- [82] L. Brey, "Electronic phase separation in manganite-insulator interfaces," *Physical Review B*, vol. 75, p. 104423, Mar 2007.
- [83] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, "Mixed-valence manganites," *Advances in Physics*, vol. 48, no. 2, pp. 167–293, 1999. Figure 49.
- [84] F. Y. Bruno, J. Garcia-Barriocanal, M. Varela, N. M. Nemes, P. Thakur, J. C. Cezar, N. B. Brookes, A. Rivera-Calzada, M. Garcia-Hernandez, C. Leon, S. Okamoto, S. J. Pennycook, and J. Santamaria, "Electronic and magnetic reconstructions in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures: A case of enhanced interlayer coupling controlled by the interface," *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 147205, Apr 2011.
- [85] M. Izumi, Y. Ogimoto, Y. Okimoto, T. Manako, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Insulator-metal transition induced by interlayer coupling in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices," *Physical Review B*, vol. 64, p. 064429, Jul 2001.
- [86] M. Viret, J. Nassar, M. Drouet, J. Contour, C. Fermon, and A. Fert, "Spin polarised tunnelling as a probe of half metallic ferromagnetism in mixed-valence manganites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 198 - 199, no. 0, pp. 1 – 5, 1999.
- [87] J. Mitra, A. K. Raychaudhuri, Y. M. Mukovskii, and D. Shulyatev, "Depletion of the density of states at the fermi level in metallic colossal magnetoresistive manganites," *Physical Review B*, vol. 68, p. 134428, Oct 2003.
- [88] Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, Y. Ogawa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Improved tunneling magnetoresistance in interface engineered  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 4, p. 042509, 2006.
- [89] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Bowen, E. Jacquet, J.-P. Contour, and A. Fert, "Temperature dependence of the interfacial spin polarization of  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 69, p. 052403, Feb 2004.
- [90] H. Boschker, J. Verbeeck, R. Egoavil, S. Bals, G. van Tendeloo, M. Huijben, E. P. Houwman, G. Koster, D. H. A. Blank, and G. Rijnders, "Preventing the reconstruction of the polar discontinuity at oxide heterointerfaces," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 11, pp. 2235–2240, 2012.

# Chapitre II Dispositifs expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présenterons les outils expérimentaux utilisés pendant cette thèse. Les films d'oxyde ont été déposés par ablation laser. Deux principaux types d'échantillon ont été déposés : des couches minces ou bicouches et des jonctions tunnel magnétiques. Puis, des caractérisations non destructives ont été réalisées afin de déterminer la qualité des films après dépôt. La morphologie de surface a été étudiée à l'aide de mesures par microscopie à force atomique (AFM). La réflectivité et la diffraction de rayon X ont permis d'accéder à des informations sur la qualité cristalline des films déposés. Les propriétés magnétiques ont été examinées à l'aide de magnétomètres SQUID et VSM. La réflectivité de neutrons polarisés est une mesure complémentaire qui a permis de sonder en profondeur l'aimantation des couches magnétiques des hétérostructures. Ensuite des microstructures ont été réalisées par photolithographie sur les échantillons déposés afin de pouvoir effectuer des mesures électriques. Les étapes de la fabrication des microstructures seront présentées, ainsi que les mesures de magnéto-transport réalisées. Pour finir, des mesures de bruit ont été réalisées et seront expliquées en détail dans la dernière partie de ce chapitre.

## II.1 Dépôt des films minces par ablation laser

Les couches minces d'oxyde ont été déposées durant cette thèse à l'Institut d'Electronique Fondamentale de l'Université d'Orsay, par ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition). Cette partie s'appuie sur la thèse de David Esteve [1] qui a notamment développé la croissance du LSMO et SRO.

### II.1.1 Principe de l'ablation laser et paramètres de contrôle

L'ablation laser consiste à ablater une cible contenant le matériau à déposer, à l'aide d'un faisceau laser pulsé focalisé sur la surface de la cible. Les atomes ablatés se déposent ensuite sur un substrat positionné juste au-dessus pour former la couche de dépôt. Le dépôt est réalisé dans une chambre à vide sous atmosphère gazeuse oxydante dans le cas des oxydes. Les étapes du processus d'ablation sont résumées Figure II-1. Tout d'abord l'énergie du laser (ou fluence, 1 à 3 J.cm<sup>-2</sup> correspondant à l'énergie déposée par unité de surface) est absorbée puis dégradée en énergie thermique par la surface de la cible. La durée de l'impulsion est de quelques dizaines de nanosecondes (25 ns dans le cas du laser utilisé), la fréquence de répétition peut varier de 10 à 100 Hz. Suite à l'impulsion, la température locale passe de la température ambiante à plus de 10000°C en quelques nanosecondes, ce qui induit une vaporisation explosive (ablation) instantanée. Ces atomes vaporisés subissent en sortie de cible de nombreuses collisions qui tendent à les thermaliser formant en quelques microsecondes une couche dense appelée couche de Knudsen. Cette couche est alors chauffée par le rayonnement laser pendant le reste de la durée de l'impulsion. La couche de Knudsen, alors à l'équilibre thermodynamique, subit ensuite une expansion adiabatique dans le milieu

environnant. L'expansion du plasma, perpendiculaire à la surface, a la forme d'une plume, et correspond à l'expansion d'une onde de choc et peut être décrite par une courbe en coordonnées polaires de type  $\cos^n(\theta)$  ( $\theta$  est l'angle par rapport à la normale à la surface de la cible). La dernière étape est le dépôt des espèces transportées par le plasma sur le substrat. Un point important est que la stœchiométrie de la cible est conservée lors du dépôt car l'ébullition explosive initiale vaporise tous les éléments de manière identique. Cependant, l'expansion directionnelle peut être responsable d'un dépôt non uniforme en épaisseur (pour des dimensions supérieures au  $\text{cm}^2$ ). De plus, la variation de la pression de gaz dans la chambre et l'énergie du laser induisent une modification de la taille de la plume qui peut être compensée par le choix de la distance cible-substrat. Tous ces paramètres jouent sur l'énergie des espèces arrivant sur le substrat, mais aussi sur le flux des particules incidentes. Le flux de particules peut aussi être modifié grâce à la fréquence du laser. Ces deux paramètres, énergie des atomes incidents et flux, font partie des paramètres de contrôle de la nucléation et de la cinétique de croissance de la couche déposée. La température de surface du substrat ainsi que la nature des espèces, la nature du substrat et sa préparation, jouent aussi sur la croissance en influençant la densité de nucléation et la cinétique des espèces sur la surface du substrat.

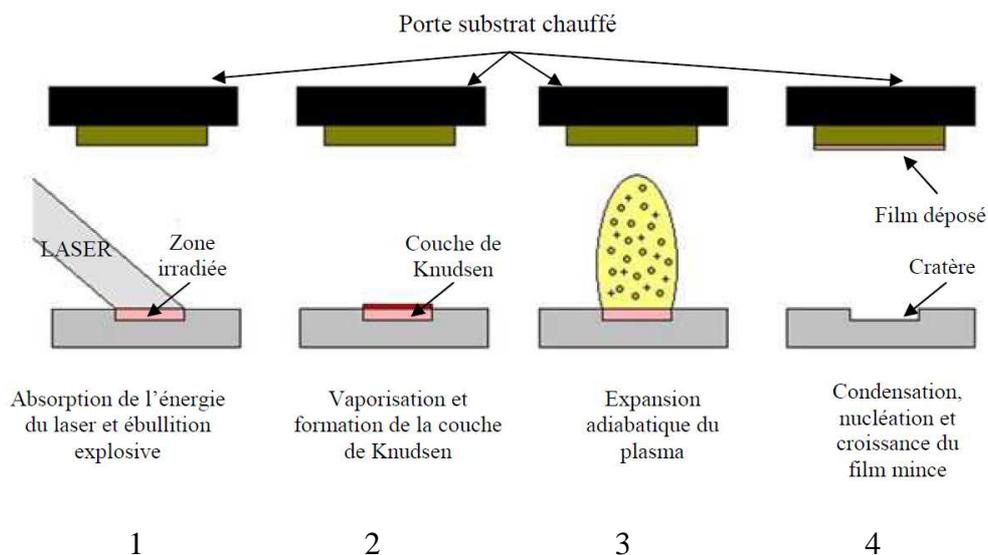


Figure II-1 : Etapes du processus d'ablation laser [1].

En ablation laser, le taux d'évaporation de la cible de  $10^{22} \text{at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  est beaucoup plus grand que dans le cas d'autres techniques de dépôt comme l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou la pulvérisation cathodique. Ainsi, à chaque impulsion, un très grand nombre d'atomes arrivent sur la surface ce qui induit une très grande densité de nucléation sur la surface. L'énergie des espèces incidentes dans la PLD est aussi beaucoup plus grande que dans le cas des deux autres techniques mais peut être manipulée.

L'ensemble des paramètres décrits sont interdépendants. L'optimisation de la qualité des dépôts en termes de qualité cristalline, de stœchiométrie et de morphologies de surface est obtenue par un travail précis sur les conditions de dépôt :

- le couple pression-température règle la stabilisation de la phase désirée
- l'énergie, la distance cible substrat et la pression totale ajustent le flux et l'énergie des particules incidentes.

### II.1.2 Caractéristiques du système de dépôt utilisé

Le système de dépôt par ablation laser est constitué :

- d'un laser Excimer KrF émettant à 248 nm avec une durée d'impulsion de 25 ns (deux lasers ont été utilisés ; un laser Tuilaser Thin Film Star au cours des deux premières années de ce travail de thèse puis un laser COMPex 110 au cours de la dernière année de thèse)
- un atténuateur permettant de réduire l'énergie du faisceau du laser sans changer la distribution spatiale en énergie du faisceau.
- un homogénéiseur de faisceau qui modifie le profil gaussien du faisceau en un profil carré dit « Top Hat », qui permet une irradiation homogène de la surface éclairée limitant ainsi les effets de recuits des bords éclairés qui sont source de formation de « droplets » et nuisent à la qualité des couches déposées [1].
- d'une chambre à vide contenant 12 supports pour les cibles de 30mm de diamètre. Les cibles sont polies et ablatées avant le dépôt afin de nettoyer la surface en retirant toutes traces de trous ou d'impuretés. Les cibles ont été synthétisées et frittées en laboratoire au Crimat à Caen.
- un porte échantillon chauffant à quatre faces. Seule deux faces opposées sont utilisées pour éviter un dépôt indésirable durant la phase de nettoyage des cibles.

Les ordres de grandeur des conditions de croissance généralement utilisées sont donnés dans le Tableau II-1.

	LSMO/LSMRO	SRO
Energie du laser	300mJ	300mJ
Température du substrat	600°	610°
Pression d'oxygène	120mTorr	120mTorr
Fréquence du laser	2Hz	0.2Hz-10Hz

*Tableau II-1 : Résumé des conditions de croissance généralement utilisées lors de la croissance de couches de LSMO ou LSMRO et de SRO.*

Le contrôle de la fluence est réalisé par l'évaluation visuelle de la taille de la plume formée par le processus d'ablation. En effet la fluence dépend de l'énergie du faisceau mais aussi de

la transparence du hublot du bâti, de la focalisation du faisceau sur la cible. L'énergie du faisceau en sortie de l'atténuateur et de l'homogénéiseur est mesurée à l'aide d'un calorimètre. Une mesure de temps de vol donne accès à l'énergie cinétique des espèces dans le plasma et est donc une mesure indirecte de la fluence. Cette mesure qui permet d'améliorer la reproductibilité du réglage de la fluence, a été récemment mise en place sur la PLD par Yann Apertet [2].

Avant chaque série de dépôts, une procédure de réaligement du laser, de nettoyage du hublot et des cibles, ainsi que de calibration de la vitesse de dépôt pour chaque matériau a été systématiquement menée.

### II.1.3 Modes de croissance des films minces

Sur un substrat non vicinal d'un point de vue thermodynamique, trois modes de croissance sont possibles en fonction de l'énergie de cohésion, d'adhésion et de tension de surface. Ainsi, une croissance de type 3D ou par îlots, une croissance 2D ou couche par couche, et une croissance mixte présentant une transition 2D-3D peuvent être observées. Ces trois modes de croissance sont présentés schématiquement sur la Figure II-2.

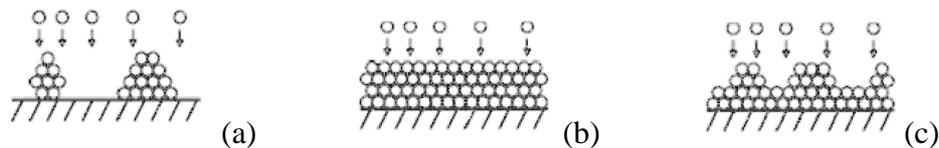


Figure II-2 : Croissance 3D (a), 2D (b) et mixte (c)

D'un point de vue cinétique, la croissance est liée au déplacement des atomes en surface. La longueur de diffusion des atomes sur la surface dépend de la température mais aussi du flux incident d'atomes, et d'autre part elle est limitée par la présence de sites de piégeage tels que défauts ou bords de marche.

Les substrats avec lesquels nous avons travaillé sont vicinaux. Ainsi des marches atomiques sont présentes en surface en raison d'une désorientation (ou « miscut ») créée lors de la découpe. Cette vicinalité, grâce à une préparation spécifique (II.1.4) est régulière et organisée en marches parallèles et droites. Les marches possèdent un effet important sur la croissance et entraînent la présence de trois modes de croissance possibles présentés dans la Figure II-3.

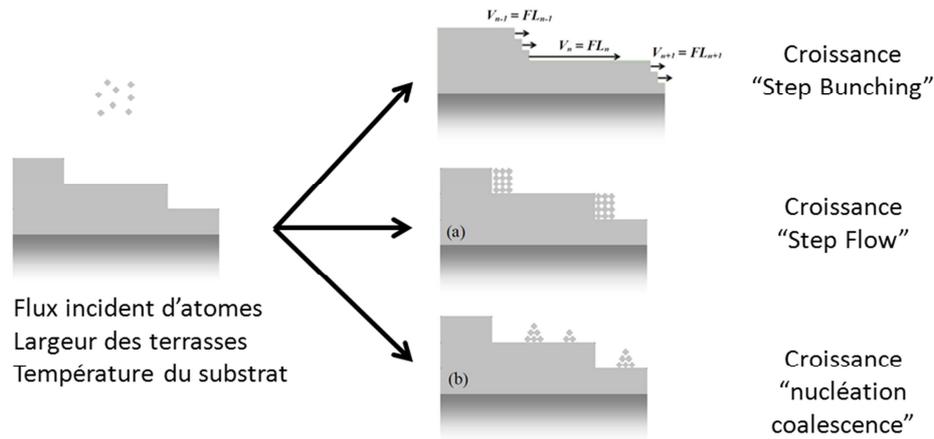


Figure II-3 : Trois modes de croissance d'un film sur un substrat vicinal sont possibles en fonction du flux incident d'atomes sur la surface, de la largeur des terrasses et de la température du substrat. Par exemple, un flux incident très faible permet à la relaxation de l'énergie élastique dû au désaccord de paramètre de maille de déstabiliser les marches en paquets de marches (« Step Bunching »). Un flux incident d'atomes faible favorise une diffusion des atomes vers un bord de marche et donc une croissance de type « Step Flow ». Un flux incident d'atomes élevé favorise la nucléation en îlots et une croissance de type « nucléation + coalescence ».

La présence de marches durant la croissance induit une diffusion différente des atomes lorsqu'ils arrivent en bord de marche. Une compétition entre la nucléation en îlots et l'incorporation des atomes aux bords de marche est alors présente. Lorsque l'incorporation des atomes aux bords de marche domine la nucléation, un mode de croissance, de type 2D, appelé « step flow » apparaît et correspond à une croissance par avancée des marches (Figure II-3 (a)). Si au contraire la nucléation en îlots domine alors la croissance est due à la nucléation et à la coalescence des îlots ; elle devient donc de type nucléation coalescence (Figure II-3 (b)). Un passage vers un mode de croissance de type « 3D » pourrait apparaître dans ce cas. Cependant sur nos films, le mode « nucléation + coalescence » reste un mode de croissance couche par couche. La couche suivante ne commence à croître que lorsque la précédente est complète. Le passage d'un mode de croissance à l'autre dépend de la largeur des marches, de la température du substrat et du flux d'atomes. Plus les marches sont larges, plus les atomes mettent de temps pour rejoindre un bord de marche et ont donc plus de probabilité de rejoindre un îlot. Si la température diminue, alors la mobilité des atomes en surface diminue, ils ne peuvent alors pas rejoindre les bords de marche. Enfin, plus le flux d'atomes est important, plus la probabilité de rencontre entre atomes sur la surface est grande et donc plus la nucléation en îlots est favorisée. Pour résumer, un mode de croissance de type « nucléation + coalescence » est observé si les marches du substrat sont larges, la température du substrat est faible et le flux d'atome est important. Cependant la température du substrat ne doit pas être trop faible sinon un mode de croissance de type colonnaire peut être observé voire un dépôt non cristallisé. A noter enfin que la croissance de type « couche par couche » peut aussi être un mélange entre du « step flow » et de la « nucléation + coalescence ».

Sur substrat vicinal et dans le cas d'une croissance hétéroépitaxiale, le mode « step flow » peut être déstabilisé en faveur d'un autre mode de croissance appelé « step bunching » à cause du désaccord de paramètre de maille. Dans ce mode, la croissance est due à l'avancée de paquets de marches qui se sont accumulées. En effet le désaccord de paramètre de maille entre le film et le substrat induit une augmentation de l'énergie élastique. La mise en paquets des marches permet la relaxation de cette énergie élastique par rapport à un train de marches simples équidistantes. Cet effet déstabilisateur, d'origine thermodynamique (contrainte), est en compétition avec la cinétique d'avance des marches qui a tendance à favoriser les marches équidistantes. En effet les marches les plus larges reçoivent plus d'atomes que les marches les plus petites ce qui réduit la largeur des premières et augmente celle des dernières. Le flux incident d'atomes, la largeur des terrasses et la température sont les paramètres contrôlant le passage d'un mode de croissance à l'autre. Ainsi, lorsque le flux est important, la distance entre marches est régulée par leur cinétique d'avance et non par la relaxation de l'énergie élastique, conduisant alors à une croissance « step flow ». A l'inverse une température élevée favorise la relaxation des marches vers une structure en paquets de marches, ce qui est aussi le cas d'une largeur de terrasse faible qui augmente les interactions élastiques entre marches.

W. Hong a été le premier à proposer un modèle prédictif des modes de croissance sur substrat vicinal appliqué à la croissance du SRO [3] contrôlés par le flux d'atomes sur la surface, la largeur des terrasses et la température. Il a montré expérimentalement le contrôle du mode de croissance par la largeur des terrasses. A l'IEF, toujours sur SRO, D. Esteve a montré que le paramètre de contrôle était la vitesse moyenne d'avance des marches  $V$ , qui est définie comme le produit du flux d'atomes sur la surface  $F$  par la largeur des terrasses  $L$  [1, 4]. La transition du mode de croissance a été observée à l'aide du changement de rugosité des images AFM, comme présenté Figure II-4. Le paramètre critique mesuré est  $V^*=9\text{nm/s}$  pour le passage du mode « step bunching » au mode « step flow ».

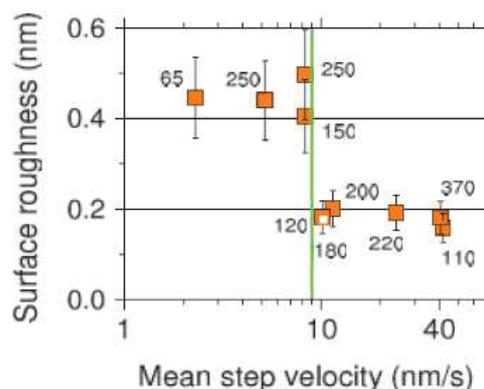


Figure II-4 : Transition du mode de croissance 2D stable « step flow » (rugosité de 0.2nm rms) au mode de croissance 2D instable « step bunching » (rugosité plus élevée ; 0.4 nm rms) vue à travers la rugosité de la surface du SRO. La largeur moyenne des terrasses du substrat utilisé pour la croissance est donnée à côté de chaque point expérimental [4].

Le contrôle du mode de croissance permet d'accéder au contrôle de la rugosité de la surface du film déposé, ce qui est intéressant pour l'utilisation des oxydes fonctionnels dans des hétérostructures. En effet, la morphologie de la surface du film est modifiée en fonction du mode de croissance comme présenté Figure II-5 dans le cas du SRO. Après une croissance en « step flow », la surface du SRO est une réplique de celle du substrat. La hauteur des marches est de 0.4nm, les bords de marche sont parallèles et la rugosité rms sur les terrasses est de 0.2nm. Dans le mode « nucléation coalescence », les marches initiales ont presque disparu, des îlots de quelques nm de large et de 0.4 nm de haut sont alors présents sur la surface. L'accumulation des marches lors du « step bunching » entraîne une augmentation de la largeur et de la hauteur des marches. Les bords de marche deviennent sinueux et les marches ne sont plus parallèles les unes aux autres. La rugosité rms de la surface est aussi plus importante, supérieure à 0.4nm

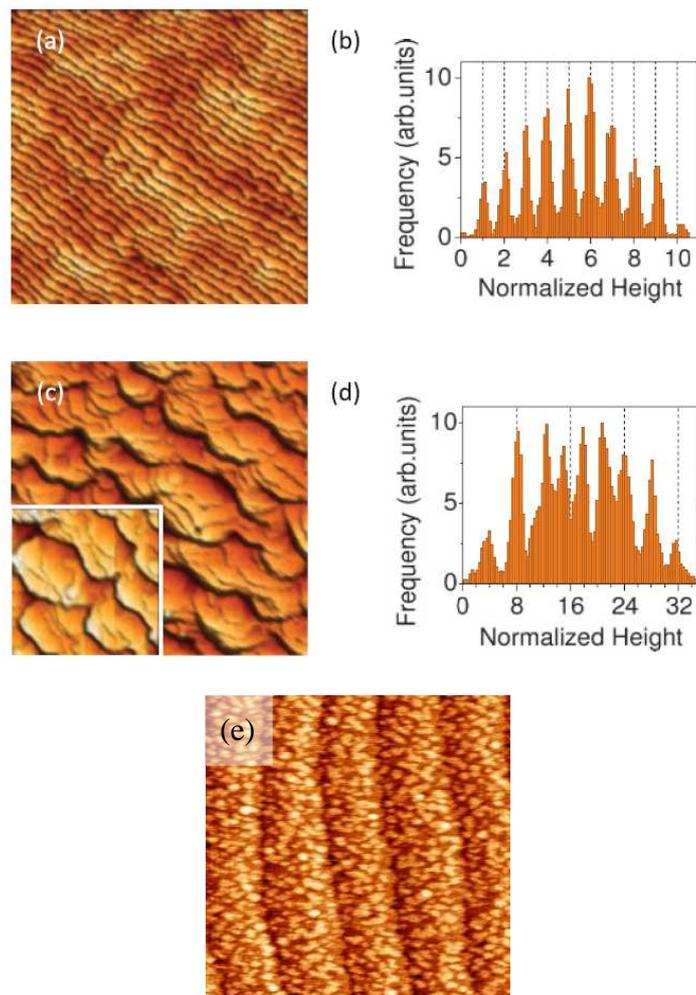


Figure II-5 : Images AFM  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  de films minces de  $\text{SrRuO}_3$  déposés à  $610^\circ$  dans un mode « step flow » (a), dans un mode « step bunch » (c) et dans un mode « nucléation coalescence » (e). Les vitesses moyennes de dépôt sont de  $10.2\text{nm/s}$  (a), de  $8.3 \text{ nm/s}$  (c) et de  $40.7\text{nm/s}$  (e). (b) et (d) Histogrammes de la hauteur des marches normalisée par la maille du SRO contrainte à partir des

*images AFM (a) et (c). (e) Les îlots de 0.4nm de haut sont présents sur la surface, et la rugosité sur la surface est de 0.18nm. Un descriptif de l'imagerie par AFM est présenté dans la partie II.2.1.*

Dans le cas du LSMO, nous avons déposé les films dans un mode de croissance de type couche par couche par « nucléation et coalescence ». En effet, il est très difficile de faire croître une couche de LSMO dans un mode « step flow » du fait d'une longueur de diffusion des espèces en surface très faible.

#### II.1.4 La préparation des substrats

Trois types de substrat ont été utilisés pendant cette thèse : des substrats de STO (001) de désorientation  $1^\circ$  et  $0.1^\circ$ , de STO (110) de désorientation  $0.1^\circ$ , et des substrats de NGO (110) de désorientation  $0.1^\circ$ . Ces substrats proviennent de Crystec GmbH. Un traitement chimique et thermique, basé sur la recette développée initialement par Kawasaki [5] puis ensuite modifiée [6, 7], a été réalisé sur les substrats STO(001) et NGO(110) avant dépôt afin d'obtenir une terminaison unique sur la surface et un profil de terrasse lisse, comme présenté Figure II-6. En effet, au départ les substrats (de formule générale  $ABO_3$ ) possèdent deux types de terminaison : AO et  $BO_2$ . La préparation permet d'obtenir une terminaison  $BO_2$  unique et ainsi de mieux contrôler la croissance des films sur ces surfaces.

Cette préparation consiste en 3 étapes (voir aussi Annexe A) :

- Une première étape de création d'hydroxyde par trempage dans de l'eau dé-ionisée ( $H_2O$ ). Les deux terminaisons, tout en gardant leur proportion relatives, deviennent alors  $A(OH)_2$  et  $BO_2$ .
- Une deuxième étape de gravure chimique sélective à l'aide d'un mélange d'acides. Le plan hydroxyde plus basique que le plan  $BO_2$  est attaqué. Il ne reste alors en surface que le plan  $BO_2$ . Le mélange chimique utilisé diffère selon le substrat. Un mélange nommé BHF ( $NH_4F + HF$  (acide fluorhydrique)) est utilisé pour le STO. Dans le cas du NGO, la solution pour graver le plan  $N(OH)_2$  consiste en un mélange de 20ml de BHF, de 3ml de  $NH_4OH$  (37vol%) et de 110 ml d'eau dé-ionisée. Le pH de ces deux solutions est de 5.5.
- La dernière étape consiste en un recuit sous oxygène à  $950^\circ$ . Le temps de recuit dépend de la désorientation initiale. Ce recuit oxydant élimine les traces de carbone présentes sur la surface et favorise la réorganisation cristallographique de la surface en permettant la diffusion des atomes en surface. Le profil des marches devient plus lisse et régulier et la rugosité moyenne en surface devient inférieure à 0.1 nm rms.

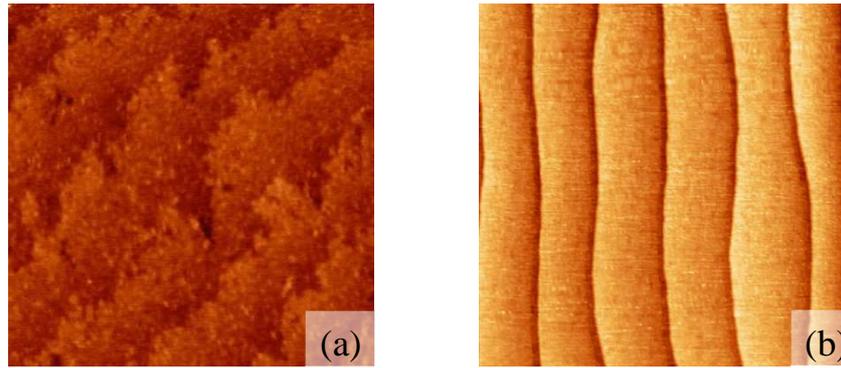


Figure II-6 : Image AFM en mode contact  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  d'un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  avant traitement (a) et après traitement (b). La hauteur des marches est de  $0.4\text{nm}$  pour (a) et (b), la rugosité rms est de  $0.4\text{nm}$  pour l'image (a) et de moins de  $0.1\text{nm}$  pour l'image (b). Les angles de balayage sur les deux images sont différents.

Les marches proviennent de la désorientation du substrat induite lors de la découpe. La hauteur des marches  $h$  étant d'une maille atomique ( $4\text{\AA}$ ), la largeur des terrasses  $L$  dépend de l'angle du désorientation  $\theta$  suivant la relation suivante :

$$L = c/\tan(\theta) \quad \text{II-1}$$

## II.2 Caractérisations de surface, structurale et magnétique des dépôts pleine couche

Après dépôt des échantillons, les caractérisations non destructives par AFM, RX et mesures magnétométriques, ont été utilisées systématiquement pour vérifier la qualité du dépôt et les propriétés magnétiques du matériau déposé.

### II.2.1 Topographie des surfaces : microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique appartient à la famille des microscopes en champ proche et permet d'imager une surface à l'échelle nanométrique. Il consiste à mesurer la force s'exerçant entre une pointe et la surface. La pointe est positionnée sous un bras de levier qui fléchit vers le haut ou vers le bas en fonction des forces répulsives ou attractives qui s'exercent entre la pointe et la surface. L'angle de déflexion est mesuré optiquement à l'aide d'une photodiode à 4 quadrants après réflexion d'un laser sur la pointe, comme présenté sur le schéma de fonctionnement Figure II-7. Une résolution latérale nanométrique et verticale de l'ordre de l'Ångström est alors accessible.

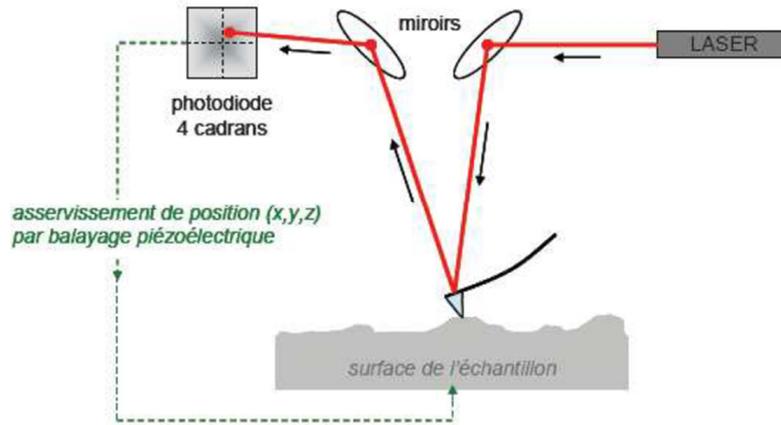


Figure II-7 : Schéma de principe du système de détection de la déflexion du bras de levier d'un AFM [1].

Plusieurs modes de fonctionnement sont utilisés en fonction des échantillons à imager. Dans le mode contact, la pointe est très proche de la surface. Ce mode s'utilise généralement sur des surfaces dures, et donc peut être parfaitement utilisé sur les oxydes. De plus la friction, c'est-à-dire la force latérale s'exerçant sur la pointe lors du balayage sur l'échantillon, peut être mesurée et apporter des informations supplémentaires sur la rugosité ou sur l'état de surface. Notamment pour le STO, la mesure de la friction en mode contact donne accès à la terminaison présente en surface [6] et permet de vérifier la qualité de la surface après préparation. Un exemple de double terminaison sur un substrat STO préparé, observé en friction est présenté Figure II-8. Notons que sur un lot de substrats préparés, on observe systématiquement des échantillons pour lesquels la double terminaison est partiellement préservée après préparation. Un suivi systématique des lots est donc nécessaire après préparation.

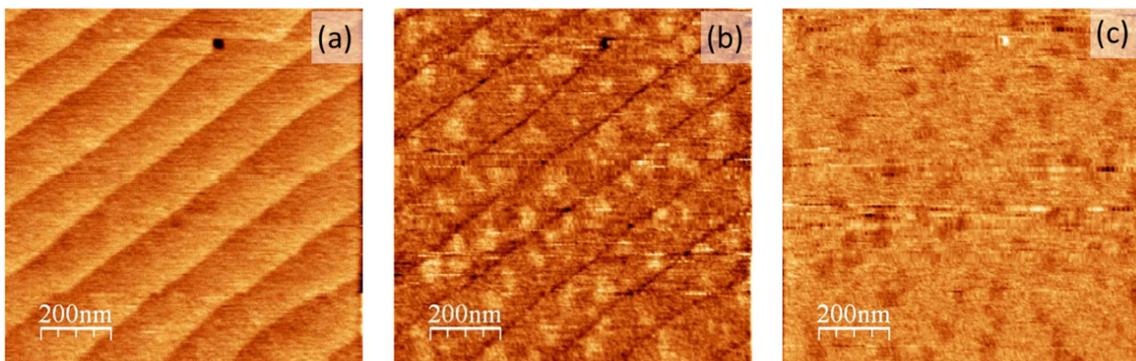


Figure II-8 : Images AFM  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  en mode contact en topographie (a) en friction à l'aller (b) et au retour (c) d'un substrat de STO(001) après préparation. Les terrasses ont une largeur de 150nm et les marches une hauteur de 0.4nm. En mode friction des zones claires (aller) et sombres (retour) qui ne sont pas discernables en topographie apparaissent. Elles correspondent à deux terminaisons différentes sur les terrasses qui n'ont pas la même interaction avec la pointe ce qui induit le contraste observé en friction. Un tel substrat ne sera pas utilisé pour la croissance.

Dans le mode tapping, la pointe oscille et n'est donc pas en contact permanent avec la surface. Le principal avantage de ce mode est qu'il peut être utilisé sur des surfaces très accidentées sans les abîmer ou sur des échantillons mous ou fragiles avec une grande résolution. La résolution est plus élevée qu'en mode contact car des pointes plus fines sont utilisées. En effet, même si ces pointes sont plus fragiles, elles ont un petit rayon de courbure qui permet alors de mieux résoudre les détails de la surface. Seule la résolution de ce mode nous intéresse puisque les oxydes sont des matériaux très durs.

Les images AFM ont été réalisées dans ces deux modes contact et tapping, principalement sur deux AFM différents : le PicoPlus de Molecular Imaging (Agilent) et le DiInnova de Veeco (Bruker).

## II.2.2 Etude cristallographique : Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique puissante qui apporte des informations sur la structure cristalline des échantillons. Dans des films épitaxiés, il est notamment possible de déterminer l'épaisseur des films, s'ils sont contraints ou relaxés, et les relations d'épitaxie entre films et substrat.

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 5 pm et 10 nm. L'énergie des photons va ainsi de quelques eV (électronvolt), à plusieurs dizaines de MeV. Cette énergie s'écrit sous la forme  $E = h \frac{c}{\lambda}$ , où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde des RX. Le vecteur d'onde  $k$  est défini par la relation  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Les RX peuvent interagir avec la matière de manière inélastique, ils sont alors absorbés. L'interaction élastique avec des matériaux cristallins donne lieu à de la diffraction des RX par la famille de plans cristallins d'indices de Miller ( $hkl$ ) si la loi de Bragg (Equation II-2) est vérifiée.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{II-2}$$

$d_{hkl}$  est la distance entre les plans,  $\theta$  est l'angle d'incidence du vecteur de propagation  $k$  des RX par rapport aux plans considérés, et  $n$  est l'ordre de la diffraction. Les RX sont diffractés lorsque la différence de marche entre les ondes incidente et réfléchi est un multiple entier de la longueur d'onde et donc quand les interférences sont constructives. Cette loi de Bragg peut être reformulée via le réseau réciproque : pour qu'il y ait diffraction, la différence entre les vecteurs de propagation incident et réfléchi, appelée vecteurs de diffusion doit être égale à un vecteur du réseau réciproque du cristal (Figure II-9 (b)).

L'intensité diffractée dépend de la structure cristalline via le facteur de structure associé à la maille élémentaire, de la microstructure et de l'état de contrainte des films, et de facteurs instrumentaux dus à la collimation, à l'éclairement sur l'échantillon et à la détection du faisceau X.

Afin de satisfaire la loi de Bragg, il est possible de faire varier la longueur d'onde des RX à angle d'incidence fixe, dite méthode de Laue, ou bien la longueur d'onde est fixe et l'angle d'incidence varie. Un diffractomètre dit «  $\theta/2\theta$  » utilise cette dernière méthode. La source et le détecteur sont à une distance constante de l'échantillon et l'angle entre la source et la surface de l'échantillon est maintenu égal à l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction du détecteur pendant le balayage de cet angle lors de la mesure (Figure II-9 (a)).

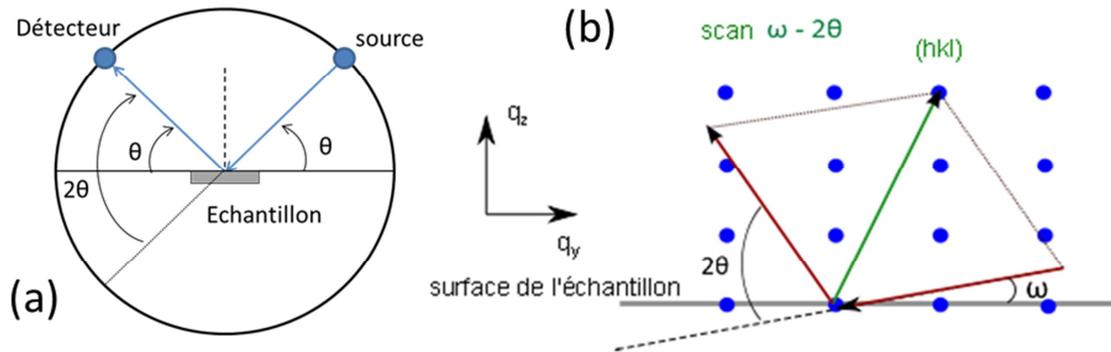


Figure II-9 : (a) Configuration d'un diffractomètre  $\theta/2\theta$ . (b) Un scan  $\omega/2\theta$  donne accès à la diffraction par des plans cristallins  $(h,k,l)$ . La représentation est réalisée dans l'espace réciproque. L'orientation des vecteurs de diffusion dans le plan de l'échantillon ( $q_y$ ) et hors du plan ( $q_z$ ) est donnée.

Un scan symétrique  $\theta/2\theta$  permet de déterminer le paramètre de maille hors du plan grâce aux positions en angle  $\theta$  des pics de diffraction obtenus pour les plans parallèles à la surface. En effet, l'angle  $\theta$  est relié au vecteur de diffusion  $q$  et à la distance entre les plans atomiques  $d_{hkl}$  via la relation suivante :  $q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ . De plus, pour un film mince déposé sur un substrat, sur un simple scan  $\theta/2\theta$ , des oscillations peuvent être observées autour des pics du film. Un exemple est présenté en Figure II-10. Ces oscillations traduisent un effet de taille finie et sont aussi appelées franges de Pendellösung. La période de ces oscillations dépend de l'épaisseur du film et elles ne peuvent être observées que pour un film de très bonne qualité cristalline. Ces oscillations d'intensité sont décrites par la formule suivante :

$$I(\theta) = \left[ \frac{\sin\left(\frac{2\pi \cdot N \cdot a \cdot \sin(\theta)}{\lambda}\right)}{\sin\left(\frac{2\pi \cdot a \cdot \sin(\theta)}{\lambda}\right)} \right]^2 \quad II-3$$

$N$  est le nombre de mailles atomiques présentes dans l'épaisseur du film et  $a$  est le paramètre de maille hors du plan du film. Cette relation traduit le facteur de réseau d'un film mince de taille finie suivant  $z$  normale à la surface et infini dans le plan  $(x,y)$ .

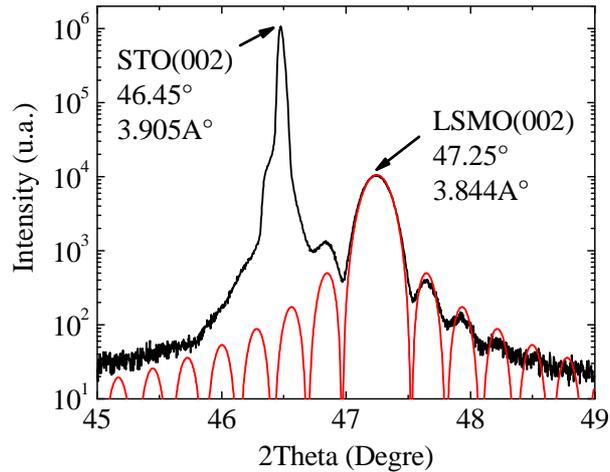


Figure II-10 : Diagramme de diffraction de RX  $\theta$ - $2\theta$  (en noir) et simulation des oscillations de Pendellösung (en rouge) obtenus pour un film de LSMO de 34.6nm d'épaisseur.

Si dans un scan symétrique le vecteur de diffusion est toujours orienté suivant la normale à la surface, il est possible d'incliner l'échantillon afin de sonder des plans obliques par rapport à la surface. Dans ce cas les angles d'incidence et de sortie des RX ne sont plus égaux et l'on parle de scan asymétrique (Figure II-9 (b)). Un autre type de scan appelé  $\omega$  scan ou « rocking curve » donne une information sur la qualité cristalline de l'échantillon. Il consiste à balayer l'angle d'incidence  $\omega$  tout en gardant l'angle  $2\theta$  fixe sur un pic de diffraction. Pour une structure cristalline parfaite les pics de diffraction sont des pics de Dirac, élargis suivant la résolution instrumentale. Pour un paramètre de maille non parfaitement constant ou si une mosaïcité est présente dans le plan du film alors le pic s'élargi en  $\omega$  ( $\Leftrightarrow q_y$ ). Si par contre, la variation est selon z alors le pic de diffraction s'élargi en  $\theta$  ( $\Leftrightarrow q_z$ ) dans le scan  $\theta/2\theta$ .

Un diffractomètre en configuration haute résolution permet de construire des cartographies de l'espace réciproque ou « spaces maps » qui apportent des informations en deux dimensions, combinant la direction hors du plan (selon  $q_z$ ) avec une direction parallèle à la surface (selon  $q_y$ ). Des scans  $\theta/2\theta$  sont réalisés pour différents  $\omega$  sur des intervalles choisis en fonction de la section de l'espace réciproque à mesurer (Figure II-11). Il est ainsi possible de reconstruire une carte des intensités en fonction de  $q_y$  et  $q_z$ , les vecteurs de diffusion parallèle et perpendiculaire à la surface.

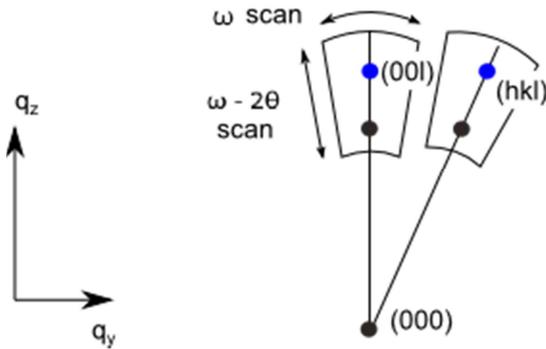


Figure II-11 : Principe de mesure d'une cartographie de l'espace réciproque, symétrique à gauche (plans (00l)) et asymétrique à droite (plans (hkl)).

Une cartographie asymétrique de l'espace réciproque permet de déterminer, entre autres, si le film est contraint sur le substrat. En effet, d'après la Figure II-12, dans laquelle sont présentés avec celui du substrat les réseaux réciproques de films minces épitaxiés respectivement relaxé (a) et contraint (b), un film contraint aura un réseau cristallin identique dans le plan de l'interface à celui du substrat. Sur une cartographie asymétrique de l'espace réciproque, le pic de diffraction du film contraint sera ainsi aligné en  $q_y$  avec le pic du substrat. Au contraire, un film relaxé aura un paramètre de maille différent dans le plan et ses pics de diffraction ne seront plus aux mêmes  $q_y$  que ceux du substrat.

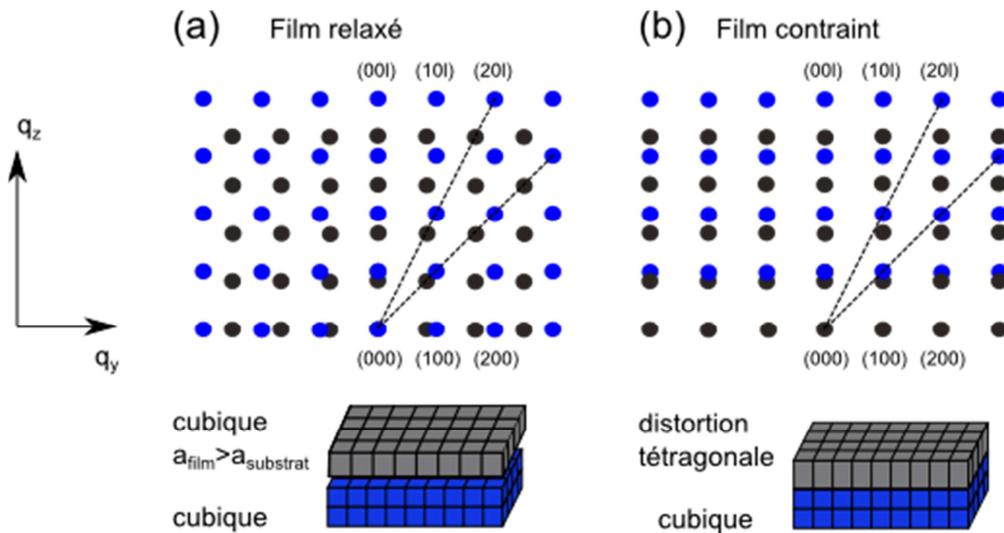


Figure II-12 : Réseaux réciproques de films minces épitaxiés (en gris) relaxé (a) et contraint (b) et ceux du substrat (en bleu). L'orientation des vecteurs de diffusion dans le plan ( $q_y$ ) et hors du plan ( $q_z$ ) est présentée à gauche des schémas.

Les spectres simples en mode  $\theta/2\theta$  ont été réalisés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO. Les cartographies de l'espace réciproque ont été réalisées au LPN par Ludovic Largeau sur un diffractomètre Rigaku SmartLab à 7 cercles avec une source à anode tournante. Ce diffractomètre possède une intensité de RX plus grande qui rend l'acquisition des

cartographies plus rapide. Les deux diffractomètres fonctionnent avec une longueur d'onde fixe de 0,154056 nm.

En conclusion, la diffraction de RX a été utilisée dans ce travail afin de déterminer la structure cristalline des films (paramètres de maille, qualité cristalline), ainsi que leur épaisseur et leurs relations d'épitaxie avec le substrat.

## II.2.3 Caractérisation structurale et magnétique : Réflectivité

### II.2.3.1 *Réflectivité de Rayons X*

La réflectivité de rayons X [8-10] permet d'obtenir de façon non destructive un profil en profondeur de l'indice optique de la couche mince. Nous avons utilisé cette technique pour déterminer les épaisseurs et les compositions des différentes couches minces.

Considérons un faisceau RX se réfléchissant sur une surface plane avec un angle d'incidence  $\theta_i$ . Cette surface est définie par l'interface entre l'air (indice  $n=1$ ) et le milieu matériel d'indice de réfraction constant  $n$ .

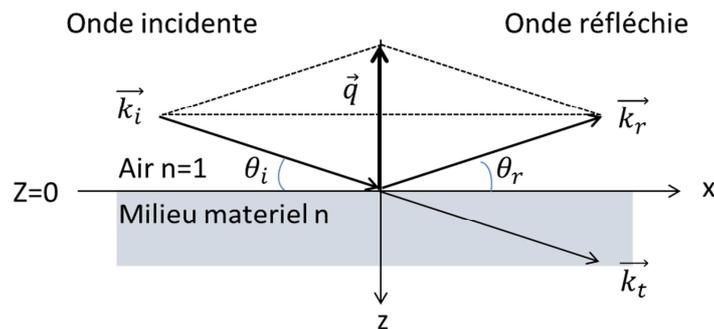


Figure II-13 : Réflexion d'une onde plane sur une surface parfaite

Le vecteur de diffusion est défini par :  $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X,  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau de RX sur la surface et  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_r$  les vecteurs d'onde propagation incident et réfléchi respectivement (Figure II-13). Pour une géométrie de réflexion spéculaire en incidence rasante, l'angle de réflexion  $\theta_r$  est égal à l'angle d'incidence  $\theta_i$ . Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est alors perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Dans une géométrie de réflectivité spéculaire, le système peut être considéré invariant par translation le long de la surface de l'échantillon de telle sorte que les contributions de la diffusion proviennent uniquement de la structure le long de la direction perpendiculaire à la surface ( $Oz$ ).

Comme les angles d'incidence sont très petits, de l'ordre de quelques degrés, le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est de l'ordre de quelques  $\text{nm}^{-1}$ . Les longueurs caractéristiques sondées sont de l'ordre de quelques nanomètres au mieux et les détails atomiques de la structure sont invisibles. Il est donc possible d'appliquer l'approximation optique et de considérer le matériau comme un milieu continu. Ce milieu est alors caractérisé par sa densité de longueur de diffusion (SLD Scattering Length Density) donnée par :

$$SLD = \rho \cdot r_e \cdot (f + i \cdot f') \quad II-4$$

Où  $\rho$  désigne le nombre d'atomes par unité de volume,  $r_e$  est le rayon classique de l'électron et  $f$  et  $f'$  sont les parties réelles et imaginaires des facteurs de forme de l'atome considéré. Dans le cas d'un matériau contenant plusieurs types d'atomes

$$SLD = \frac{1}{V} \sum_{i \in vol} SLD_i \quad II-5$$

Où  $SLD_i$  est la longueur de diffusion de l'espèce  $i$ ,  $V$  est le volume sur lequel la structure est moyennée (typiquement une cellule atomique).

Le facteur de forme  $f$  est au premier ordre proportionnel au numéro atomique  $Z$ . Cependant les valeurs exactes de  $f$  et  $f'$  sont tabulées en fonction de l'énergie des rayons X, ce qui permet de tenir compte des différentes résonances d'absorption qui modifient les valeurs de ces différents paramètres.

Les équations de propagation (dérivées des équations de Maxwell) permettent de définir un indice de réfraction  $n$  dans un matériau. Cet indice de réfraction est donné par :

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} SLD \quad II-6$$

L'application des lois de Snell-Descartes à l'interface de l'air et du milieu permet d'obtenir l'expression de l'angle critique  $\theta_c$  et du vecteur d'onde critique  $q_c$  :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{SLD}{\pi}} \lambda \quad \text{et} \quad q_c = 4\sqrt{\pi \cdot SLD} \quad II-7$$

La réflectivité sur un substrat peut être facilement calculée en utilisant la réflectivité de Fresnel (interface parfaite). Comme l'indice optique est inférieur à 1, en dessous d'un vecteur d'onde critique  $q_c$ , la réflexion est totale  $R=1$ , et approximativement, au-dessus de  $3q_c$ , la réflectivité décroît en  $1/q^4$  (en suivant l'approximation de Born classique), comme présenté Figure II-14.

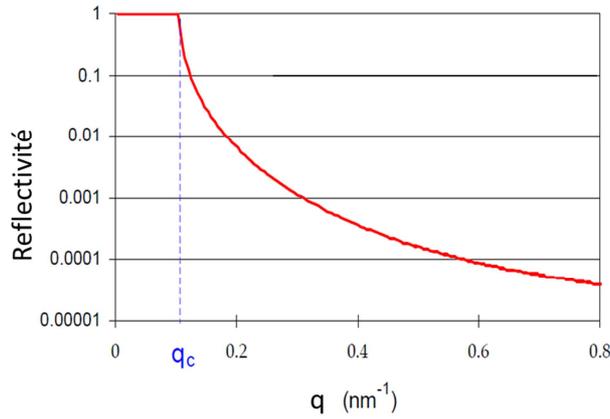
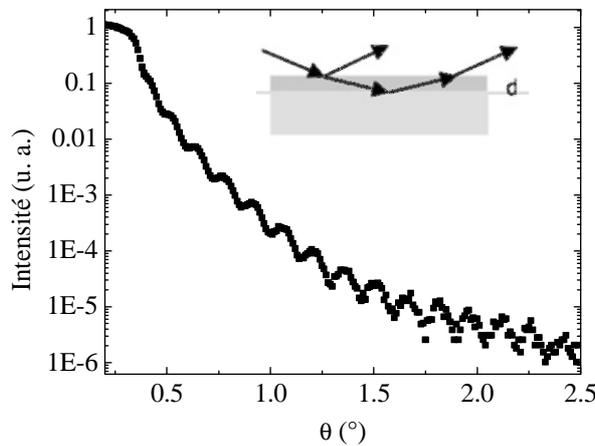


Figure II-14 : Réflectivité sur un milieu semi infini. En dessous de  $q_c$ , il y a réflexion totale. En dessous de ce point, la réflectivité décroît en  $1/q^4$ . Le vecteur de diffusion  $q$  est défini par  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$  où  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau.

Pour obtenir une courbe de réflectivité, il faut mesurer l'intensité réfléchie pour plusieurs angles d'incidence. L'angle d'incidence  $\theta$  et le vecteur de diffusion  $q$  sont reliés par:  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ .

Dans le cas d'un film déposé sur un substrat, des oscillations, appelées franges de Kiessig, apparaissent dans la courbe de réflectivité. Elles sont dues aux interférences constructives et destructives entre les ondes partiellement réfléchies sur les deux interfaces. La période des oscillations correspond à l'épaisseur de la couche  $d = \frac{2\pi}{\Delta q}$ .



Matériau	Epaisseur (nm)	Densité ( $\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ )	f	f'
SrTiO <sub>3</sub>	substrat	1.68	84	3.82
LaSrMnO <sub>3</sub>	x	1.72	98.38	10.08

Figure II-15 : Réflectivité de RX sur un film de LSMO (28.5 nm) déposé sur un substrat de STO(100) et paramètres standard utilisés pour les simulations.

Pour une multicouche plus compliquée, la figure d'interférence est complexe et un calcul numérique est obligatoire car il est impossible d'inverser les données expérimentales sans hypothèses sur la structure. Les paramètres nécessaires à ce calcul sont la densité des couches, leurs épaisseurs et la longueur de diffusion des matériaux. Par ajustement de la figure d'interférence calculée à celle mesurée, il est possible d'estimer les paramètres. La technique de réflectivité des RX en incidence rasante donne donc accès à l'épaisseur des couches, si l'on connaît la composition des couches superposées (densité atomique, longueur de diffusion).

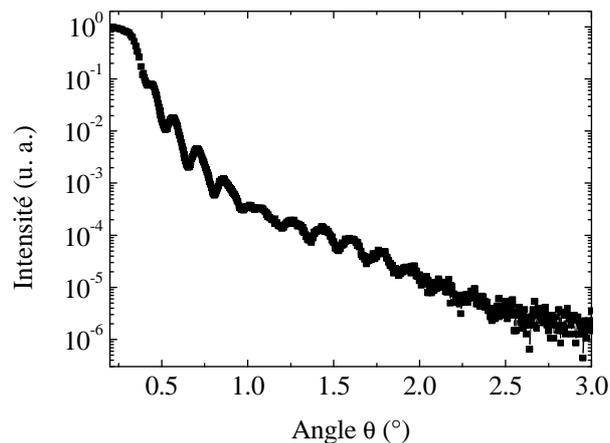


Figure II-16 : Réflectivité sur une jonction LSMRO (21.2nm) / LSMO (10.1nm) / STO (2.9nm) / LSMO (32.7nm) déposée sur un substrat de STO(100).

Les mesures de réflectivité en RX sont réalisées sur un appareil 4 cercles qui possède une résolution angulaire de  $0.01^\circ$ . La longueur d'onde des RX utilisés est fixe à  $0.154\text{nm}$ . Il est possible de faire varier l'angle d'incidence et de mesure indépendamment et d'orienter dans toutes les directions l'échantillon.

Avant d'analyser les données mesurées, une correction liée à l'éclairement de l'échantillon à petits angles est nécessaire. En effet, l'éclairement à angle rasant est réduit pour des échantillons petits par rapport à la taille du faisceau comme montré Figure II-17. Le flux de RX mesuré doit être corrigé par un facteur géométrique de  $1/\sin(\theta) \approx 1/\theta$ . Nos échantillons mesurent  $5\text{mm}$  de longueur, la taille du faisceau est de  $110\mu\text{m}$ . La correction doit donc s'appliquer jusqu'à  $1,26^\circ$ . Au-delà de cet angle, l'illumination de l'échantillon est constante.

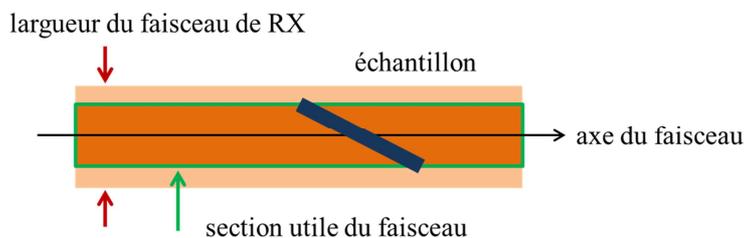


Figure II-17 : Corrections liées à l'éclairement de l'échantillon. Le flux augmente proportionnellement avec l'angle d'incidence quand l'échantillon est surillumine.

### II.2.3.2 Réflectivité de neutrons polarisés (PNR)

La réflectivité de neutrons polarisés [8-10] est conceptuellement proche de la réflectivité X mais au lieu d'utiliser des photons, des neutrons ayant des longueurs d'onde comparables sont utilisés. Un des intérêts des neutrons est la forte interaction magnétique entre le neutron et l'induction magnétique. Cela permet de sonder à la fois le profil structural des couches minces mais aussi les profils magnétiques. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA Saclay, par Frédéric Ott.

#### - Propriétés de l'interaction neutron matière

En l'absence d'aimantation dans l'échantillon le traitement des courbes de réflectivité des neutrons est identique au traitement dans le cas des rayons X. Cependant le neutron est une particule non chargée de spin  $\frac{1}{2}$ , qui peut donc être polarisée, et qui généralement présente une très grande longueur de pénétration dans les matériaux. Sa durée de vie est de l'ordre de 15min. Un neutron est indifféremment caractérisé par son énergie, sa longueur d'onde ou son vecteur d'onde, qui sont reliés par la relation suivante :  $E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$  et  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

Il est possible de produire des neutrons dans des réacteurs à flux continu (des réacteurs à fission utilisant une source d'uranium enrichi comme combustible). Le laboratoire Léon Brillouin, où les mesures neutrons ont été réalisées, utilise les neutrons produits par le réacteur Orphée (14 MW). Les longueurs d'onde des neutrons varient de 0.1nm à 3nm. Cette gamme permet des études variées en physique du solide et des liquides. Nous avons travaillé avec des neutrons de longueur d'onde 0.43nm.

La diffusion d'un neutron par un noyau a pour origine l'interaction forte entre les deux particules. Cette interaction de courte portée (typiquement 10 fm) est modélisée par le puits de potentiel  $V(z) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} SLD(z)$ . Les densités de référence pour les différents atomes sont tabulées [11].

Lorsqu'un champ magnétique est présent, une interaction directe entre le spin du neutron et l'induction magnétique apparaît en plus de l'interaction nucléaire entre le neutron et le noyau. Cette interaction est donnée par l'interaction Zeeman :

$$V_M(r) = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B}(r) \quad II-8$$

Où  $\mu_n$  est le moment magnétique du neutron et  $B(r)$  est l'induction magnétique. Ces deux interactions nucléaires et magnétiques sont du même ordre de grandeur.

Dans un film mince continu, l'induction magnétique dans la couche est donnée par :

$$B = \mu_0(H_0 + M_{//}) \quad II-9$$

où  $H_0$  est le champ magnétique appliqué dans le plan du film et  $M_{//}$  est la projection de l'aimantation dans le plan du film mince. Ceci est une limitation de la PNR : la technique est uniquement sensible à la composante planaire de l'aimantation. L'interaction du neutron polarisé avec la matière est la somme des interactions du neutron avec le noyau, l'aimantation du matériau et le champ magnétique. L'expression de l'interaction totale est présentée dans l'équation suivante :

$$V = \frac{h^2}{2\pi m_n} SLD - \mu_n \cdot \mu_0 M_{//} - \mu_n H_0 = \frac{h^2}{2\pi m_n} \rho(b_n + b_m) \quad II-10$$

Où  $b_n$  et  $b_m$  sont les longueurs de diffusion nucléaire et magnétique respectivement.

La réflectivité de neutrons est modélisée de la même manière que la réflectivité de RX présentée dans le paragraphe précédent. Ainsi, de la même façon que pour les RX, la figure d'interférence des neutrons polarisés avec une multicouche magnétique peut être calculée et ajustée aux mesures expérimentales.

- Montage expérimental utilisé

Le spectromètre PRISM du Laboratoire Léon Brillouin a été utilisé pour réaliser les différentes mesures [10].

Les neutrons sont d'abord polarisés à l'aide de super-miroirs polarisants (multicouches de FeCoV/TiN) qui sont transparents pour un état de polarisation des neutrons. En effet, ces éléments présentent un plateau de réflectivité totale différent pour les deux états de polarisation des neutrons, ce qui permet donc de les sélectionner. Des fentes de GGG (grenat de gadolinium-galium) sont utilisées afin de collimater le faisceau incident. Les flippers sont des systèmes de manipulation de la polarisation des neutrons, basés sur la précession de Larmor. La détection des neutrons utilise un détecteur  $\text{He}^3$ . Ce spectromètre opère à longueur d'onde fixe dans une configuration  $\theta/2\theta$ . Ainsi la courbe de réflectivité est obtenue en faisant varier l'angle d'incidence. Un résumé des caractéristiques du spectromètre PRISM est présenté Tableau II-2.

Eléments du dispositif	Caractéristiques
Longueur d'onde	0.4nm $\Delta\lambda/\lambda=7\%$
Collimation	Résolution $0.05^\circ$
Rotation $\theta/2\theta$	Résolution $0.01^\circ$
Polarisation	97%

Tableau II-2 : Caractéristiques du spectromètre PRISM.

- Méthodologie de mesures

Les neutrons peuvent être dans deux états de polarisation, soit parallèle soit antiparallèle au champ magnétique appliqué dans le plan de l'échantillon. Ces deux états seront appelés 'Up' et 'Down' respectivement. Il est ainsi possible de mesurer quatre sections efficaces :  $R^{Up-Up}$ ,  $R^{Down-Down}$ ,  $R^{Up-Down}$  et  $R^{Down-Up}$ , grâce aux flippers. Pour chaque valeur du vecteur de diffusion  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ , l'intensité réfléchie est mesurée.

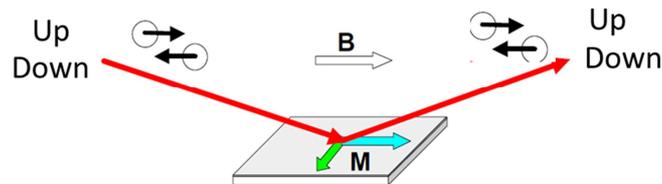


Figure II-18 : Quatre sections efficaces peuvent être mesurées en réflectivité de neutrons polarisés, en fonction de la polarisation des neutrons (Up ou Down), c'est-à-dire en fonction de leur alignement avec le champ magnétique (parallèle ou antiparallèle).

- $R^{Up-Up}$  ( $R^{Down-Down}$ ) correspond à l'amplitude réfléchie d'un faisceau de neutrons incident « Up » (« Down ») et à la mesure de la fraction de neutron « Up » (« Down ») après réflexion, c'est-à-dire sans spin-flip pendant la réflexion.
- $R^{Up-Down}$  ( $R^{Down-Up}$ ) correspond à l'amplitude réfléchie d'un faisceau de neutrons incidents « Up » (« Down ») et à la mesure de la fraction de neutrons « Down » (« Up ») réfléchis, c'est-à-dire la fraction du faisceau qui a subi un reversement ou spin-flip pendant la réflexion.

Ces différentes courbes de réflectivité apportent des informations sur l'orientation de l'aimantation dans le plan de l'échantillon. Une explication simplifiée est présentée Figure II-19. Les sections efficaces  $R^{Up-Up}$  et  $R^{Down-Down}$  dépendent des composantes de l'aimantation parallèles au champ magnétique appliqué. Dans le cas où une aimantation parallèle au champ magnétique est présente uniquement, la différence d'intensité entre les réflectivités  $R^{Up-Up}$  et  $R^{Down-Down}$  est directement proportionnelle à la valeur de l'aimantation de la couche magnétique. Les sections efficaces de spin-flip  $R^{Up-Down}$  et  $R^{Down-Up}$  donnent des informations sur la composante de l'aimantation planaire et perpendiculaire au champ magnétique appliqué. Le spin flip apparaît seulement lorsque l'aimantation possède une composante perpendiculaire au champ magnétique. Les réflectivités  $R^{Up-Down}$  et  $R^{Down-Up}$  sont égales, la mesure d'une seule de ces réflectivités est donc nécessaire. Un point important à rappeler est que la PNR est sensible uniquement à l'aimantation dans le plan de l'échantillon.

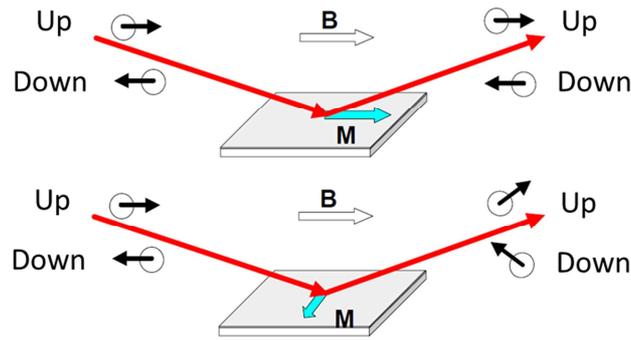


Figure II-19 : En haut : lorsque l'aimantation est parallèle au champ magnétique alors les deux sections efficaces mesurées sont les courbes de réflectivité  $R^{Up-Up}$  et  $R^{Down-Down}$ . En bas : lorsque l'aimantation est perpendiculaire au champ magnétique alors un renversement de la polarisation des neutrons apparaît (spin-flip) et les sections efficaces  $R^{Up-Down}$  et  $R^{Down-Up}$  s'ajouteront aux deux précédentes.

- Corrections des mesures avant traitement

Avant d'analyser les données mesurées, des corrections doivent être faites. Il existe tout d'abord un bruit de fond de neutrons à l'intérieur du réacteur qui est de l'ordre d'un coup par 100s. Ce bruit de fond doit être retiré des mesures.

De plus, le taux de polarisation des neutrons doit être mesuré avant toute mesure de Spin-flip. En effet, cette dépolarisation résiduelle, dans notre cas de 1/30 (sur 30 neutrons down au départ, un est up à l'arrivée, sans interactions), doit être soustraite à l'intensité du spin flip mesuré, pour s'affranchir de cette contribution non liée au signal de l'échantillon.

- Analyse

Comme pour les RX, l'analyse des courbes de réflectivité  $I = |r|^2 = f(q)$  passe par une simulation et un ajustement des courbes simulées aux courbes mesurées. Les paramètres d'ajustement sont alors la densité des couches, leurs épaisseurs, la longueur de diffusion nucléaire, le moment magnétique et l'angle entre l'aimantation pour toutes les couches minces magnétiques en présence. Deux points importants sont à noter lors de l'ajustement des paramètres : les densités atomiques peuvent être légèrement réduites mais pas augmentées par rapport à la valeur du matériau massif, et les longueurs de diffusions, qui contrôlent en partie l'angle critique, peuvent aussi être modifiées, mais le ratio entre les différents matériaux doit être conservé. Un résumé des densités et des longueurs de diffusion nucléaire sur les matériaux utilisés est présenté dans le Tableau II-4.

	STO	LSMO	LSMRO	SRO
Densités atomique (at/cm <sup>3</sup> )	1.679x10 <sup>22</sup>	1.719x10 <sup>22</sup>	~1.7x10 <sup>22</sup>	1.656x10 <sup>22</sup>
Longueurs de diffusion nucléaires ( fm)	21	21.51	22.31	31.4

Tableau II-3 : Densités atomiques et longueurs de diffusion nucléaire.

Afin de diminuer le nombre de paramètres, une mesure complémentaire en réflectivité de RX est réalisée. En effet, les courbes de réflectivité de RX et de neutrons sont dépendantes des mêmes paramètres de dépôt, c'est-à-dire les épaisseurs, les densités atomiques et la rugosité. Le flux incident étant plus important pour les X que pour les neutrons, les mesures sont plus faciles, ainsi que les simulations puisque le nombre de paramètres est réduit.

Dans le cas de multi-domaines magnétiques, la réflectivité de neutrons polarisés dépend de la taille des domaines par rapport à la longueur de cohérence des neutrons [12]. Quand les domaines sont plus petits que la longueur de cohérence, la valeur moyenne de l'aimantation  $\langle M \rangle$  est mesurée. Quand les domaines sont plus grands que la longueur de cohérence, les intensités réfléchies par les différents domaines s'additionnent de manière incohérente. Cet effet est possible grâce à la grande longueur de cohérence des neutrons, de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ , contrairement au RX. Dans le cas des RX, la cohérence vient du faisceau, les structures, pour être vues, doivent alors avoir une taille inférieure à cette cohérence.

#### - Incertitudes

Compte tenu de la faible interaction des neutrons avec les matériaux à étudier, une des difficultés est l'intensité du signal mesuré. Ainsi plus l'échantillon étudié possède une surface petite, plus le nombre de couche magnétiques est grand, plus le contraste (longueur de diffusion nucléaire) entre les couches de l'échantillon est faible, plus le signal mesuré est petit alors plus un temps de comptage long est nécessaire. L'état de surface et notamment la rugosité dégradent aussi l'intensité du signal mesuré. Lorsque que le signal est faible, la statistique n'est pas bonne et les courbes de réflectivité sont bruitées, augmentant ainsi la difficulté de l'ajustement des données. Nos échantillons possèdent certaines de ces caractéristiques (petite taille, faible aimantation et faible contraste entre les différentes couches dans les hétérostructures étudiées). De plus, tous les échantillons mesurés en réflectivité de neutrons polarisés étaient déposés sur substrat de STO. Or le STO possède une transition structurale à 110K. Ainsi les substrats de STO se déforment en dessous de 110K, ce qui induit une perte de signal importante et qui se traduit alors par des « rocking curves » élargies voire avec plusieurs pics. La sensibilité des mesures PNR sur nos échantillons n'est pas optimale mais les mesures apportent cependant des informations très utiles sur la configuration magnétique. Les angles des aimantations sont déterminés à  $\pm 10^\circ$  et la résolution en aimantation est l'ordre de 0.1  $\mu\text{B}$ .

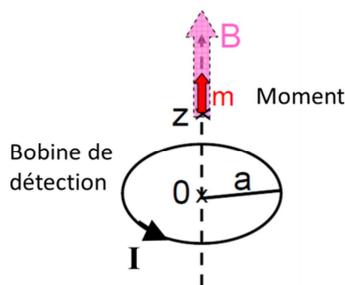
En conclusion, une mesure de PNR consiste à mesurer trois courbes de réflectivité ( $R^{\text{Up-Up}}$ ,  $R^{\text{Down-Down}}$  et  $R^{\text{Down-Up}}$ ), en fonction de la polarisation des neutrons par rapport au champ magnétique appliqué, dans une configuration  $\theta$ - $2\theta$ . L'ajustement des courbes mesurées et simulées permet d'accéder à l'amplitude et à la direction de l'aimantation dans chaque couche d'un système multi-couches (configuration magnétique). Cette technique permet donc de déterminer des profils d'aimantation en profondeur et de réaliser une mesure absolue de l'aimantation en  $\mu_B/\text{m.a.}$ . De plus, s'agissant d'une technique de surface, les mesures ne sont pas sensibles au paramagnétisme ou au diamagnétisme du substrat.

## II.2.4 Mesures magnétométriques (SQUID et VSM)

### II.2.4.1 Théorie

Les magnétomètres sont des appareils de mesure de l'aimantation d'un matériau. Ils sont composés d'une source de champ magnétique (une bobine supraconductrice pour l'étude de champ jusqu'à une dizaine de teslas), un dispositif de variation de la température (cryostat) et un système de mesure de l'aimantation. Cette mesure peut se faire par méthode de force ou de flux. Dans le cas de la méthode de force, l'échantillon est placé dans un champ inhomogène. L'aimantation est déterminée à l'aide de la mesure de la force que l'échantillon subit, celle-ci est égale au produit de son moment magnétique par le gradient de champ. Les deux appareils utilisés pour nos mesures font partie de la catégorie des méthodes de flux, nous développerons donc leur principe de fonctionnement [13].

La détection de l'aimantation est basée sur la mesure de flux  $\phi$  induit par l'échantillon dans un bobinage. Ainsi, un moment magnétique  $m$  placé à une hauteur  $z$  au centre d'une spire de courant  $I$  et de rayon  $a$  (bobine de détection) induit un flux  $\Phi(z)$  sur la spire (figure 17). Le flux est calculé à l'aide des mutuelles inductances et de la loi de Biot et Savart.



$$\Phi(z) = \frac{B(z)}{I} \cdot m = \frac{\mu_0}{2} \frac{a^2}{(a^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \cdot m = G(z) \cdot m \quad \text{II-11}$$

Figure II-20 : Schéma d'un moment magnétique  $m$  placé à une hauteur  $z$  au centre d'une spire (bobine de détection de rayon  $a$  parcourue par un courant  $I$ ) qui induit un flux  $\Phi(z)$  sur la spire.

Le flux produit par un dipôle  $m$  sur une spire est donc proportionnel à son aimantation. Ensuite, le flux peut être mesuré directement. L'échantillon se déplace alors périodiquement, et la tension aux bornes de la bobine de détection est proportionnelle au flux induit. Cette tension peut alors être mesurée directement à l'aide d'un voltmètre. Néanmoins afin

d'améliorer la sensibilité, un magnétomètre à SQUID qui délivre une tension proportionnelle à la variation du flux est généralement utilisé.

$$V = \Phi(z) = G(z).m \quad II-12$$

La deuxième possibilité est de mesurer la dérivée du flux  $V=d\Phi/dt$ , en faisant varier la hauteur  $z$  de l'échantillon ou son moment  $m$  à l'aide du champ magnétique extérieur fluctuant. Dans le mode VSM (Vibrating Sample Magnetometer), l'échantillon vibre ( $z(t)$ ) dans un champ magnétique statique. La tension est mesurée généralement à l'aide d'une détection synchrone.

$$V = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{dG}{dz}m\frac{dz}{dt} = -\frac{3\mu_0 a^2}{2} \frac{z}{(a^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \cdot m \cdot \frac{dz}{dt} \quad II-13$$

Des configurations multi-spires en gradiomètres, du 1<sup>er</sup> ordre pour le VSM (deux spires) et du 2<sup>ème</sup> ordre (quatre spires) pour le SQUID, sont généralement utilisés afin d'améliorer la sensibilité. La sensibilité obtenue à l'aide d'une mesure SQUID est de l'ordre de  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  A.m<sup>2</sup>. Cette mesure est deux ordres de grandeur meilleure que pour un VSM où la sensibilité typique est  $10^{-8}$  A.m<sup>2</sup>.

#### II.2.4.2 Magnétomètres utilisés

	SQUID		VSM
Fabriquant	Cryogenics		Quantum design (PPMS possédant une option VSM)
Sensibilité	$10^{-10}$ A.m <sup>2</sup>		$10^{-8}$ A.m <sup>2</sup>
Champ maximal	5T	18mT	7T
Résolution en champ	10mT	0.1mT	1mT
Température de travail	5K - 300K		2K - 400K
Temps moyen d'acquisition d'un cycle d'hystérésis	10 heures		15 minutes

Tableau II-4 : Caractéristiques des magnétomètres utilisés.

Les appareils utilisés et leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau II-4. Ces deux appareils sont complémentaires de par leur sensibilité en aimantation, leur résolution en champ et leur température de travail. Par exemple, la température de Curie ( $T_c=350$ K) et les cycles d'hystérésis du LSMO ( $H_c \approx 10$ mT à 5K) ne peuvent être mesurés correctement qu'avec le VSM. Cependant, le SRO qui possède un moment bien plus faible que le LSMO et une coercivité un à deux ordres de grandeur plus grande, n'est détectable qu'à l'aide du SQUID grâce à sa meilleure sensibilité. Un dernier point est qu'une mesure SQUID est bien plus longue qu'une mesure VSM. En effet, le VSM permet une mesure de l'aimantation lors

d'une rampe en champ magnétique. Lors d'une mesure SQUID, l'aimantation est mesurée à des paliers de champ magnétique, puisque un temps de stabilisation du détecteur à SQUID est nécessaire après variation du champ extérieur.

#### II.2.4.3 Sources d'incertitudes

Des problèmes expérimentaux induisent des incertitudes sur les résultats. Dans ce paragraphe nous allons présenter les principales sources de difficultés. Tout d'abord, lors de toute mesure magnétométrique, l'échantillon doit être centré à l'intérieur des bobines de mesures (gradiomètre). Ce réglage est primordial, sinon, une erreur s'insère sur la valeur de l'aimantation mesurée. Néanmoins la plus grande source d'erreur, provient du signal magnétique des substrats qui s'ajoute au signal des couches magnétiques et parasite les mesures. Cette perturbation est différente selon le magnétomètre et le substrat.

Nous avons utilisé durant cette thèse deux types de substrat ; le STO et le NGO. Le STO présente un comportement paramagnétique autour de 0.1T puis au-delà du diamagnétisme est observé, comme le montre la Figure II-21. Le ferromagnétisme est probablement dû à la présence d'impuretés de chrome dans le STO. La composante paramagnétique du STO est comparable au moment magnétique dans les couches de SRO, ce qui induit une difficulté importante lors de la mesure des films de SRO. Le NGO est antiferromagnétique et possède une température de Néel en dessous de 2K [14]. Donc aux températures auxquelles nous travaillons, le NGO est paramagnétique (Figure II-22 (c)).

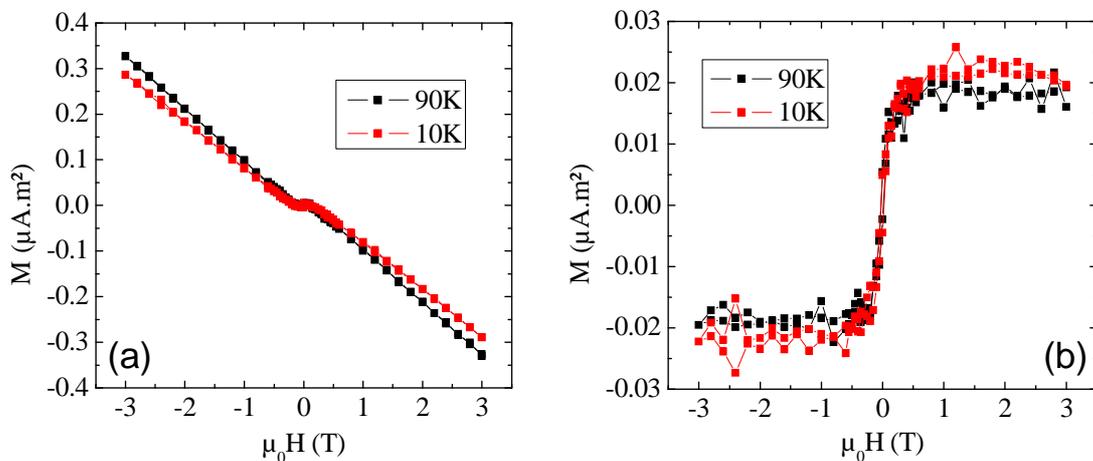


Figure II-21 : Mesure de l'aimantation d'un substrat de STO(001) par SQUID, à 10K et 80K (a). Le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . (b) La composante diamagnétique a été retirée pour faire apparaître la composante ferromagnétique du substrat.

Outre ces composantes diamagnétique et paramagnétique qui peuvent être retirées des mesures, d'autres effets indésirables apparaissent. Ainsi, lors des mesures VSM, le STO répond de manière très anormale aux vibrations du VSM à fort champ magnétique. L'origine de cet effet est probablement la présence d'impuretés de Cr dans les substrats de STO utilisés.

Le substrat STO rend alors impossible toute mesure à fort champ. Un exemple de mesure VSM sur une bicouche LSMO/SRO//STO est présenté Figure II-22 (a). Cette mesure est comparée au cycle d'hystérésis réel mesuré par SQUID à la Figure II-22 (b) (sur cette mesure la composante diamagnétique du substrat a été retirée). Le STO est aussi très probablement responsable du bruit important présent dans toutes les mesures VSM qui seront présentées dans le manuscrit.

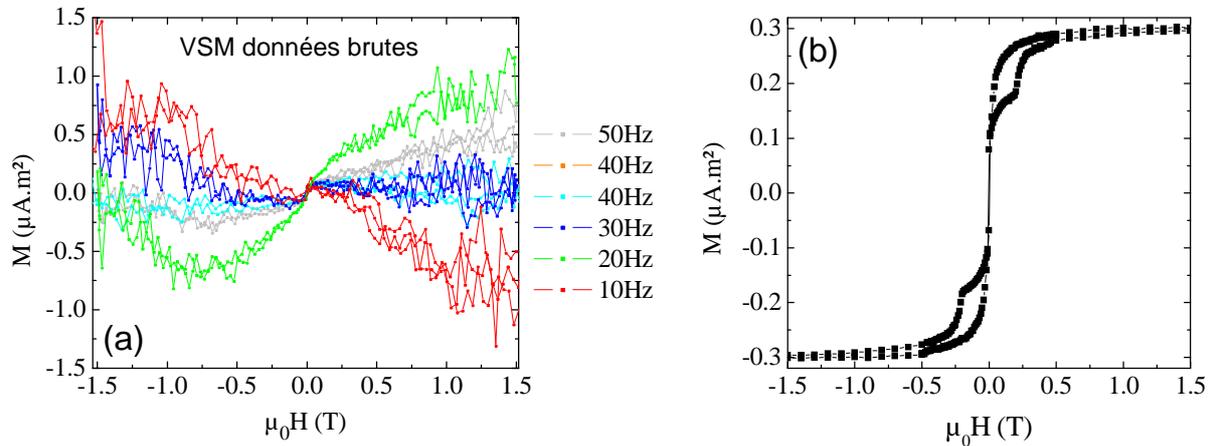


Figure II-22 : (a) Mesures VSM à 80K sur une bicouche LSMO/SRO déposée sur un substrat de STO(001), à plusieurs fréquences de fonctionnement du VSM. (b) Cycle d'hystérésis obtenu par SQUID sur le même échantillon et à la même température que (a).

Le paramagnétisme du NGO, quand à lui, induit une composante magnétique très importante qui noie le signal ferromagnétique des couches que l'on cherche à mesurer, comme présenté en Figure II-23 (a). Ce signal paramagnétique peut néanmoins être soustrait pour faire apparaître le cycle d'hystérésis ferromagnétique des couches (Figure II-23 (b)). Cependant ce cycle est plus bruité que s'il n'y avait pas eu la contribution du signal du substrat.

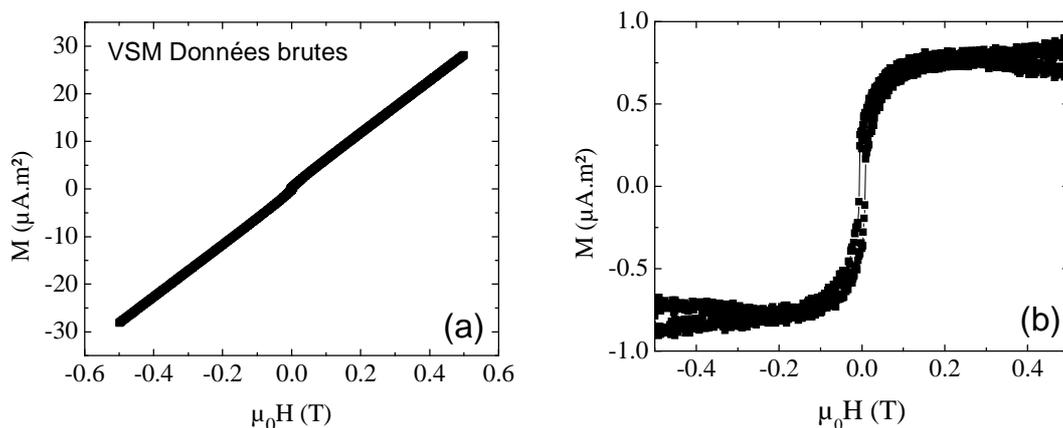


Figure II-23 : (a) Mesures VSM à 150K sur une jonction LSMRO/LSMO/STO/LSMO déposée sur un substrat de NGO(110). (b) Mesure (a) à laquelle, la composante paramagnétique du substrat de NGO a été soustraite.

De plus, les substrats de STO seuls mesurés par SQUID présentent un signal d'extraction inhabituel (Figure II-24 (a)) par rapport au signal d'extraction attendu (Figure II-24 (b)). Lors de la mesure d'échantillons, le signal du substrat s'ajoute à la composante des couches magnétiques, modifiant le signal d'extraction. Cet effet est important lorsque l'aimantation des couches est faible, notamment pour les couches de SRO. Le logiciel du SQUID utilise un ajustement avec des simulations du signal d'extraction, présentées en Annexe B, pour en déduire l'aimantation de l'échantillon. Cependant, en présence d'un signal d'extraction inhabituel dû au substrat, l'ajustement n'est pas réalisé correctement. Afin de s'affranchir de ce problème, un traitement du signal d'extraction est réalisé. Pour chaque champ, l'amplitude du signal à la hauteur 0 est déterminée. Un cycle en amplitude est alors tracé puis converti en aimantation grâce à la valeur de l'aimantation déterminée à faible champ magnétique. En effet, à faible champ magnétique, le signal du substrat est faible et l'ajustement est réalisé correctement. Ce traitement est possible grâce au centrage de l'échantillon dans le gradiomètre puisque ainsi le signal de la couche est centré sur la hauteur 0.

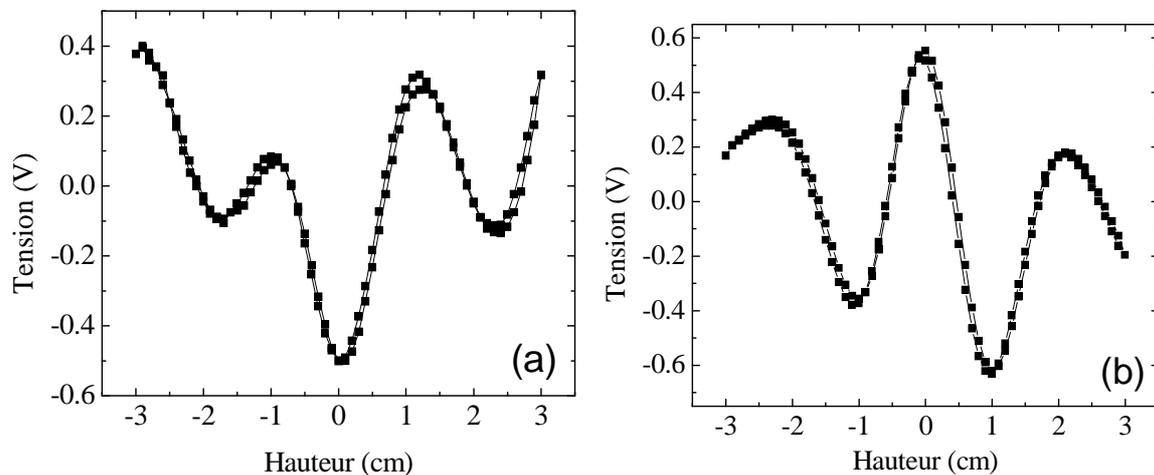


Figure II-24 : Signal d'extraction du SQUID à 3T et à 80K d'un substrat vierge (a) et d'une bicouche LSMO/SRO//STO à 3T et à 10K (b).

Lors de toutes les mesures, le moment magnétique mesuré par VSM est plus faible que celui mesuré par SQUID. Nous avons choisi de normaliser tous les moments magnétiques à ceux mesurés par SQUID, puisque le SQUID possède une sensibilité meilleure que celle du VSM. Nous avons estimé l'incertitude sur la valeur des moments magnétiques à  $\sim 10\%$ .

Toutes ces incertitudes font que les valeurs données des épaisseurs et des moments sont donnée à  $\pm \sim 20\%$ .

## II.3 Microfabrication des dispositifs

Les dispositifs sont réalisés à partir des échantillons précédemment déposés par PLD par des techniques de microfabrication. Deux microstructures différentes sont réalisées sur les couches minces et sur les jonctions tunnels magnétiques qui sont les deux types d'échantillon déposés. Nous présenterons donc les étapes de fabrication de ces deux dispositifs.

La technique de base utilisée lors de la fabrication des échantillons est la photolithographie à partir d'une résine positive, la AZ5214. Un échantillon recouvert de cette résine est insolé par des photons ultraviolets (UV), à travers un masque en quartz (totalement transparent aux UV) recouvert d'une couche de Chrome (opaque aux UV) qui représente le motif à graver. L'exposition est faite à l'aide d'un aligneur MJB3 ou MJB4. Les deux aligneurs éclairent la résine avec une source possédant une longueur d'onde de 365nm et une puissance de 10mW/cm<sup>2</sup> et 20mW/cm<sup>2</sup> respectivement pour le MJB3 et le MJB4. La résine positive est un polymère photosensible dont les liaisons entre chaînes sont cassées lors de l'exposition aux UV. Un révélateur, le AZ351B, dissout la résine insolée aux UV ne laissant que les motifs cachés par le chrome. Une gravure, ou un dépôt de matériau en couche mince (contact, couche d'isolation...) vient ensuite l'étape de transcription du motif sur l'échantillon. Pour finir le processus, un nettoyage à l'acétone et aux ultrasons enlève le reste de résine. La résine AZ5214 peut aussi être inversée. Suite à la première exposition, un recuit à haute température et une exposition pleine plaque aux UV sont alors réalisés. Alors, les parties insolées lors de la première exposition restent contrairement aux parties non exposées qui sont dissoutes lors du développement. L'inversion de la résine permet d'obtenir des bords « en casquette » qui rendent le retrait de la résine dans l'acétone beaucoup plus facile après dépôt d'un matériau.

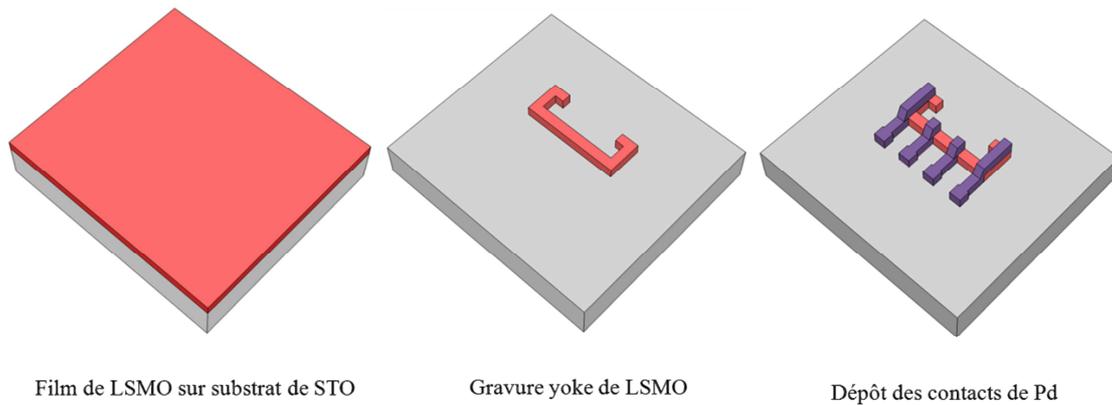
Les échantillons sont nettoyés à l'acétone et aux ultra-sons, puis rincés à l'isopropanol avant toute étape de lithographie. Un pré-recuit de l'échantillon est réalisé avant le dépôt de la résine à 100° afin d'évaporer tout solvant qui serait resté sur la surface. Cette étape permet d'améliorer l'accroche et l'homogénéité lors du dépôt de la résine.

Les échantillons étant petits et carrés (5x5mm<sup>2</sup>), une étape d'ébavurage est nécessaire : l'exposition des bords de l'échantillon puis le développement permet de retirer les bourrelets de résine présents sur les bords de l'échantillon. De plus, afin d'optimiser le contact entre le masque et l'échantillon pendant l'exposition, un système de trépied réalisé avec deux substrats de STO vierge est utilisé. Cette technique permet de supprimer la présence d'espace entre le masque et l'échantillon et donc de s'affranchir des effets d'interférences optiques induits qui dégradent la résolution.

### II.3.1 Microfabrication des couches minces

Afin de réaliser des mesures de magnéto-transport dans les couches minces de LSMO et de LSMRO, celles-ci ont été processées. Un motif en forme de yoke a été choisi, afin de minimiser les domaines magnétiques, car il a été montré qu'une structure en forme de yoke

stabilise l'aimantation le long du bras long de la structure pour des GMR métalliques [15]. La microfabrication est réalisée en deux étapes : la gravure du yoke dans la couche mince puis le dépôt des contacts métalliques de Pd. Un schéma des étapes de microfabrication est donné Figure II-25.



*Figure II-25 : Schéma des étapes principales de microfabrication d'un yoke sur une couche mince. Les épaisseurs ne sont pas à l'échelle (quelques dizaines de nanomètres pour la couche mince, environ 130nm pour les contacts).*

La gravure du yoke est réalisée dans un bâti ultraviolet de gravure par faisceau d'ion assisté chimiquement nommé CAIBE (Chemically Assisted Ion Beam Etching). Un plasma d'ions Argon est accéléré sur l'échantillon. L'impact des ions Argon sur la surface de l'échantillon éjecte des atomes de la surface. La gravure est ainsi réalisée de manière physique. Un neutraliseur DC est présent sur le bâti : des électrons extraits d'un filament par chauffage sont accélérés vers le faisceau d'ion Argon. L'échantillon reçoit donc autant de charges positives que négatives, il ne se charge pas, même s'il n'est pas connecté à la masse. Cette technique permet d'obtenir une gravure homogène. Un problème récurrent survient lors de la gravure sèche d'oxydes : l'oxygène présent dans les oxydes est très volatile et la gravure crée des lacunes d'oxygène dans le matériau, ce qui peut considérablement modifier leurs propriétés. Par exemple le STO bombardé par des ions Ar devient conducteur [16, 17], alors que le LSMO présente une conductivité réduite [18, 19]. Des recuits haute température sous oxygène sont souvent réalisés post-gravure afin de ré-oxygéner les matériaux [20, 21]. Néanmoins une autre technique existe : l'introduction d'oxygène à hauteur de 10-15% dans l'atmosphère d'Ar lors de la gravure prévient le phénomène de création de lacunes d'oxygène et évite notamment que le substrat de STO ne devienne conducteur et ne court-circuite alors toutes les mesures. Les paramètres de gravure sont présentés dans le Tableau II-5. A paramètres constants, la présence d'oxygène lors de la gravure ralentit fortement la vitesse de gravure (40% de réduction). L'échantillon est refroidi par un circuit d'eau durant la gravure, ce qui limite sa température à 30-40°. La gravure est réalisée sous angle (20°) afin de limiter le redépôt et les effets d'ombre dus aux bords. Un spectromètre de masse des ions secondaires SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) nous permet de contrôler en temps réel la gravure (Figure II-27), et de nous arrêter à l'endroit voulu de l'échantillon. En effet, il analyse les ions présents dans l'atmosphère qui sont les atomes éjectés de la surface.

Puissance	Accélération	Courant du faisceau	Surface de gravure	Pression d'Argon + Oxygène	Vitesse de gravure (LSMO avec O <sub>2</sub> )
100W	400V	9mA	20cm <sup>2</sup>	3.10 <sup>-4</sup> mbar	3-4 nm.min <sup>-1</sup>

Tableau II-5 : Paramètres utilisés lors de la gravure à l'aide de la CAIBE.

Lors de la deuxième et dernière étape, des contacts métalliques (120nm de Palladium) sont déposés par pulvérisation cathodique afin de pouvoir ensuite contacter la microstructure. Le dépôt des contacts est réalisé par « lift-off », c'est-à-dire dépôt de la résine à l'aide d'une tournette, insolation, inversion de la résine et développement des motifs, dépôt d'un matériau sur tout l'échantillon et nettoyage de la résine pour laisser le matériau uniquement sur des motifs identiques à ceux du masque. La difficulté de cette méthode est l'accroche du matériau à déposer sur l'échantillon. En effet, si l'accroche n'est pas bonne, tout le matériau s'enlève en même temps que la résine, d'où l'intérêt de la résine inversée et de son profil « en casquette », ainsi que du nettoyage de l'échantillon avant dépôt par plasma d'oxygène pour enlever toute trace de résine au fond des motifs. Le choix du matériau des contacts est important pour obtenir la résistance de contact la plus faible possible avec le LSMO. Le palladium est un matériau stable qui ne s'oxyde pas. Il ne va donc pas capter les oxygènes du LSMO, ce qui créerait une couche d'oxyde isolante et une couche de LSMO avec des lacunes d'oxygène qui a une conductivité réduite. De plus le palladium est le meilleur candidat pour les contacts métalliques puisque la résistance de contact entre le palladium et le LSMO est plus faible que celle de l'or par exemple [22]. Des résistances de contacts de l'ordre de la centaine d'Ohms sont alors obtenues pour environ quelques kOhms pour le yoke de LSMO.

Le masque complet, présenté Figure II-26, est composé de cinq yokes orientés dans plusieurs directions permettant l'étude de l'orientation cristallographique sur les propriétés de bruit.

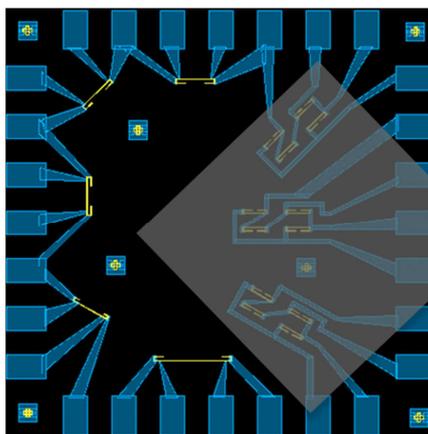


Figure II-26 : (a) Schéma du masque permettant l'étude du bruit dans des structures de LSMO en forme de yokes (en jaune), de longueur (400µm et 800µm entre les contacts) et d'orientation différentes. Les contacts métalliques sont représentés en bleu. La largeur des yokes est de 5µm. Les motifs grisés sur le masque ne sont pas dédiés à cette étude.

### II.3.2 Microfabrication des jonctions tunnels

Nous expliquerons dans cette partie les différentes étapes de microfabrication d'une jonction tunnel à partir d'un échantillon de type LSMRO/LSMO/STO/LSMO déposé sur STO. Le dispositif microfabriqué permet une mesure électrique de la jonction dans une configuration perpendiculaire.

La première étape consiste à graver, à l'aide d'une gravure sèche par plasma Argon, l'électrode du haut (LSMRO et LSMO) en s'arrêtant au niveau du dessus du STO de la barrière à l'aide du SIMS. Le bâti de gravure et les conditions utilisés sont identiques à celles de la gravure du yoke pour les couches minces. Le SIMS est indispensable lors de cette première étape puisqu'il permet de s'arrêter au niveau du dessus de la barrière de STO. Cette précaution rajoute une étape de gravure mais néanmoins évite le re-dépôt de LSMO et la création de lacunes d'oxygène ou de défauts sur le bord de la jonction. En utilisant ce procédé nous évitons les fuites possibles au niveau de la jonction.

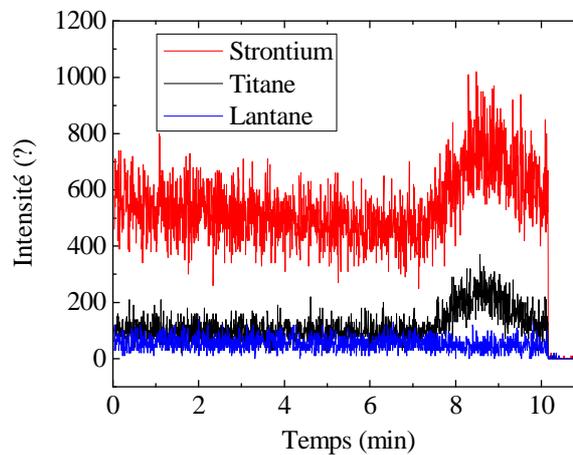


Figure II-27 : Suivis SIMS de la gravure. Arrêt de la gravure après gravure de la barrière de STO.

La deuxième étape est la définition de l'électrode du bas par la gravure de la barrière de STO et de l'électrode de LSMO du bas. Ensuite lors de la troisième étape, le STO de la barrière est gravé à l'endroit où seront positionnés les contacts de l'électrode du bas.

La quatrième étape est l'étape de passivation durant laquelle 110nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont déposés par pulvérisation cathodique sur tout l'échantillon sauf sur le centre de l'électrode du haut et sur les contacts de l'électrode du bas. Le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  déposé isole l'électrode du haut et celle du bas et évite les courts-circuits. Le dépôt par pulvérisation consiste en un plasma d'Ar, créé par un champ RF qui est accéléré sur les cibles métalliques. Des particules sont alors éjectées lors de la collision avec les ions  $\text{Ar}^+$  et elles se retrouvent en suspension dans la chambre de dépôt et se déposent ensuite sur l'échantillon. Le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  étant un matériau isolant, il nécessite l'utilisation d'un plasma RF. Des magnétons magnétiques améliorent l'efficacité du dépôt. Le dépôt est réalisé sous angle après un nettoyage sous plasma d'oxygène de la surface afin

d'enlever toute trace de résine et d'améliorer ainsi l'accroche du matériau déposé. Le dépôt sous angle apporte un meilleur recouvrement des bords de la jonction. Le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a été choisi comme isolant pour sa stabilité avec les oxydes. En effet, il s'est avéré que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  échange des oxygènes avec le STO notamment dans le temps et donc les propriétés du STO sont modifiées. Le défaut du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est que sa tension de claquage n'est pas abrupte comme dans le cas de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et un courant de fuite est couramment observé.

Enfin des contacts métalliques sont déposés par pulvérisation afin de pouvoir ensuite contacter la structure. La procédure est identique à celle présentée lors de la microfabrication des yokes sur couche mince.

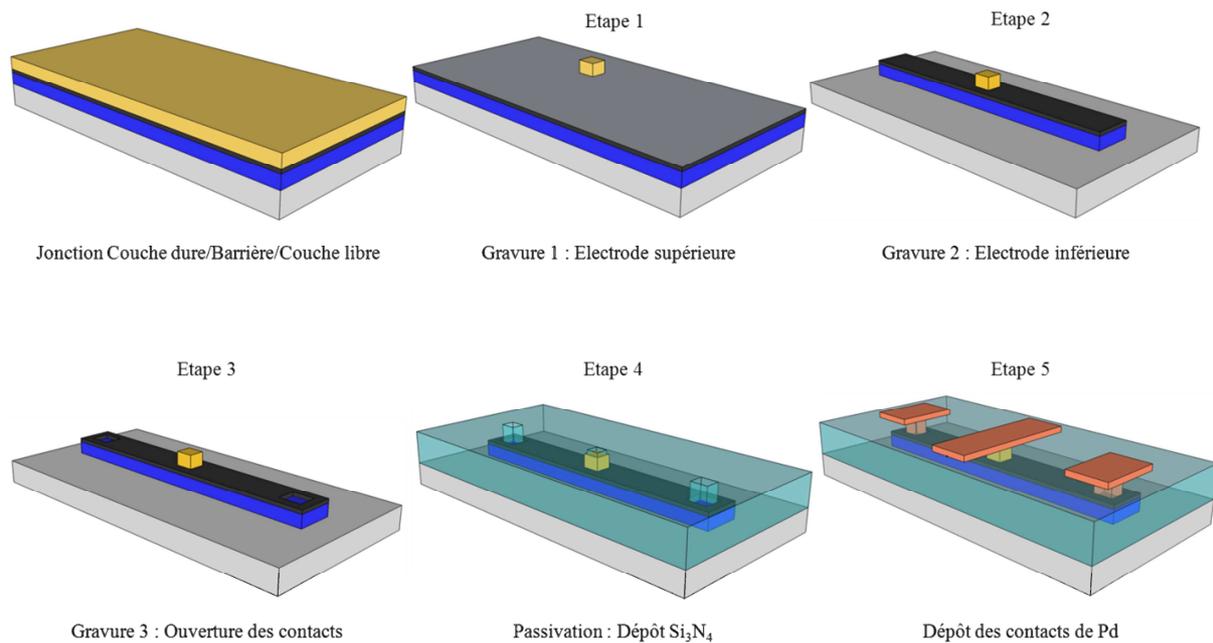


Figure II-28 : Schéma des étapes de microfabrication d'une jonction tunnel.

Sur un substrat de STO, 9 jonctions peuvent être microfabriquées, trois de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , trois de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  et trois de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Pour chaque type de jonctions, deux jonctions possèdent leur électrode inférieure dans la direction 110, et la dernière dans la direction 1-10, afin d'étudier l'effet des marches du substrat sur les propriétés de transport. Une représentation du masque est présentée Figure II-29.

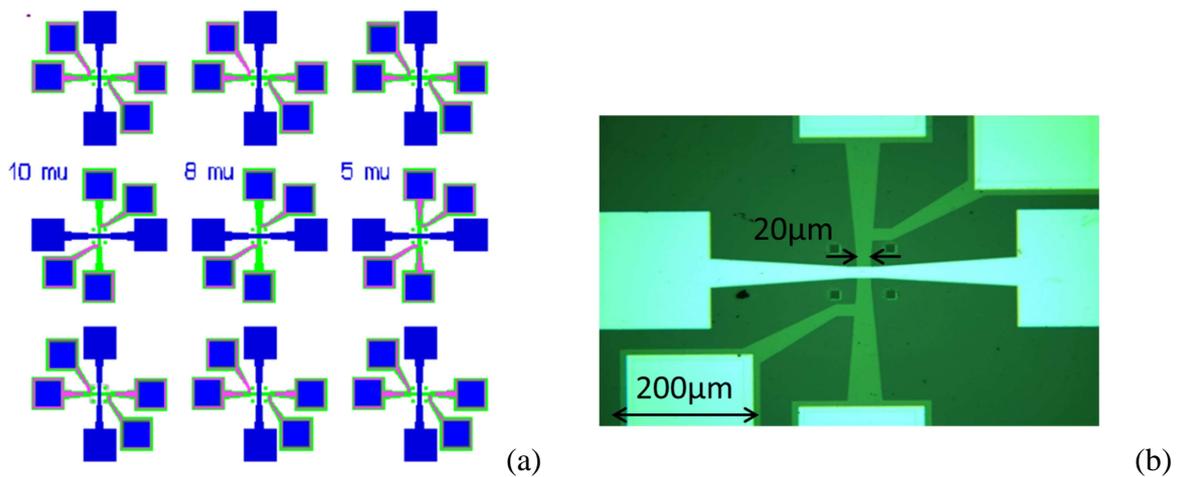


Figure II-29 : (a) Représentation du masque permettant de microfabriquer les jonctions. (b) Image de l'échantillon fini. Pour les deux images, l'électrode inférieure est représentée en vert et les contacts en bleu.

Une fiche de suivi de la fabrication est présentée en Annexe C. Cette fiche contient les détails et les paramètres techniques des différentes étapes.

## II.4 Etude du transport dans les dispositifs lithographiés

Dans cette partie, les différentes mesures de transport, de magnéto-transport et de bruit, réalisées sur les structures microfabriquées, sont présentées. Ces mesures ont été réalisées dans un cryostat à  $^4\text{He}$  permettant des mesures en température entre 300K et 4K et en champ magnétique jusqu'à 1T. Le cryostat utilisé est composé d'un réservoir d'azote pour aider au maintien à froid, d'un compartiment contenant l'Hélium toujours à 4K et d'un anti-cryostat. L'échantillon est placé dans un compartiment au centre de l'anti-cryostat, en contact thermique avec celui-ci. Un capillaire est connecté entre le réservoir d'He et l'anti-cryostat et permet de faire circuler un flux d'Hélium variable. Deux résistances chauffantes, et deux sondes de température placées à l'entrée de l'anti-cryostat et près de l'échantillon, sont reliées à un contrôleur de température PID et permettent un contrôle de la température de l'échantillon. Enfin, un champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'échantillon de 1T peut être appliqué grâce à des bobines supraconductrices, placées dans le compartiment à He.

### II.4.1 Les mesures de transport et de magnéto-transport

Durant cette thèse nous avons réalisé des mesures de transport et de magnéto-transport, sur des couches minces magnétiques et des jonctions tunnels magnétiques. Pour toutes les mesures nous avons travaillé dans une configuration « en quatre pointes » : un courant  $I$  est injecté aux extrémités d'un échantillon, la tension  $V$  est mesurée au centre de l'échantillon (Figure II-30). Cette technique permet d'accéder à la résistance de l'échantillon tout en s'affranchissant de la résistance des contacts. Les contacts métalliques de l'échantillon sont

connectés à un support en PCB à l'aide d'une microsoudure à ultrasons et d'un fil d'aluminium de 20 $\mu\text{m}$  de diamètre. Dans le cas des jonctions tunnels, des précautions sont prises afin d'éviter les décharges électrostatiques qui pourraient endommager les structures. Une mise à la masse de l'utilisateur lors de la manipulation des jonctions ainsi que des capacités de protection dans les circuits de mesure sont utilisés à cet escient.

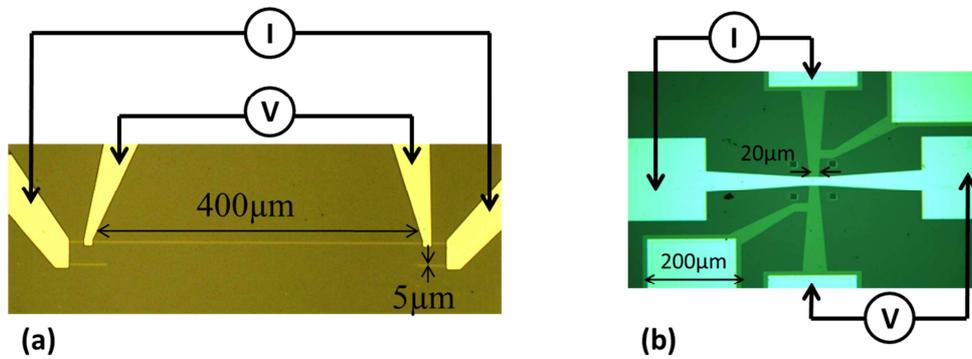


Figure II-30 : Schéma de mesure résistance « quatre points » dans le cas des couches mince en yokes (a) et des jonctions tunnels (b).

Les mesures consistent à mesurer la tension aux bornes de l'échantillon après amplification à l'aide d'une carte d'acquisition, pour déterminer généralement la résistance de l'échantillon. La chaîne de mesure de la tension est présentée Figure II-31. Les mesures sont faites en variant le courant, pour réaliser des courbes courant/tension (I/V), mais aussi en fonction de la température (entre 300 et 4K) et du champ magnétique (0T-1T). La fréquence d'acquisition maximale de la carte d'acquisition est 2Mhz, cependant, la fréquence d'échantillonnage est choisie par l'utilisateur en fonction de la mesure réalisée.

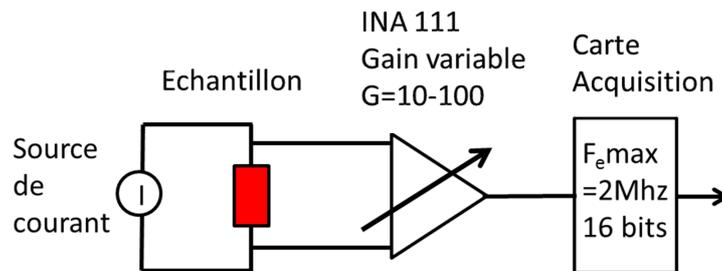


Figure II-31 : Chaîne d'amplification et de mesure de la tension aux bornes de l'échantillon.

#### II.4.2 Les mesures de bruit

Le bruit [23] de manière générale désigne tous les signaux indésirables qui coexistent avec les signaux utiles, porteurs de l'information. Le niveau de bruit ou densité spectrale de bruit  $S(f)$  est exprimé en  $\text{V}^2/\text{Hz}$  ou  $\text{A}^2/\text{Hz}$ , et correspond à l'amplitude des fluctuations du signal à mesurer (tension ou courant) normalisé par unité de fréquence. Par exemple la densité spectrale de bruit en tension est :  $S_V(f) = \langle v^2 \rangle (f) / \Delta f$ , où  $\langle v^2 \rangle (f)$  est la valeur

moyenne quadratique en tension ou valeur efficace (en  $V^2$ ) dans la bande passante de fréquence choisie (en Hz)  $\Delta f = f_{max} - f_{min}$ . Les origines de ce bruit sont extérieures (ronflement du 50Hz, ...), interne aux circuits électroniques ou bien interne au composant ou au matériau à mesurer (matériaux magnétiques, défauts,...). Dans notre cas, c'est ce dernier bruit que l'on cherche à mesurer afin de caractériser le matériau. En effet, les fluctuations de courant ou de tension limitent la sensibilité des mesures et donc la performance des composants. Cependant, le bruit peut être une source d'informations importantes sur le système étudié car il est relié aux fonctions de corrélations électroniques.

#### II.4.2.1 L'origine du bruit

Les principaux types de bruit électronique dans la matière condensée sont le bruit thermique, le bruit de grenaille, le bruit télégraphique et le bruit en  $1/f$ .

- A température ambiante, les électrons d'un matériau d'énergie  $E=kT$  se déplacent dans un matériau de façon complètement désordonnée (mouvement brownien). Le bruit thermique est lié à cette agitation thermique aléatoire des porteurs. Dans une résistance, la densité spectrale de bruit est  $S_V(f) = 4k_B T R$ .
- Le bruit de grenaille, ou Shot noise, est une fluctuation du courant dans une nano structure et est dû à la quantification du courant. En effet, le courant  $I$  n'est pas continu mais constitué de porteurs de charge élémentaires  $q$ . Le nombre de charges suit alors une distribution de Poisson. Ce bruit apparaît lorsque le conducteur est hors équilibre. La densité spectrale de bruit est de la forme  $S_{V(f)} = 2qI \cdot R^2$ . Ce bruit ne peut pas être observé dans un métal, sauf dans le cas d'un transport ballistique, mais il est présent dans les jonctions tunnels.

La somme du bruit thermique et du bruit de grenaille forme le bruit blanc. Ce bruit est appelé bruit blanc, par analogie avec la lumière blanche, car il est indépendant de la fréquence.

Dans une jonction tunnel, le bruit blanc dépend des caractéristiques de la barrière tunnel. Il s'écrit donc sous la forme :

$$S_V = 2eIR_d^2 \coth\left(\frac{eV}{2k_B T}\right) \quad II-14$$

Où  $I$  est le courant passant à travers à la jonction,  $R_d$  est la résistance différentielle de la jonction ( $R_d = dV/dI$ ),  $V$  est la tension aux bornes de la jonction et  $k_B T$  l'énergie thermique. Cette équation a deux limites. La première est présente à tension  $V$  nulle ou pour  $eV \ll k_B T$ ,  $S_V$  est alors le bruit thermique. La deuxième limite correspond à  $eV \gg k_B T$ ,  $S_V$  est alors le bruit de grenaille puisque seul le flux d'électrons allant de droite à gauche ou de gauche à droite (suivant le signe de la tension appliquée) participe au courant.

- Le bruit télégraphique, également appelé bruit Lorentzien, bruit RTN (Random Telegraph Noise), ou bruit de popcorn est observé dans certains matériaux inhomogènes dans lesquels un petit nombre d'objets fluctuent. Ce phénomène est expliqué par une procédure aléatoire de saut entre deux états d'énergie, haut et bas, avec un temps caractéristique. Un exemple est présenté en Figure II-32. Le bruit télégraphique est Lorentzien et l'expression typique de sa densité spectrale est la suivante :

$$S_V(f) = K \frac{I^\beta}{1 + (f/f_c)^2} \quad \text{II-15}$$

Des pics Lorentziens apparaissent dans la densité spectrale mesurée et sont caractéristiques de la présence de bruit télégraphique. Dans les jonctions tunnels magnétiques, le RTN est généralement dû à des fluctuations de domaines magnétiques [24], au piégeage et dépiégeage de défauts à l'interface ou dans la barrière, qui influencent la conduction [25] ou bien aux fluctuations du nombre de porteurs.

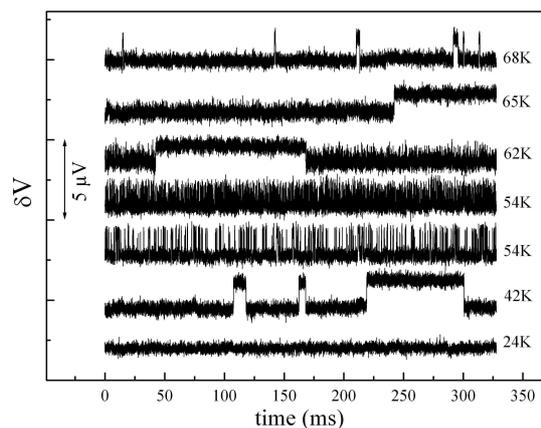


Figure II-32 : Exemple de bruit télégraphique mesuré dans une TMR [26]. Ce bruit télégraphique est alors dû à des fluctuations des domaines magnétiques et dépend de la température, du courant appliqué et du champ magnétique extérieur.

- Le bruit en  $1/f$  (ou flicker noise) a d'abord été observé par J.B. Johnson. Dans un dispositif résistif parcouru par un courant, un autre type de bruit apparaît à basse fréquence en plus du bruit blanc, avec une densité spectrale inversement proportionnelle à la fréquence des mesures et considéré comme gaussien. Ce bruit complexe est présent dans presque tous les systèmes. Dans les matériaux conducteurs, le bruit en  $1/f$  est lié aux fluctuations de résistances et varie donc comme le courant appliqué au carré.

En 1969, Hooge [27] proposa une relation semi-empirique pour décrire le bruit en  $1/f$ , qui s'applique au cas des matériaux homogènes, comme les métaux et les semi-conducteurs. La densité spectrale de bruit est reliée à  $V_{DC}$ , la tension aux bornes de l'échantillon, à  $N_c (= n_c \cdot V$

où  $n_C$  est la densité de porteurs et  $V$  le volume) le nombre de porteurs de charge dans le matériau, à  $\beta$  une constante proche de 1 et à  $\gamma_H$  appelée couramment constante (ou paramètre) de Hooge. Ce paramètre a d'abord été considéré comme une constante ( $=2 \cdot 10^{-3}$ ) pour tous les matériaux, cependant, au fil des études cette hypothèse s'est avérée fautive.

$$S_V(f) = \gamma_H \frac{V_{DC}^2}{N_C f^\beta} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{S_V(f) \cdot f^\beta \cdot V}{V_{DC}^2} = \frac{\gamma_H}{n_C} \quad \text{II-16}$$

Le paramètre alpha est une grandeur souvent utilisée lors de la mesure de bruit pour comparer plusieurs échantillons. La dépendance du nombre de porteur fait que la densité spectrale de bruit augmente avec la réduction de la taille du système étudié. Cependant, si la taille des échantillons est suffisamment réduite, le nombre de fluctuateurs diminue et du bruit télégraphique peut être observé. De plus, la constante  $\beta$  peut être déviée de 1 à cause de bruit télégraphique. Cette constante est généralement comprise entre 0.9 et 1.4.

Pour les jonctions tunnel, l'aire de la jonction est un paramètre plus pertinent que le volume, la relation de Hooge est alors modifiée ainsi que la définition du paramètre alpha, comme suit :

$$S_V(f) = \alpha \frac{V_{DC}^2}{A \cdot f^\beta} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{S_V(f) \cdot f^\beta \cdot A}{V_{DC}^2} \quad \text{II-17}$$

L'origine physique du bruit en  $1/f$  est encore mal comprise. Mathématiquement, le bruit en  $1/f$  est considéré comme la somme d'une infinité de fluctuations individuelles et indépendantes ayant des temps caractéristiques différents. Le bruit en  $1/f$  peut être analysé avec le modèle de DDH (Dutta – Dimon - Horn) [28, 29]. Ce modèle considère le bruit en  $1/f$  comme dû à une large distribution d'énergies d'activation de processus aléatoires thermiquement activés. La densité d'énergie est alors reliée à la variation de l'exposant  $\beta$  du bruit en  $1/f^\beta$  autour de 1.

En conclusion, l'étude du bruit en fonction, du courant, du champ magnétique et de la température, apporte une information sur l'origine du bruit et donc sur les caractéristiques microscopique du matériau ou de la jonction mesuré. La Figure II-33 résume les formes des différentes densités spectrales de bruit possible.

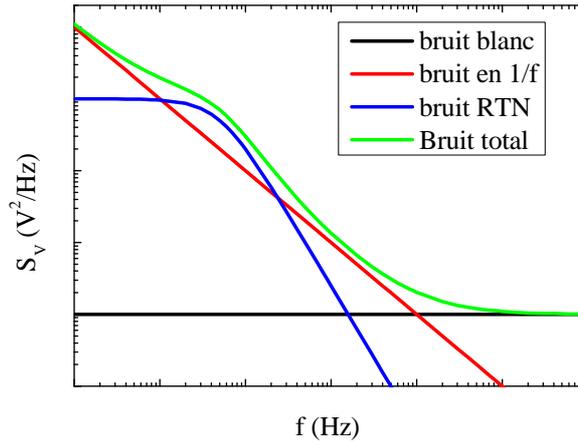


Figure II-33 : Densité spectrale théorique d'un bruit blanc, d'un bruit en 1/f, d'un bruit télégraphique et de la somme de ces trois bruits (bruit total).

#### II.4.2.2 La mesure du bruit

Une analyse dans le domaine fréquentiel est nécessaire afin de caractériser le bruit électronique [30]. En effet, le bruit, fluctuation aléatoire en fonction du temps, est un phénomène stochastique : la valeur du signal à un instant donné est impossible à prédire.

Nous considérerons par la suite que le signal mesuré est une tension aléatoire  $v(t)$  et ergodique<sup>1</sup> de valeur moyenne nulle, c'est-à-dire un signal centré autour de zéro<sup>2</sup>, défini sur l'intervalle  $-T/2 \leq t \leq T/2$  et nul en dehors. La valeur moyenne quadratique  $\langle v^2 \rangle$  est définie par une moyenne temporelle :

$$\langle v^2 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} v^2(t) dt \quad II-18$$

La densité spectrale de bruit  $S_v(f)$  est définie en fonction de la valeur quadratique moyenne par la relation suivante :

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} S_v(f) df = \sigma_v^2 \quad II-19$$

En effet, la variance (ou l'écart type au carré ( $\sigma_v^2$ )) du signal  $v(t)$  est lié à la valeur efficace et à la valeur moyenne  $\langle v \rangle$ , qui est nulle dans notre étude, par la relation suivante :

<sup>1</sup> L'hypothèse d'ergodicité consiste à admettre que l'évolution d'un signal aléatoire au cours du temps apporte la même information qu'un ensemble de réalisations.

<sup>2</sup> Cette hypothèse est vraie durant nos mesures puisqu'elles sont réalisées en mode alternatif AC, la composante continue étant soustraite durant la mesure.

$$\sigma_v^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \langle v^2 \rangle \quad II-20$$

De plus, il est possible de montrer mathématiquement la formule suivante, où  $F(f)$  est la transformée de Fourier du signal  $v(t)$  :

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} \frac{2|F(f)|^2}{T} df \quad II-21$$

Par égalité des équations II-19 et II-21, la densité spectrale de bruit est proportionnelle à la transformée de Fourier de la tension mesurée pour un temps compris entre  $-\infty$  et  $+\infty$  :

$$S_v(f) = \frac{2|F(f)|^2}{T} \quad \text{pour } T \rightarrow \infty \quad II-22$$

Ainsi, à partir d'une mesure de la tension de bruit  $v(t)$  (en mode AC, pour supprimer la composante continue du signal), sur une période de temps fini  $T$ , la densité spectrale de bruit est calculé numériquement en réalisant une transformée de Fourier discrète du signal mesuré. Afin d'améliorer la précision de l'estimation, la transformée de Fourier est moyennée sur plusieurs mesures d'affilées.

Un point important à remarquer est que la densité spectrale de bruit est une puissance. Ainsi si deux sources de bruit non corrélées sont présentes lors de la mesure, et que l'on travaille avec des grandeurs en  $V/\sqrt{\text{Hz}}$  par exemple  $e_{v1}$  et  $e_{v2}$  alors la densité spectrale de bruit totale  $S_{V3}$  s'exprime de la façon suivante :

$$S_{V3} = (e_{v1})^2 + (e_{v2})^2 \quad II-23$$

#### II.4.2.3 Présentation d'une mesure typique

Plusieurs points doivent être examinés lors d'une mesure, dont un exemple est présenté Figure II-34, afin de vérifier la validité des mesures de bruit. Tout d'abord, à zéro courant, le bruit mesuré doit être le bruit du système total, c'est-à-dire la somme du bruit du bruit thermique de l'échantillon et du bruit du circuit électronique et notamment des amplificateurs (Annexe D). Lors de l'application d'un courant, le bruit en  $1/f$  est révélé. Le changement de pente à 10kHz est le résultat d'un filtre présent en fin de montage pour supprimer le repliement de fréquences. Ainsi, la fréquence de coupure doit être au moins deux fois plus petite que la fréquence d'échantillonnage (théorème de Nyquist). Les pics parasites observés proviennent de la perturbation extérieure du 50Hz et de ces harmoniques. Ces pics pourront par la suite être supprimés des mesures brutes. De plus, le paramètre alpha doit rester constant quel que soit le courant appliqué à l'échantillon. En effet, le bruit en  $1/f$  est une fluctuation de résistance et la densité spectrale de bruit en tension est proportionnelle au courant appliqué  $S_v(f) \propto V_{DC}^2 \propto I^2$  est une constante. Dans les mesures, nous vérifions systématiquement cette relation. Expérimentalement, le paramètre alpha donné est une moyenne sur une gamme de fréquence, généralement 1-10Hz.

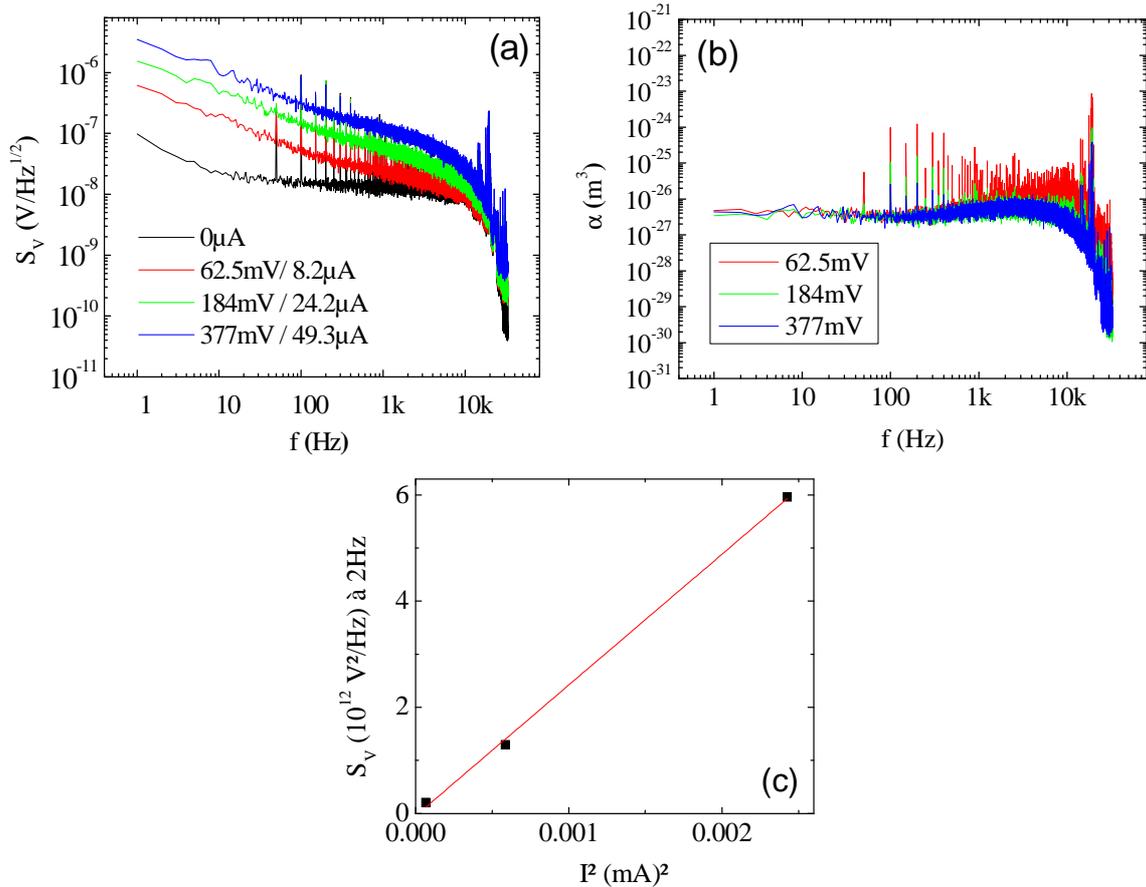


Figure II-34 : Densité spectrale de bruit (a) et paramètre  $\alpha$  (b) dans un yoke de LSMO de 28nm d'épaisseur à 110K. (c) Densité spectrale de bruit à 2Hz en fonction du courant appliqué au carré.

#### II.4.2.4 Dispositifs électroniques de mesure

Le bruit est mesuré avec le même circuit électronique que pour les mesures de transport. Néanmoins, le circuit utilisé est d'une grande importance afin de ne pas ajouter un bruit plus important que celui à mesurer. Un amplificateur d'instrumentation faible bruit de gain variable permet d'amplifier les fluctuations de la tension en ajoutant un minimum de bruit. Puis une deuxième étape d'amplification à gain programmable, de filtrage et de suppression de la composante DC du signal, rendent le signal détectable par une carte d'acquisition. Le bruit rajouté par cet étage d'amplification est négligeable puisque le bruit de l'échantillon a été amplifié au préalable. La fréquence d'échantillonnage maximale de cette carte est de 2MHz. Cependant la fréquence d'échantillonnage est choisie par l'utilisateur lors de la mesure et peut être adaptée pour optimiser le temps de la mesure. L'ajustement de la fréquence de coupure du filtre en fin de circuit (adapté avec le Stanford560) est indispensable afin d'éviter le repliement de fréquence. De plus, la source de courant utilisée ne doit pas rajouter un bruit plus élevé que celui de l'échantillon. Lorsque le bruit de l'échantillon est faible, la source de courant utilisée est constituée de piles alcalines en série avec une

résistance correctement choisie. Lorsque le bruit est élevé, notamment pour les jonctions, une source de courant commerciale (Keitley 6221 par exemple) peut être utilisée.

Le choix du premier amplificateur est primordial. Ce choix dépend notamment de la résistance de l'échantillon à mesurer, comme présenté en Annexe D.

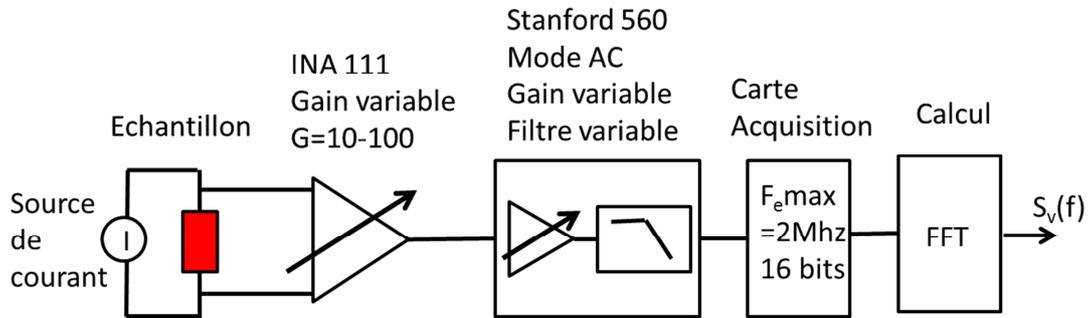


Figure II-35 : Schéma du circuit électronique de mesure de bruit

En résumé, une caractérisation du bruit est nécessaire dans les dispositifs afin de déterminer leur détectivité mais une étude du bruit et de son origine apporte aussi des informations sur les phénomènes de transport dans le matériau.

## Références

- [1] D. Esteve, *Développement d'une technique de caractérisation optique appliquée au suivi in situ de la croissance d'oxydes fonctionnels par ablation laser pulsé*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2010.
- [2] Y. Apertet. PhD thesis, Université Paris Sud XI Orsay, 2012.
- [3] W. Hong, H. N. Lee, M. Yoon, H. M. Christen, D. H. Lowndes, Z. Suo, and Z. Zhang, "Persistent step-flow growth of strained films on vicinal substrates," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 095501, Aug 2005.
- [4] D. Esteve, T. Maroutian, V. Pillard, and P. Lecoeur, "Step velocity tuning of SrRuO<sub>3</sub> step flow growth on SrTiO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 83, p. 193401, May 2011.
- [5] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, "Atomic control of the SrTiO<sub>3</sub> crystal surface," *Science*, vol. 266, no. 5190, pp. 1540–1542, 1994.
- [6] G. Koster, G. Rijnders, D. H. Blank, and H. Rogalla, "Surface morphology determined by (001) single-crystal SrTiO<sub>3</sub> termination," *Physica C: Superconductivity*, vol. 339, no. 4, pp. 215 – 230, 2000.
- [7] M. Mathews, *Structural and magnetic properties of epitaxial La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> films and nanostructures*. PhD thesis, University of Twente, 2007.
- [8] F. Ott and M. Viret, "Magnétisme de surface et d'interface," *Collection SFN, EDP Sciences*, vol. 8, pp. 77–102, 2007.
- [9] C. Fermon, "La réflectivité de neutrons," *Journal de Physique IV France, JDN9*, vol. 11, pp. Pr9–33 – Pr9–66, 2001.
- [10] F. Ott, *Etude de couches minces magnétiques par réflectivité de neutrons polarisés. Diffusion hors spéculaire sur des structures périodiques*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 1998.
- [11] N. N. I. of Standards and technology. <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
- [12] C. Fermon, F. Ott, B. Gilles, A. Marty, A. Menelle, Y. Samson, G. Legoff, and G. Francinet, "Towards a 3D magnetometry by neutron reflectometry," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 267 - 268, no. 0, pp. 162 – 167, 1999.
- [13] P. Bonville, "Quelques vues du magnétomètre VSM de Cryogenic," 2007.
- [14] A. Podlesnyak, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Marti, A. Furrer, A. Mirmelstein, and H. J. Scheel, "Crystal-field and magnetic properties of the distorted perovskite NdGaO<sub>3</sub>," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 5, no. 48, p. 8973, 1993.
- [15] M. Pannetier, C. Fermon, G. L. Goff, J. Simola, E. Kerr, and J. Coey, "Noise in small magnetic systems, applications to very sensitive magnetoresistive sensors," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290 291, Part 2, pp. 1158 – 1160, 2005. Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia 2004.
- [16] D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, and M. Takano, "Blue-light emission at room temperature from Ar<sup>+</sup> irradiated SrTiO<sub>3</sub>," *Nature Materials*, vol. 4, pp. 816–819, 2005.

- [17] D. W. Reagor and V. Y. Butko, “Highly conductive nanolayers on strontium titanate produced by preferential ion-beam etching,” *Nature Materials*, vol. 4, pp. 593 – 596, 2005.
- [18] J. Dho, N. H. Hur, I. S. Kim, and Y. K. Park, “Oxygen pressure and thickness dependent lattice strain in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 12, pp. 7670–7674, 2003.
- [19] K. M. Krishnan and H. L. Ju, “Role of stoichiometry and structure in colossal magnetoresistive  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3+\delta}$ ,” *Physical Review B*, vol. 60, pp. 14793–14803, Dec 1999.
- [20] M. Sirena, N. Haberkorn, M. Granada, L. Steren, and J. Guimpel, “Oxygen and disorder effect in the magnetic properties of manganite films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272 -276, Part 2, no. 0, pp. 1171 – 1173, 2004.
- [21] Y. Du, B. Wang, T. Li, D. Yu, and H. Yan, “Effects of annealing procedures on the structural and magnetic properties of epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 297, no. 2, pp. 88 – 92, 2006.
- [22] L. Mieville, D. Worledge, T. H. Geballe, R. Contreras, and K. Char, “Transport across conducting ferromagnetic oxide/metal interfaces,” *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 12, pp. 1736–1738, 1998.
- [23] B. Raquet, *Spin Electronics: Chapter 11, Electronic Noise in Magnetic Materials and Devices*. Springer, 2001.
- [24] S. Ingvarsson, G. Xiao, S. S. P. Parkin, W. J. Gallagher, G. Grinstein, and R. H. Koch, “Low-frequency magnetic noise in micron-scale magnetic tunnel junctions,” *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 3289–3292, Oct 2000.
- [25] C. T. Rogers and R. A. Buhrman, “Nature of single-localized-electron states derived from tunneling measurements,” *Physical Review Letters*, vol. 55, pp. 859–862, Aug 1985.
- [26] J. Scola, H. Polovy, C. Fermon, M. Pannetier-Lecoq, G. Feng, K. Fahy, and J. M. D. Coey, “Noise in MgO barrier magnetic tunnel junctions with CoFeB electrodes: Influence of annealing temperature,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 25, p. 252501, 2007.
- [27] F. Hooge, “ $1/f$  noise,” *Physica B+C*, vol. 83, no. 1, pp. 14 – 23, 1976.
- [28] P. Dutta, P. Dimon, and P. M. Horn, “Energy scales for noise processes in metals,” *Physical Review Letters*, vol. 43, pp. 646–649, Aug 1979.
- [29] P. Dutta and P. M. Horn, “Low-frequency fluctuations in solids:  $1/f$  noise,” *Review Modern Physics*, vol. 53, pp. 497–516, Jul 1981.
- [30] W. Marsh, *Fundamentals of Low-Noise Electronic Analysis and Design*. 2000-2001.

# Chapitre III Couches minces magnétiques de LSMO

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux films minces de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO), qui constitue le matériau central de cette thèse. Après un bref état de l'art des propriétés des films minces de LSMO, nous présenterons dans la deuxième partie une étude détaillée des propriétés cristallines, magnétiques et de transport de films minces de LSMO déposés par ablation laser sur STO(001). Dans une troisième partie, nous étudierons les couches de référence qui pourraient être utilisées dans une jonction à base de LSMO, ainsi que les essais réalisés.

## III.1 Propriétés de films minces de LSMO : état de l'art

Nous avons travaillé durant cette thèse avec le manganite à valence mixte  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dopé à 1/3 puisque dans cette stœchiométrie, le matériau est conducteur et ferromagnétique. La température de Curie de 360K est la plus élevée parmi les manganites. Nous présenterons dans cette partie un résumé non exhaustif des propriétés cristallines, de transport et magnétiques du LSMO publiées dans la littérature.

### III.1.1 Structure cristalline

Le matériau massif est de structure cristallographique rhomboédrique mais est généralement décrit par une maille pseudo-cubique de paramètre de maille 0.3889nm. Dans la Figure III-1 est représenté une maille orthorhombique et la maille pseudo-cubique associée. Les paramètres de maille sont  $a = b = 0.551\text{nm}$  et  $c = 1.336\text{nm}$  à 300K et le groupe d'espace est hexagonal  $R\bar{3}c$  [1]. Le paramètre de la maille pseudo cubique du LSMO est de 0.3889nm.

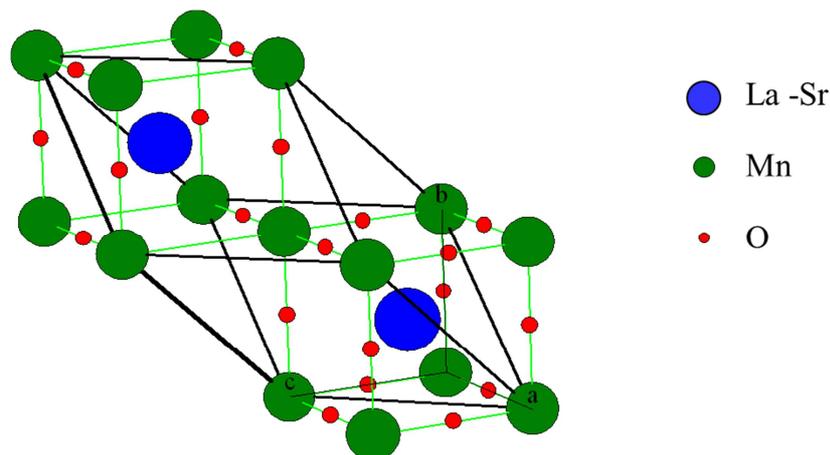


Figure III-1 : Schéma de la maille orthorhombique (traits noirs) et de la maille pseudo cubique associée (traits verts) du LSMO.

En couche mince, le LSMO adopte une symétrie de la structure cristalline différente pour s'adapter à la contrainte épitaxiale induite par le substrat. Par exemple, déposé sur un substrat de STO(001), le LSMO subit une contrainte en extension, la symétrie devient tétragonale. Au contraire, un substrat de NGO(110) crée une contrainte en compression qui distord la maille dans une symétrie orthorhombique [2].

Lors de l'épithaxie d'oxyde pérovskite, une représentation standard consiste à empiler les mailles pseudo-cubiques des matériaux les unes sur les autres. Cette représentation est réaliste lorsque les films sont complètement contraints sur les substrats. La contrainte induite par le substrat sur le film dépend alors de leurs paramètres de maille respectifs (Figure III-2).

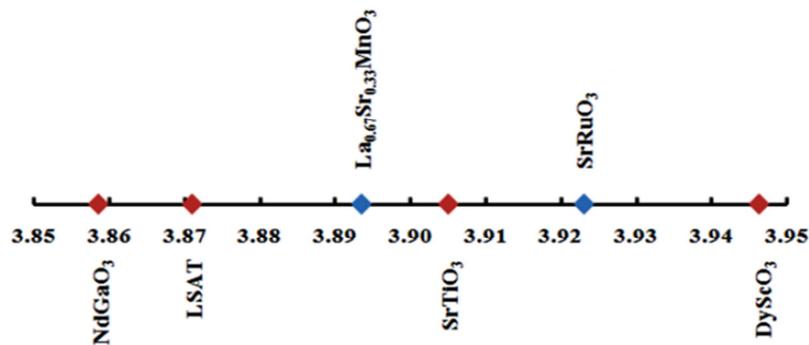


Figure III-2 : Positionnement de différents substrats et du LSMO et du SRO sur une échelle de paramètre de maille pseudo-cubique [2].

### III.1.2 Le magnétisme

Le LSMO est un ferromagnétique doux qui possède une température de Curie de 360K. Le magnétisme provient du double échange entre les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  à travers un atome d'oxygène (voir chapitre I). Les électrons des orbitales 3d des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  sont chacun porteur d'un moment magnétique de spin uniquement. Le moment par électron est donc  $m_s = g\mu_B S = 2 * \mu_B * \frac{1}{2} = 1\mu_B$ . L'ion  $Mn^{3+}$  porte donc un moment magnétique de  $4\mu_B$  (dans une configuration de high spin state) et l'ion  $Mn^{4+}$ , un moment de  $3\mu_B$ . Le dopage du  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  contrôle le moment magnétique du composé. Ainsi dans notre cas pour un dopage  $x=0.3$ , le moment magnétique par maille du  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  est de  $0.7*4+0.3*3=3.7\mu_B$  à basse température.

Dans le matériau massif et monocristallin, l'anisotropie magnétocristalline est uniaxiale le long de la grande diagonale  $[111]_{pc,LSMO}$  et est induite par la distorsion rhomboédrique de la maille [3]. Cependant sur une surface clivée  $(001)_{pc,LSMO}$ , l'aimantation du LSMO tend à s'aligner le long du plan clivé dans la direction  $[110]_{pc,LSMO}$  [3], ce qui expliquera en partie l'anisotropie du LSMO sur STO(001).

Dans une couche mince épithaxiée, l'anisotropie magnétocristalline [4] est fortement modifiée par la contrainte et les changements de symétrie cristalline. En conséquence, les mécanismes

de retournement de l'aimantation, la structure des domaines [5] et le champ coercitif subissent aussi des modifications.

	STO/LSMO		Si/YSZ/LSMO		LAO/LSMO		MgO/LSMO		Si/YSZ/LCMO
$K_1$ (100 K)(kJ/m <sup>3</sup> )	-3.9	-5.7	-7.2	-4.5	-13	-5.4	-4.1	-7.3	-6.7
$t$ (nm)	26	140	26	95	35	140	40	140	35
$c$ (nm)		0.3859	0.3847	0.3851	0.3916	0.3899	0.3867	0.3878	0.382
FWHM (deg)		0.34	2.0	1.2	0.61	0.69	1.9	1.0	2.3

*Figure III-3 : Constante d'anisotropie biaxiale  $K_1$  mesurée dans le plan à 100K en fonction de l'épaisseur du film  $t$  du paramètre de maille hors du plan du LSMO, et de la largeur à mi-hauteur de la « rocking curve » en diffraction de RX (FWHM), pour des films de LSMO épitaxiés sur différents substrats. Extrait de [4]*

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux propriétés magnétiques du LSMO déposé sur STO(001) puisque nous avons travaillé sur ce type de substrat. Le LSMO épitaxié sur STO(001) subit une contrainte en extension qui induit une distorsion tétragonale de la maille rhomboédrique [2]. Le LSMO possède alors une anisotropie magnétocristalline planaire et biaxiale selon les axes  $[110]_{pc,LSMO}$  et  $[-110]_{pc,LSMO}$  [6-8].

Les meilleures propriétés sont obtenues pour des films d'épaisseur moyenne entre 10 et 100 nm ; en deçà et au-delà les propriétés magnétiques sont dégradées [9, 10]. Les propriétés magnétiques du LSMO sont aussi fortement dépendantes de la concentration en oxygène. Notamment la présence de lacunes d'oxygène diminue la température de Curie et le moment magnétique du LSMO, et augmente sa coercivité [11-13].

Les marches du substrat peuvent induire une anisotropie uniaxiale le long des marches à haute température et pour des forts désalignements ( $10^\circ$ ) [14, 7, 8]. Les substrats vicinaux sont donc une voie intéressante pour les applications pour lesquelles l'uniaxialité est importante, comme par exemple dans les éléments magnétorésistifs. En combinant, l'anisotropie induite par les marches et l'anisotropie de forme [15], il est ainsi possible de créer un mono-domaine magnétique [16] ou un renversement cohérent de l'aimantation [17]. Cependant, cet effet des marches disparaît en dessous de 160K et l'anisotropie du LSMO redevient biaxiale [7].

Une autre façon d'induire une anisotropie uniaxiale dans des films minces de LSMO consiste à les déposer sur des substrats de STO(110) [8, 18, 19] ou des substrats de NdGaO<sub>3</sub> [20]. Sur STO(110), la maille de LSMO est allongée selon la direction  $[001]_{c,STO}$ , ce qui induit une anisotropie uniaxiale dont l'axe facile est orientée dans le plan du film le long de la direction  $[001]_{c,STO}$  (Figure III-4), mais aussi une composante hors du plan dans cette même direction. L'intérêt d'un dépôt de LSMO sur STO(110) est aussi une amélioration des propriétés magnétiques [21] et notamment une diminution de l'épaisseur de la couche morte à l'interface [22].

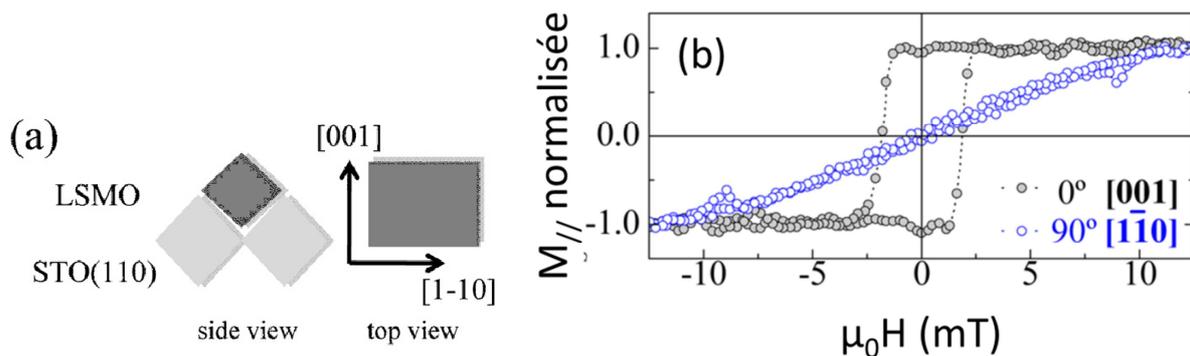


Figure III-4 : (a) Schéma de la maille cubique du STO(110) et de la maille pseudo cubique du film mince de LSMO épitaxié. Les directions sont données dans la maille cubique du STO. (b) Cycle d'hystérésis du film mince de LSMO déposé sur STO(110). Le champ magnétique est appliqué dans le plan du film dans les directions  $[001]_{c,STO}$  (axe facile) et  $[1-10]_{c,STO}$  (axe difficile). Extrait de [8]

Le NGO possède une maille orthorhombique et un paramètre de maille pseudo cubique de 0.386nm. Le LSMO épitaxié sur NGO subit donc une contrainte en compression qui induit une symétrie monoclinique de la maille [2] et qui supprime un axe de symétrie et donc entraîne une forte uniaxialité de l'énergie magnéto-cristalline [15, 20, 23, 24].

### III.1.3 Le transport

A basse température, le  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  présente une phase purement métallique jusqu'à une température  $T^*$  de « crossover » d'environ 200K [25]. Cette température critique correspond à la violation du critère de Ioffe-Reget-Mott [26, 27] : le libre parcours moyen des porteurs de charge devient alors comparable à la longueur d'onde au niveau de Fermi et devient plus petit que le paramètre de maille du LSMO. Au-dessus de cette température, le LSMO conduit puisque  $d\rho/dT > 0$  mais est composé d'une phase incohérente et d'une perte des porteurs mobiles [25]. Le LSMO est alors appelé mauvais métal. En dessous, de  $T^*$ , le comportement métallique en température du LSMO n'est pas complètement compris. En effet des interactions supplémentaires, notamment avec les magnons<sup>1</sup> ou les polarons<sup>2</sup>, pourraient expliquer la déviation au comportement standard des matériaux métalliques à basse température dûe aux interactions électrons-électrons :  $\rho - \rho_0 \propto T^2$  où  $\rho_0$  est la résistivité résiduelle et  $T$  la température [28]. Mercone et coauteurs ont notamment montré que la variation en température en dessous de  $T^*$  dépendait de la résistivité et donc de la qualité des films de LSMO, mais pouvait s'exprimer sous la forme  $\rho = \rho_0 + A T^\alpha$ . Pour des résistivités

<sup>1</sup> Un magnon est un mode d'excitation des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique et est aussi appelé onde de spin.

<sup>2</sup> Un polaron est une quasi-particule qui décrit la polarisation électrique induite par l'électron lors de son mouvement sur le réseau cristallin alentour.

intermédiaires (0.1-0.2 mΩ.cm), l'exposant  $\alpha$  est proche de 2.5. Cela correspond au modèle développé par Wang et Zhang [29], et qui considère que le processus de diffusion électron-magnon du premier ordre est à prendre en compte dans un système où les électrons minoritaires sont localisés à cause du désordre. Des valeurs de résistivité plus importantes conduisent à un comportement en  $T^3$ , caractéristique d'un processus anormal de diffusion à un magnon [30], alors que des résistivités plus faibles et donc des films possédant moins de désordre induisent une variation classique de la résistivité en  $T^2$ . Un autre modèle, le modèle de Kubo et Okata [31], décrit la dépendance de la résistivité en température en rajoutant un terme en  $T^{9/2}$  au terme standard en  $T^2$ . Le terme en  $T^{9/2}$  décrit la diffusion électron-magnon dans la théorie de double échange. Enfin, la conductivité du LSMO est dégradée par la présence de lacunes d'oxygène [32].

### III.1.4 Le bruit

Comme présenté dans la partie II.4.2, le bruit peut être vu comme un effet limitant pour les applications, mais le bruit est aussi un outil pour étudier les propriétés intrinsèque de conduction dans un matériau. Le bruit et notamment le bruit en  $1/f$  a été étudié dans les manganites, en vue des applications possibles : capteurs magnétorésistifs, bolomètres ou vanes de spin. Il apparaît que le bruit dans les manganites, qui sont des systèmes complexes, est quatre à six ordres de grandeur plus grand que dans les métaux et les semi-conducteurs, et que son origine intrinsèque n'est pas encore complètement comprise [33, 34].

Matériau	$\gamma_H$	Référence
Semi-conducteurs	$10^{-6}$ - $10^{-3}$	Hooge, <i>IEEE Trans. Electron Devices</i> V41, N11 (1994)
Métaux	$10^{-5}$ - $10^{-1}$	Hooge, <i>Phys. Lett.</i> <b>29</b> , 139 (1969)
LSMO	$10^{-4}$ - $10^6$	Figure III-20

Tableau III-1 : Valeurs du paramètre de Hooge typiques pour les métaux et les semi-conducteurs à 300K.

Nous allons réaliser dans ce paragraphe un bref état de l'art des mesures de bruit faites dans des films minces de LSMO. Dans le LSMO, les principaux bruits présents sont le bruit thermique, le bruit en  $1/f$  et le bruit RTN qui apparaît dans des cas spécifiques. Les différentes études qui ont été réalisées [34-44] concernent le bruit en  $1/f$  qui est prépondérant. L'origine du bruit en  $1/f$  dans le LSMO est controversée : les sources pourraient être structurales, électriques et/ou magnétiques. Des valeurs de bruit très différentes ont été mesurées lors de ces études (Figure III-20). En considérant la densité de trous dans le LSMO comme le produit de la densité atomique du matériau et du dopage en Sr (0.33), une densité de porteur de charge de  $5 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$  est alors obtenue. Le paramètre de Hooge  $\gamma_H$  peut alors être déterminé pour le LSMO. Il est compris entre  $10^{-4}$  et  $10^6$ . Le bruit dans le LSMO est donc comparable au bruit

dans les métaux et les semiconducteurs pour les meilleurs films, mais peut aussi être beaucoup plus élevé.

Lisauskas et coauteurs [36] montrent par exemple que le bruit en  $1/f$  est extrêmement sensible aux défauts présents dans le matériau. En effet un recuit après dépôt sous oxygène afin d'améliorer la qualité des films diminue d'un ordre de grandeur le bruit dans les films de LSMO. Raquet et coauteurs [35] ont étudié le bruit et la résistance en fonction de la température et du champ magnétique. Ils observent une évolution similaire pour les deux quantités (Figure III-5). Ils étudient aussi le bruit avec le modèle de DDH qui considère le bruit en  $1/f$  comme un processus thermiquement activé. Ainsi, ils discutent plusieurs sources de bruits possibles : des fluctuations magnétiques des moments magnétiques, le mouvement thermiquement activé de lacunes d'oxygène ou encore les excitations électroniques de renversement de spin dû à la demi-métallicité du LSMO.

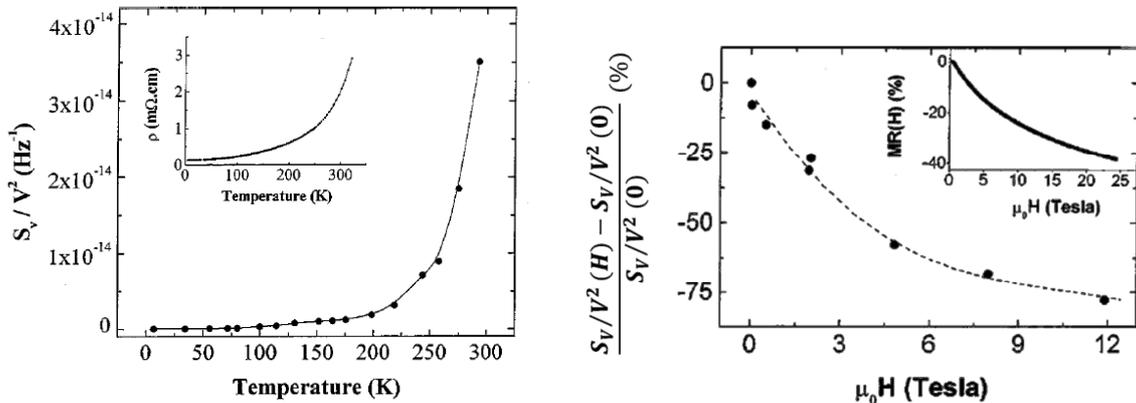


Figure III-5 : (gauche) Bruit normalisé à 20Hz et résistivité  $\rho$  (en encart) en fonction de la température mesuré dans des films de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  de  $0.1\mu\text{m}$  d'épaisseur déposés sur  $\text{MgO}(100)$ . (droite) Densité spectrale de bruit normalisée et magnétorésistance (MR) (en encart) en fonction du champ magnétique à 300K et sur les mêmes films. Extrait de [35].

Rana et coauteurs [42] ont réalisé des mesures similaires et rapportent aussi une correspondance directe entre la variation du bruit en  $1/f$  et celle de la résistance en fonction du champ magnétique et de la température dans des films monocristallins. Ils concluent alors que le bruit en  $1/f$  et la résistance ont une origine commune : les fluctuations de la densité des porteurs de charges.

Du bruit RTN est observé dans un film de LSMO possédant des joints de grain [38]. Des multidomaines magnétiques apparaissent dans ces régions et sont responsables d'un pic de magnétorésistance. Le bruit RTN qui suit les pics de magnétorésistance est alors attribué au mouvement, thermiquement activé, de parois de domaines magnétiques. Une contribution lorentzienne au bruit en  $1/f$  a aussi été observée dans des nanofils de LSMO [44] dont l'origine est probablement la diminution des porteurs de charge à ces dimensions réduites. Une légère diminution du bruit lorsque la température augmente a aussi été observée dans ces nanofils et est expliquée comme une manifestation de la localisation des porteurs de charge

au-dessus de la température de « crossover »  $T^*$  par les auteurs. En effet, la mobilité des porteurs étant réduite, le bruit est plus faible.

Le bruit dans des jonctions à base de LSMO n'a quant à lui jamais été mesuré.

### III.2 Etude des propriétés de nos films minces de LSMO déposés sur STO(001)

Nous avons déposé par ablation laser des films minces de LSMO, possédant des épaisseurs entre 20nm et 40nm sur des substrats de STO(001) préparés (série PLD675-682). Le miscut de ces substrats est d'environ  $0.1^\circ$ , ce qui induit une largeur de terrasse d'approximativement 200nm. Ces couches ont ensuite été caractérisées par AFM, diffraction et réflectivité de RX, réflectivité de neutrons polarisés et en magnétométrie afin de vérifier leurs propriétés cristalline et magnétique. Ensuite des microstructures ont été lithographiées dans les films et des mesures de transport et de bruit ont été réalisées afin de compléter l'étude expérimentale. Cette étude a pour but de vérifier la qualité de nos films et que les propriétés de nos films sont cohérentes avec celles présentées dans la partie précédente.

#### III.2.1 Etude de la qualité cristalline (AFM et RX)

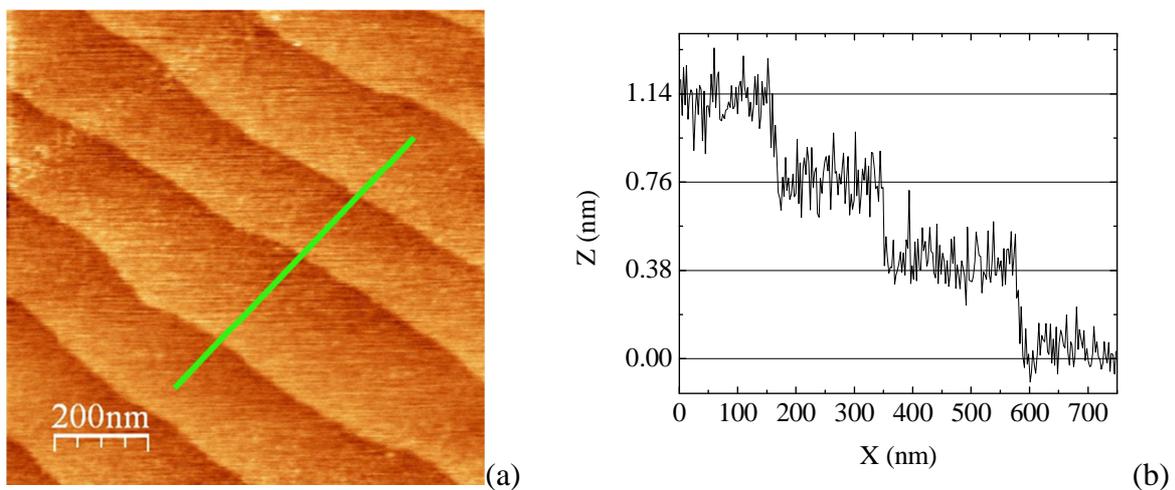


Figure III-6 : (a) Image AFM d'un film mince de LSMO de 30nm déposé par ablation laser sur un substrat de STO(100) préparé. (b) Profil des marches le long de la ligne verte (a) après correction de l'angle de désalignement de la surface.

Des images AFM ont été mesurées après dépôts des différents films minces de LSMO. Un exemple est présenté dans la Figure III-6. Les terrasses du substrat sont reproduites sur la surface du LSMO. La rugosité rms sur les terrasses est inférieure à 0.2nm et la hauteur des marches est de 0.38nm, ce qui correspond au paramètre de la maille pseudo-cubique du LSMO.

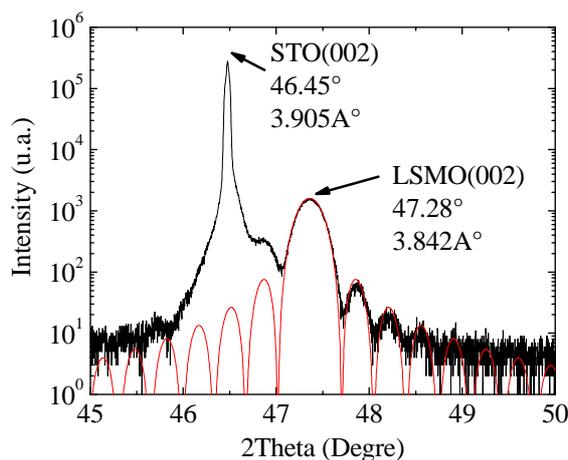


Figure III-7 : Diagramme de diffraction de RX  $\theta$ - $2\theta$  (en noir) et simulations des oscillations de Pendellösung (en rouge) obtenus sur un film de LSMO de 28nm d'épaisseur.

Les oscillations de Pendellösung observées sur le diagramme (Figure III-7) sont caractéristiques d'une bonne qualité cristalline et de l'absence de défauts étendus dans le film. Les positions  $\theta$  des pics de diffraction des plans (002) du STO et du LSMO permettent d'accéder aux paramètres de maille hors du plan du STO ( $c = 0.390\text{nm}$ ) et du LSMO ( $c = 0.384\text{nm}$ ), ce qui est en accord avec les valeurs de la littérature.

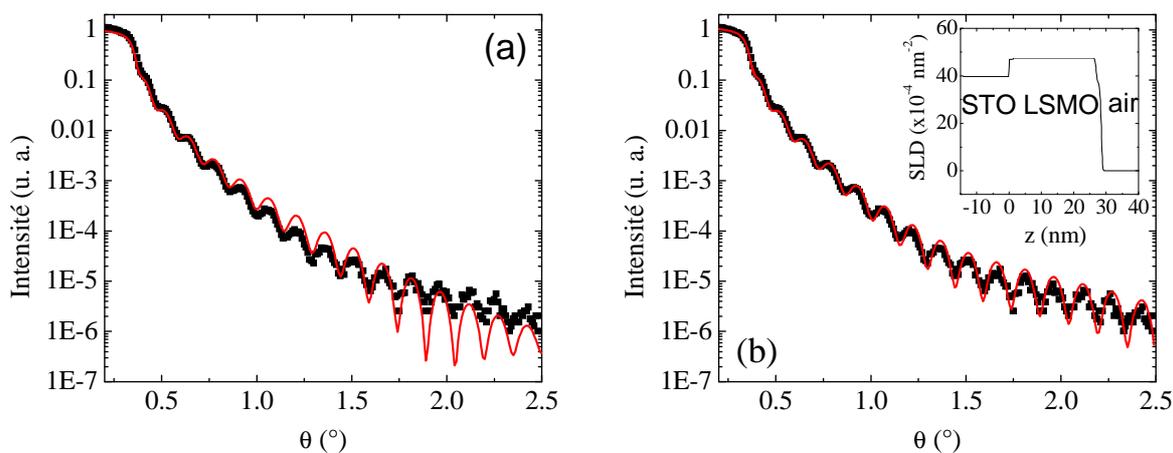


Figure III-8 : Réflectivité de RX (en noir) d'un film de LSMO de 28.5nm d'épaisseur (PLD678). Deux simulations sont présentées en rouge : (a) en faisant l'hypothèse que le film de LSMO est uniforme et (b) en faisant l'hypothèse que le film de LSMO n'est pas uniforme mais est composé en surface et à l'interface de couches de densité réduite. Les paramètres de simulations sont présentés dans le Tableau III-2. En encart, profil en épaisseur  $z$  de la longueur de diffusion SLD utilisée pour la simulation.

Matériau	Epaisseur (nm)	Densité ( $\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ )	Longueur de diffusion		Rugosité (nm)
			f	f'	
SrTiO <sub>3</sub>	substrat	1.68	84	3.82	0
LaSrMnO <sub>3</sub>	1.26	1.7	98.38	10.08	0
LaSrMnO <sub>3</sub>	25.58	1.72	98.38	10.08	0.41
LaSrMnO <sub>3</sub>	1.63	1.35	98.38	10.08	0.52

Tableau III-2 : Empilement des films utilisé lors de la simulation présentée en Figure III-8 (b) et leurs paramètres.

La modélisation des mesures de réflectivité X présentées en Figure III-8 (a) permet de déterminer l'épaisseur des films de LSMO. Les paramètres de simulation de la réflectivité sont les valeurs théoriques pour le LSMO et le STO. Une rugosité de 0.6nm a été ajoutée lors de la simulation. Il apparaît cependant que rajouter des couches de LSMO en surface et à l'interface du film de densité plus faible permet d'obtenir une simulation mieux ajustée à la courbe expérimentale (Figure III-8 (b)). Un point important à rappeler est que les RX moyennent les densités en surface. Ainsi, les marches du substrat sont probablement responsables de la « non homogénéité » du film de LSMO en surface et de la rugosité du film. En effet, les marches sur une surface parfaite sont vues par les RX comme un film d'une maille atomique d'épaisseur, ayant une rugosité de 0.4nm et de densité plus faible, comme présenté en Figure III-9. La surface n'est probablement pas aussi parfaite sur tout l'échantillon ce qui explique le film de densité réduite en surface de 1.8nm d'épaisseur. A l'interface, une moyenne entre la densité du LSMO et du STO est réalisée. Les simulations de réflectivité de RX sont extrêmement sensibles à ces effets.

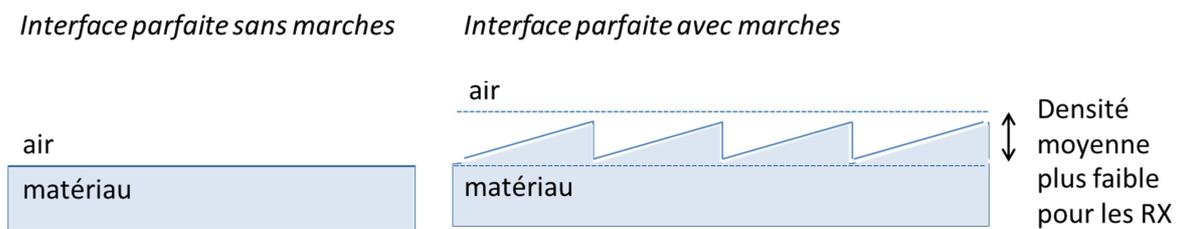


Figure III-9 : Représentation d'une interface parfaite air / matériau avec et sans marches.

Des images des plans cristallins ont été réalisées en microscopie électronique en transmission uniquement sur une jonction LSMRO/LSMO/STO/LSMO déposée sur STO(001) (voir chapitre V). La Figure III-10 présente l'interface entre le substrat et la première couche de LSMO. Cette interface est similaire à celle d'un film mince de LSMO déposé sur STO(001), puisque les conditions de croissance sont les mêmes. Ces images montrent que le LSMO est épitaxié de façon cohérente sur STO. Les plans cristallins sont continus à l'interface du

LSMO et du STO et le LSMO est cristallin. Nous n'observons pas de défauts étendus, comme des macles ou des dislocations.

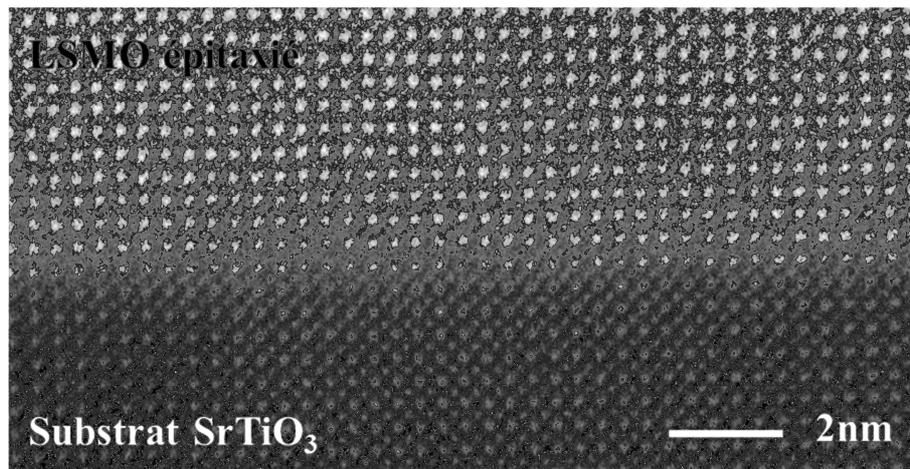


Figure III-10 : Image STEM HAADF de l'interface entre du LSMO épitaxié par ablation laser et le substrat de STO(001).

Les images AFM, le spectre de diffraction de RX et les images en microscopie électronique en transmission (MET) montrent donc que les films minces de LSMO sont épitaxiés de façon cohérente sur LSMO et sont complètement contraints.

### III.2.2 Mesures magnétométriques

Les échantillons ont été caractérisés par magnétométrie SQUID. Un exemple (PLD 682) est présenté Figure III-11. Le moment magnétique par maille atomique mesuré à 5K est de  $3.7\mu_B$ , ce qui est la valeur attendue. Le champ coercitif du film mince de LSMO est inférieur à 10mT à basse température. Le magnétomètre SQUID utilisé ne permet pas d'obtenir une résolution supérieure. Une contribution supplémentaire (~15% du signal total) s'ajoute une contribution de plus forte coercivité puisqu'elle nécessite 0.1T pour être saturée. Cet effet est généralement attribué à une inhomogénéité présente aux interfaces des films minces de LSMO [45]. Des mesures en réflectivité de neutrons polarisés présentées dans le paragraphe suivant ont permis de le vérifier sur nos films. Enfin, la température de Curie extrapolée de la figure Figure III-11 (b) est de 320K. Cette simulation est réalisée en considérant un ferromagnétique de Weiss, pour une température T proche de T<sub>c</sub>, et pour lequel l'aimantation M s'exprime de la façon suivante :

$$M \propto (T_c - T)^{1/2} \quad III-1$$

La température de Curie obtenue pour les différents films varie entre 320K et 350K. La baisse de température de Curie dans les films minces de LSMO par rapport à celle du matériau massif peut être expliquée par la contrainte induite par le substrat.

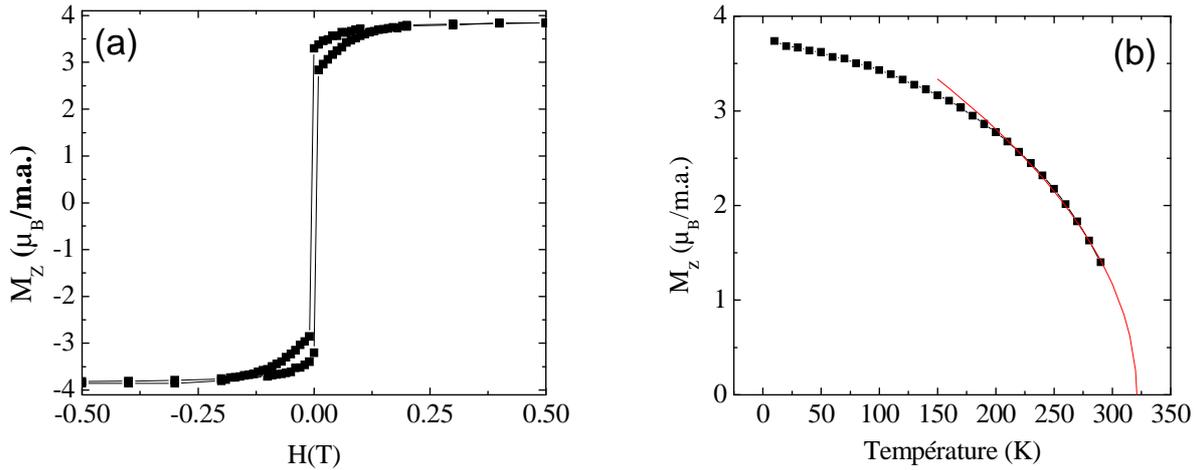


Figure III-11 : Moment magnétique par maille atomique (pseudo-cubique) ( $M_z$ ) en fonction du champ magnétique à 5K (a) et en fonction de la température sous 0.5T (b) mesuré sur un film mince de LSMO de 30.8nm d'épaisseur déposé sur un substrat de STO(001). Les mesures sont réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. (b) en rouge, extrapolation basée sur le ferromagnétisme de Weiss pour déterminer la température de Curie.

### III.2.3 Mesures en réflectivité de neutrons polarisés

Nous avons réalisé des mesures de réflectivité de neutrons sur les couches minces LSMO pour sonder l'aimantation de ces couches en fonction de la profondeur. La Figure III-12 (a) présente la réflectivité d'une couche de LSMO de 27 nm déposée sur STO(001). Ces mesures ont été réalisées à 110K après saturation de la couche de LSMO à 0.5T. Nous avons modélisé les données de deux façons différentes : un modèle avec un film de LSMO uniforme d'aimantation  $3.7\mu_B/m.a.$  (1 couche) (voir Tableau III-3) et un modèle de couche mince non uniforme (3 couches) (voir Tableau III-4). Ce modèle non uniforme consiste à considérer que trois couches sont présentes dans le LSMO. La couche en surface et la couche à l'interface avec le STO, de 2 nm d'épaisseur, possèdent des aimantations réduites à  $2\mu_B/m.a.$  La différence entre les deux simulations est faible. Il semblerait donc que ce film de LSMO soit plutôt uniforme en épaisseur et qu'il possède une aimantation élevée de  $3.7\mu_B$  à 110K. L'introduction d'un modèle avec des couches d'interfaces dont l'aimantation est réduite ne se justifie pas au vu de la faible amélioration des simulations.

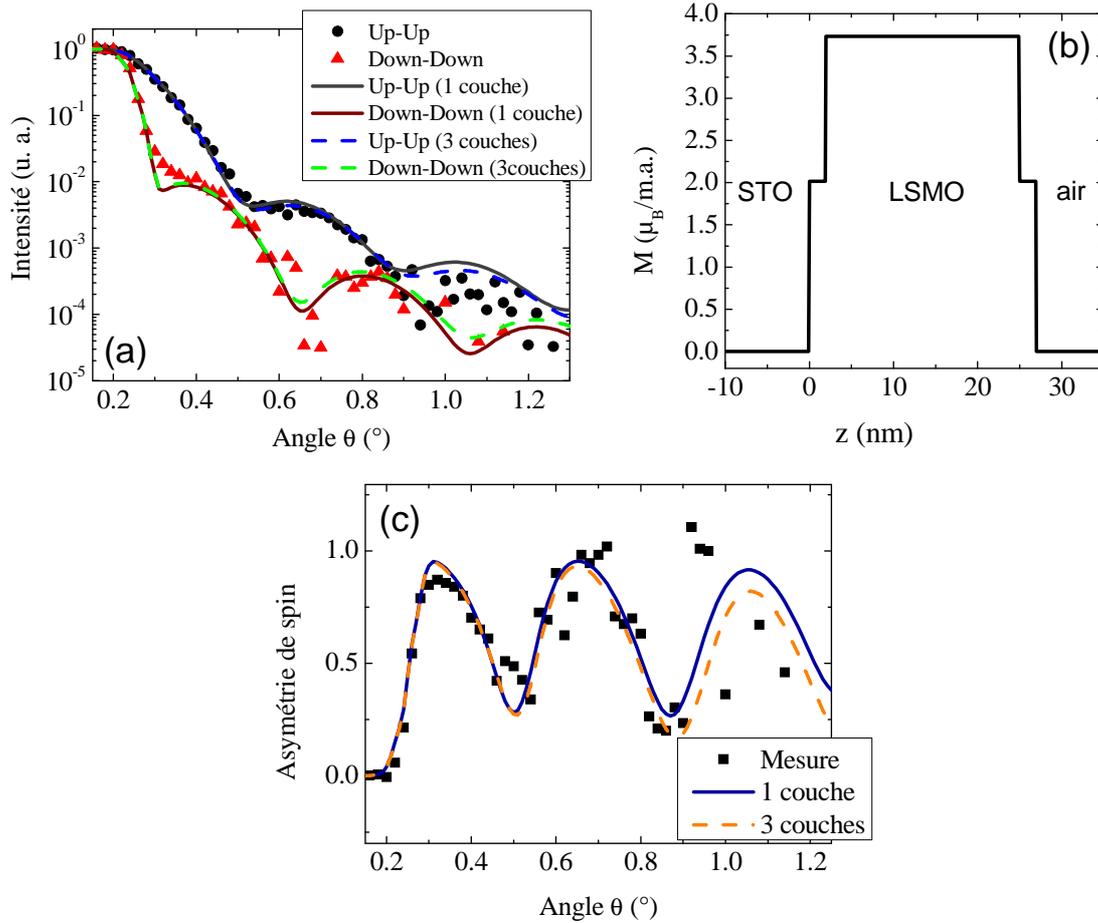


Figure III-12 : (a) Réflectivité de neutrons polarisés (points) mesurée sur un film mince de LSMO de 27nm d'épaisseur déposé par ablation laser sur un substrat de STO(001) (PLD 676). Ces mesures sont réalisées à 110K après saturation de la couche à 0.5T. Des simulations basées sur deux modèles sont présentées par des lignes : en trait plein le modèle de couche uniforme « 1 couche » et en trait continu, le modèle de couche non uniforme « 3 couches » pour lequel l'aimantation du LSMO aux interfaces est réduite. (b) Profil en épaisseur  $z$  de l'aimantation par maille atomique  $M$  utilisé pour la simulation « 3 couches ». (c) Asymétrie de spin pour les mesures (points) et les deux simulations (lignes).

Matériau	Épaisseur (nm)	Densité ( $\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ )	$b$ (fm)	$M_z$ ( $\mu_B/\text{m.a.}$ )	Rugosité (nm)
SrTiO <sub>3</sub>	Substrat	1.68	21	0	0
LaSrMnO <sub>3</sub>	27	1.72	21.5	3.7	0

Tableau III-3 : Empilement des films utilisés lors de la simulation « 1 couche » présentée en Figure III-12 (a) et leurs paramètres.  $b$  est la longueur de diffusion nucléaire.

Matériau	Épaisseur (nm)	Densité ( $\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ )	b (fm)	$M_z$ ( $\mu_B/\text{m.a.}$ )	Rugosité (nm)
SrTiO <sub>3</sub>	Substrat	1.68	21	0	0
LaSrMnO <sub>3</sub>	2	1.70	21.5	2	0
LaSrMnO <sub>3</sub>	23	1.72	21.5	3.7	0
LaSrMnO <sub>3</sub>	2	1.70	21.5	2	0

Tableau III-4 : Empilement des films utilisés lors de la simulation « 3 couches » présentée en Figure III-12 (a) et leurs paramètres.  $b$  est la longueur de diffusion nucléaire.

### III.2.4 Mesures en transport

Les films minces de LSMO ont ensuite été processés selon la méthode et avec le masque présentés dans le chapitre II. Des structures de type yokes sont gravées dans le LSMO puis des contacts de palladium sont déposés dans une structure de type quatre pointes. Le dispositif de mesure est présenté dans la partie II.4.2. La résistance des contacts de Pd est inférieure à  $1\text{k}\Omega$ . La dimension de la structure de LSMO mesurée est  $5\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ . La résistance de ces structures de LSMO est comprise entre  $1\text{k}\Omega$  et  $100\text{k}\Omega$  en fonction de la température et de la taille des yokes. Nous avons vérifié que les caractéristiques courant-tension (IV) étaient linéaires, ce qui est caractéristique du bon comportement ohmique des films de LSMO.

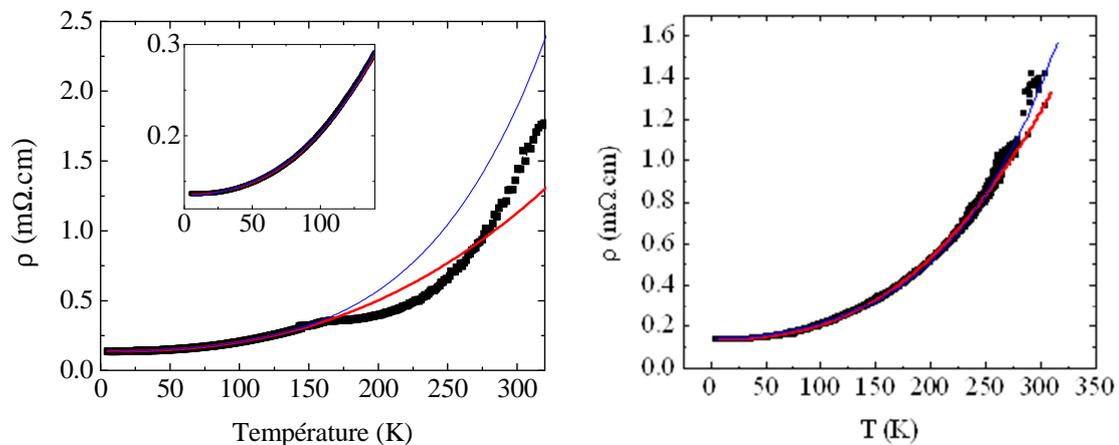


Figure III-13 : (a) Résistivité en fonction de la température d'un yoke de LSMO de 24.6nm d'épaisseur mesurée lors du refroidissement. L'encart est un zoom entre 0K et 140K. (PLD675) (b) Résistivité en fonction de la température d'une ligne de 100 $\mu\text{m}$  de large de LSMO de 34.5nm d'épaisseur mesurée lors de la montée en température. Les points noirs sont les mesures expérimentales, les lignes rouges sont les simulations utilisant le modèle de Mercone et coauteurs [28] et les lignes bleues sont les simulations basées sur le modèle de Kubo et Ohata [31].

La mesure de résistivité en fonction de la température présentée Figure III-13 (a) a été réalisée lors de la mise en place de l'échantillon dans le cryostat. La variation de température étant très rapide, le thermomètre et l'échantillon ne sont pas thermalisés. Cette différence de

température explique le creux de résistance observé autour de 220K. Ensuite, à partir de 170K, qui est la température de l'intérieur du cryostat, le refroidissement est plus lent et donc la mesure de la température est alors juste. Cet effet est évité lors d'une mesure faite lors de la montée en température, comme présenté Figure III-13 (b).

La résistivité des films de LSMO mesurée diminue d'un ordre de grandeur entre 300K et 5K pour atteindre une résistivité résiduelle de 0.1-0.3mΩ.cm à 5K. Nous avons utilisé les modèles de Mercone et coauteurs [28] (Equation III-2) et celui de Kubo et Ohata [31] (Equation III-3) pour décrire la dépendance en température de la résistivité entre 5K et 200K, c'est-à-dire pour des températures inférieure à la température de « crossover ». Les équations de la résistivité en fonction de la température T sont les suivantes, où  $\rho_0$  est la résistivité résiduelle :

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^\alpha \quad (\text{Modèle de Mercone}) \quad \text{III-2}$$

$$\rho(T) = \rho_0 + A_1T^2 + A_2T^{9/2} \quad (\text{Modèle de Kubo et Ohata}) \quad \text{III-3}$$

Les paramètres des simulations sont présentés dans le Tableau III-5 et Tableau III-6 et sont cohérents avec les résultats obtenu par Mercone et coauteurs [28] et ceux de Gaucher [44]. Il est difficile de favoriser un modèle par rapport à l'autre. Cependant les deux modèles tendent à confirmer que la conduction dans nos films de LSMO est limitée par la diffusion électron-magnon.

	$\rho_0$ (mΩ.cm)	A (mΩ.cm.K <sup>-α</sup> )	α
Yoke LSMO Epaisseur 24.6nm	0.136	8x10 <sup>-7</sup>	2.46
Ligne LSMO Epaisseur 34.5nm	0.136	6.67x10 <sup>-7</sup>	2.51

Tableau III-5 : Paramètres obtenus par simulation des courbes de résistivité en fonction de la température présentée Figure III-13, entre 5K et 140K, en utilisant l'équation III-2.

	$\rho_0$ (mΩ.cm)	A <sub>1</sub> (mΩ.cm.K <sup>-2</sup> )	A <sub>2</sub> (mΩ.cm.K <sup>-9/2</sup> )
Yoke LSMO Epaisseur 24.6nm	0.134	6.1x10 <sup>-6</sup>	8.6x10 <sup>-12</sup>
Ligne LSMO Epaisseur 34.5nm	0.14	7x10 <sup>-6</sup>	4.2x10 <sup>-12</sup>

Tableau III-6 : Paramètres obtenus par simulation des courbes de résistivité en fonction de la température présentée Figure III-13 en utilisant l'équation III-3.

### III.2.5 Etude du bruit dans des yokes de LSMO

Nous avons ensuite caractérisé le bruit dans ces films de LSMO. Une présentation détaillée de l'origine et de la mesure du bruit est donnée dans la partie II.4.2. Nous avons mesuré le bruit

dans quatre yokes microfabriqués dans un film mince de LSMO de 24.6nm (PLD675). Un schéma de l'orientation des quatre yokes par rapport aux bords des terrasses du substrat est présenté en Figure III-14. La dimension des yokes est identique à celle donné précédemment : 5 $\mu$ m de large et 400 $\mu$ m de long.

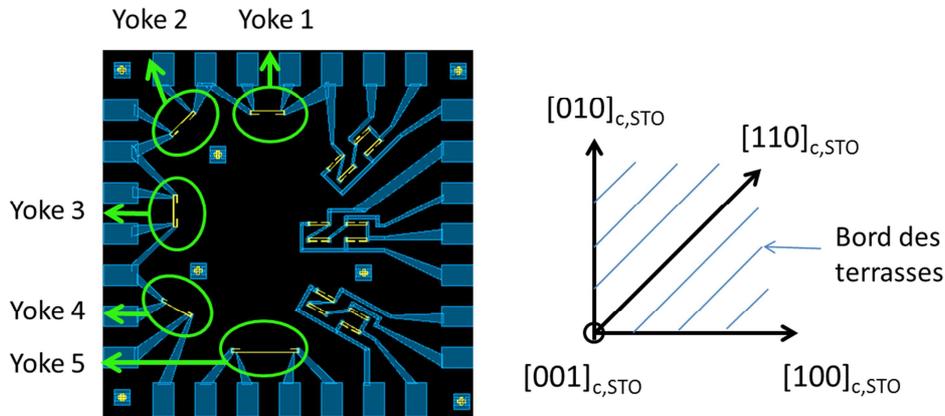


Figure III-14 : Schéma des quatre yokes mesurés et leur positionnement par rapport aux marches du substrat STO.

Nous avons tout d'abord mesuré la densité spectrale de bruit en fonction du courant  $I$  appliqué aux bornes de l'échantillon. Une mesure réalisée sur le yoke 2 à 146K est présentée dans la Figure III-15. Cependant les mesures sur les autres échantillons et à différentes température sont similaires. Le bruit thermique du yoke plus le bruit en  $1/f$  parasite de l'amplificateur est visible à 0 courant. Le bruit en  $1/f$  du LSMO apparaît lors de l'application d'un courant et augmente linéairement avec le courant au carré. Le bruit en  $1/f$  est donc bien dû à une fluctuation de résistance dans nos échantillons qui se comportent de façon ohmique.

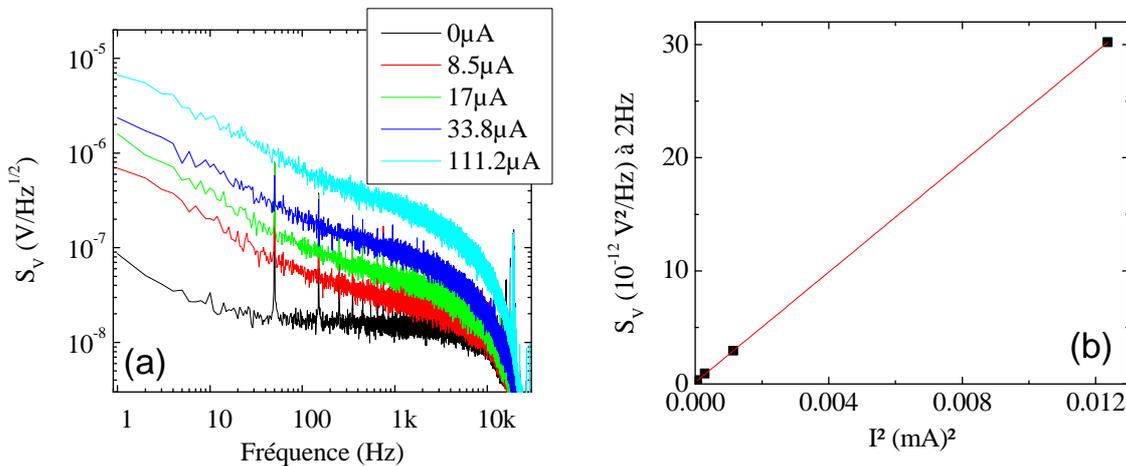


Figure III-15 : (a) Densité spectrale de bruit mesurés dans le yoke 2 à 146K en fonction du courant appliqué. (b) Le bruit en  $1/f$  mesuré est proportionnel au carré du courant appliqué

Ensuite, à partir de ces mesures, le paramètre  $\alpha$  est calculé afin de comparer le bruit en  $1/f$  de différents échantillons et dans des conditions de mesure différentes. Nous rappelons que le paramètre  $\alpha$  est extrait de la formule phénoménologique de Hooge, dans laquelle la densité

spectrale de bruit  $S_V(f)$  est normalisée par la fréquence  $f$ , le volume  $V$  de l'échantillon et la tension mesurée aux bornes de l'échantillon  $V_{DC}$ .

$$\alpha = \frac{S_V(f) \cdot f \cdot V}{V_{DC}^2} \quad III-4$$

On note que le paramètre  $\alpha$  est bien indépendant du courant appliqué.

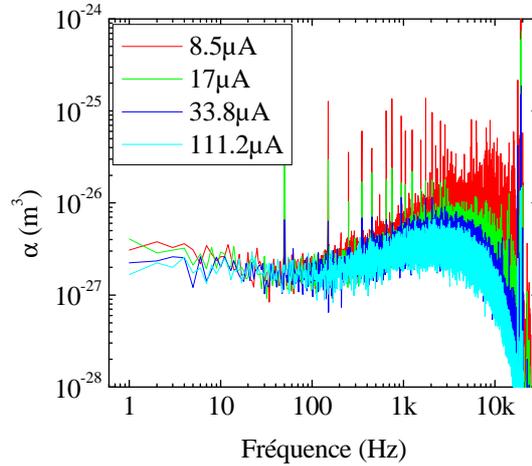


Figure III-16 : Paramètre  $\alpha$  en fonction du courant  $I$  appliqué aux bornes du yoke 2 à 146K.

Ensuite nous avons mesuré la densité spectrale de bruit en appliquant un champ magnétique de 100mT dans le plan du film : le bruit est invariant (voir Figure III-17). Il est cependant difficile de conclure sur l'origine magnétique du bruit, car Raquet et coauteurs [35] ont montré qu'il fallait appliquer un champ de l'ordre du T pour modifier le bruit. Il est seulement possible de dire que pour les champs magnétiques accessibles sur notre système de mesure, le bruit dans le LSMO n'est pas modifié.

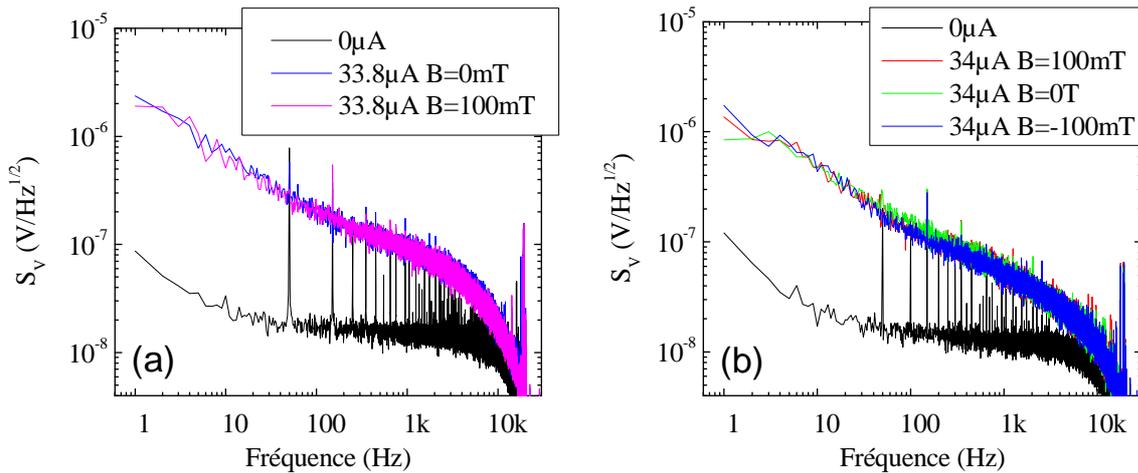


Figure III-17 : Densité spectrale de bruit mesurée en fonction du champ magnétique appliqué dans le yoke 2 à 146K (a) et à 35K (b).

Nous avons ensuite étudié l'effet des marches du substrat sur le bruit des yokes. Pour cela, nous avons mesuré le bruit dans les yokes 1, 2 et 3 qui sont positionnés parallèlement et à  $45^\circ$  des marches (Figure III-14), en fonction de la température. Les yokes 1 et 3 possèdent une orientation identique par rapport aux marches du substrat. Si les marches avaient une influence sur le bruit, il serait attendu que le bruit dans les yokes 1 et 3 soit similaire et différent du bruit dans le yoke 2. La mesure, présentée en Figure III-18, ne corrobore pas cette hypothèse. Le bruit à basse fréquence dans les yokes de LSMO de cette épaisseur ne semble pas dépendre des marches présentes sur le substrat, ce qui est encourageant pour les jonctions, et semble peu évoluer en température.

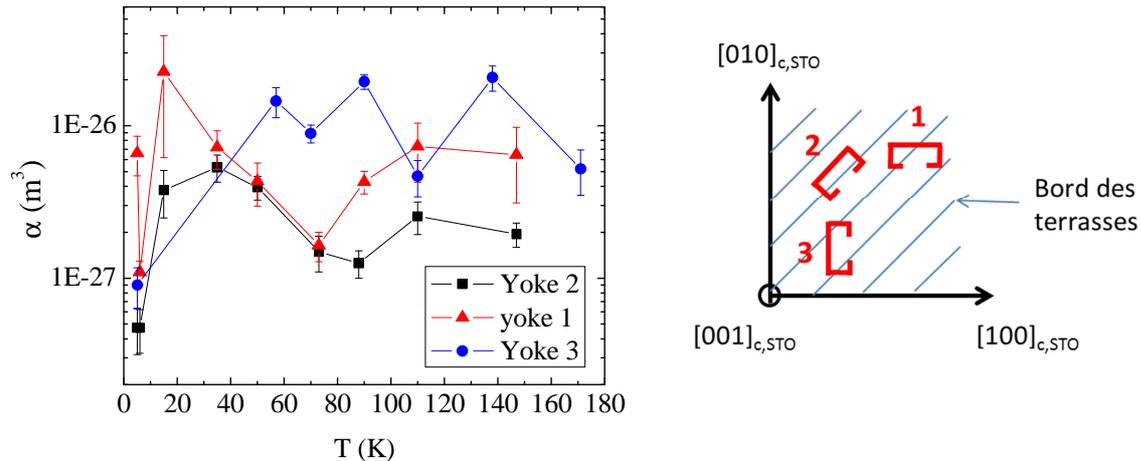


Figure III-18 : Paramètre  $\alpha$  en fonction de la température mesuré dans les yokes 1, 2 et 3. Le paramètre  $\alpha$  donné ici est moyenné entre 1Hz et 10Hz. L'erreur est donnée par l'écart type sur cette statistique. A droite, schéma de la position des yokes par rapport aux marches du substrat STO.

Cependant un point à rajouter est le bruit n'est pas uniquement d'origine  $1/f$ , mais comprend une composante RTN. La présence de ce RTN est visible lors de l'étude en température est prépondérante sur le yoke 3, dont un exemple de la fluctuation de tension et la variation du paramètre  $\alpha$  en fonction de la température sont présentés en Figure III-19. Les pics lorentziens du RTN rendent le paramètre  $\alpha$  non constant en fréquence. La fréquence du RTN évolue en température et cette composante RTN rend difficile l'analyse de la variation du bruit en température. La présence de bruit RTN est inhabituelle dans les films de LSMO puisqu'elle n'a été reportée que dans des nanofils [44] ou dans des films possédant des joints de grain [38]. Au contraire, un bruit RTN important est observé dans des films de  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  et est généralement associé à une ségrégation de phase présente dans le matériau [46, 47], ce qui n'est pas le cas du LSMO.

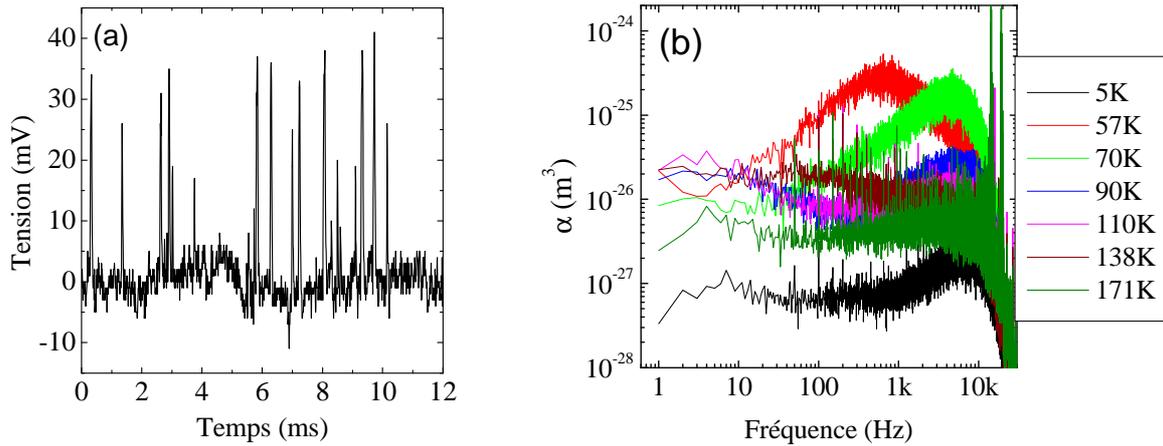


Figure III-19 : (a) Fluctuations de tension mesurées dans le yoke 3 à 70K et à  $66.4\mu A$ . (b) Paramètre  $\alpha$  mesuré dans le yoke 3 en fonction de la température.

Pour finir, nous comparons nos mesures de bruit à l'état de l'art du bruit mesurés dans des films de LSMO en Figure III-20. Une impressionnante variation, sur 10 ordres de grandeur, du bruit mesuré dans des films mince de LMSO est observée. La diversité de la qualité des films est peut-être à l'origine de cette statistique. De plus, la divergence des mesures pourrait aussi justifier la difficulté d'obtenir un consensus sur l'origine du bruit dans le LSMO. Enfin, nos mesures sont dans la moyenne du bruit mesuré dans des films minces de LSMO.

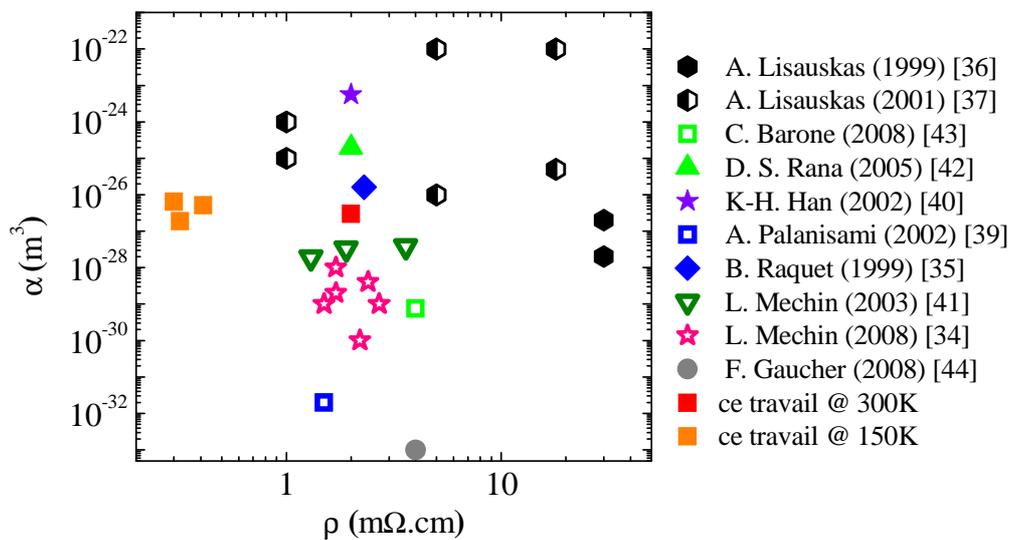


Figure III-20 : Comparaison du bruit mesuré à 300K sur des films minces de LSMO publiés dans la littérature. Adapté de [44].

### III.2.6 Conclusion

Nous avons donc étudié les propriétés cristallines, magnétiques, de transport et de bruit dans des films minces de LSMO déposés par ablation laser. Les films sont métalliques et ferromagnétiques et présentent des propriétés similaires à celles des meilleurs films présentés dans la littérature. Nous pouvons donc augmenter la complexité des dépôts et notamment commencer à travailler sur l'obtention d'une couche de référence, et sur les jonctions elles-mêmes.

## **III.3 Etude de couches de référence possibles pour les jonctions**

Un des points important durant cette thèse a été de choisir une couche de référence pour les jonctions, afin d'obtenir un état antiparallèle stable, indispensable au fonctionnement des jonctions. Après une étude bibliographique des différentes possibilités, nous présenterons les essais réalisés. Finalement ayant choisi de travailler avec du LSMO dopé Ru (LSMRO), nous présenterons les propriétés de films minces déposés par ablation laser et les comparerons à celles des films minces de LSMO.

### III.3.1 Etude bibliographique

Différentes solutions ont été utilisées dans la littérature pour obtenir une couche de référence à base de LSMO dans les jonctions tunnels magnétiques. Nous allons réaliser un résumé non exhaustif dans le paragraphe suivant.

- Tout d'abord, le durcissement peut être obtenu à l'aide du contrôle du rapport d'aspect de la couche de référence lors de la micro-fabrication et donc en utilisant l'anisotropie de forme [15, 48, 49]. Cependant, cet effet est généralement faible. L'utilisation de couches d'épaisseurs différentes pour la couche de référence et la couche douce est généralement associée à ce durcissement géométrique [48, 49].

- Une autre voie explorée est celle du couplage direct avec un matériau antiferromagnétique, technique largement utilisée dans le cas des éléments à magnétorésistance géante ou tunnel métalliques. Un décalage en champ magnétique, ou « exchange bias » apparaît sur le cycle d'hystérésis de la couche couplée ainsi qu'une élévation de la coercivité. Le retournement de l'aimantation des deux films n'a pas lieu aux mêmes champs magnétiques, créant ainsi un état antiparallèle entre les aimantations des deux films. Il est difficile d'utiliser des métaux antiferromagnétiques, comme l'IrMn par exemple, avec les oxydes en raison de l'oxydation qui aurait lieu à l'interface et qui dégraderait très fortement les propriétés du métal. Des matériaux oxydes et antiferromagnétiques sont donc de meilleurs candidats. L'oxyde de Co, CoO, [50] a d'abord été utilisé. Cependant le couplage d'échange semble amoindri (Figure III-21) et pourrait être expliqué par une croissance difficile du CoO, qui n'est pas une structure pérovskite, sur LSMO.

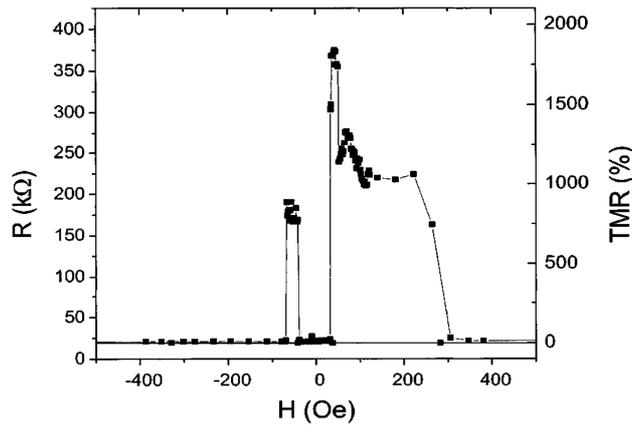


Figure III-21 : Magnétorésistance mesurée sur une jonction Al/CoO /LSMO/STO/LSMO déposée sur STO(100), de  $5.6 \times 5.6 \mu\text{m}^2$  à 4.2 K [50].

Muduli et coauteurs [51] ont proposé d'utiliser le LSMO dopé à 0.55,  $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ , puisque avec ce dopage, le LSMO est antiferromagnétique (AF) [52]. Ils ont testé ce couplage dans une jonction LSMO(AF)/LSMO(F)/STO/Co et mesurent un champ d'échange de 6.8mT à 10K, une faible augmentation du champ coercitif et une température de blocage de 50K. Un des avantages de ce matériau est qu'il est très proche cristallographiquement du LSMO(F). Cependant la température de blocage n'est pas compatible avec une utilisation des jonctions à 77K. Ainsi, de nombreux oxydes antiferromagnétiques sont proposés pour créer un système de couplage d'échange, comme le  $\text{LaNiO}_3$  par exemple [53], mais ne peuvent être utilisés car ils possèdent généralement une température de Néel ou de blocage trop faible.

- Dans le même esprit, Jo et coauteurs, réalisent une jonction à base de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  uniquement. Le dopage du matériau de la barrière induit un caractère antiferromagnétique et isolant alors que le  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  des électrodes est ferromagnétique et conducteur [54]. Les propriétés obtenues sont meilleures que dans le cas d'une barrière standard d'oxyde isolant. La même idée a été proposée par des théoriciens dans une jonction  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  /  $\text{LaMnO}_3$  /  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [55]. Nous n'avons pas retenu cette idée au vu de la difficulté de déposer un film de  $\text{LaMnO}_3$  antiferromagnétique.

- L'utilisation du couplage antiferromagnétique [56] qui apparait à l'interface du LSMO et de l'oxyde ferromagnétique  $\text{SrRuO}_3$  est une autre option de couche de référence. Puisque le  $\text{SrRuO}_3$ , possède un champ coercitif beaucoup plus élevé que celui du LSMO, une analogie avec les systèmes ferromagnétique/antiferromagnétique peut être réalisée, en assimilant le  $\text{SrRuO}_3$  au film antiferromagnétique. Un décalage d'échange positif d'environ 5-10mT à basse température et jusqu'à environ 150K, ainsi qu'une élévation de la coercivité sont observés lors du renversement de l'aimantation du film de LSMO dans des bicouches et des super-réseaux LSMO/ $\text{SrRuO}_3$ , après saturation de l'aimantation du film de  $\text{SrRuO}_3$ . Nous ne détaillerons pas ici cet effet puisqu'il fait l'objet du chapitre IV.

- La dernière possibilité est d'utiliser un film de LSMO dopé avec du ruthénium (Ru) pour augmenter son champ coercitif, comme proposé par Raveau et coauteurs. En effet, ils ont étudié différents dopages en substitution du Mn dans les manganites à valence mixte et ont montrés qu'un fort dopage en Ru dans  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  modifie l'ordre magnétique grâce aux propriétés de la liaison Mn-O-Ru [57]. Ensuite des études de l'effet du dopage en Ru du LSMO, ont été réalisées [32, 58-62]. Les atomes de Ru se substituent aux atomes de Mn ce qui induit la formule chimique suivante  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)^{3+}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)^{4+}\text{O}_3^{2-}$  pour un dopage y inférieur à 0.5. Le dopage en Ru du LSMO dégrade la métalllicité et le ferromagnétisme du LSMO (baisse du moment magnétique et de la température de Curie) tout en augmentant son champ coercitif. Ces effets sont généralement expliqués par le transfert de charge et le couplage antiferromagnétique dans la liaison Ru-O-Mn, c'est-à-dire entre les ions  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$ , pour un dopage inférieur à 0.5. Pour résumé, dans la liaison Mn-O-Ru, le couplage de super-échange antiferromagnétique domine le double échange ferromagnétique, ce qui induit que le moment est réduit mais le champ coercitif est augmenté, la température de Curie est légèrement diminuée et le transport est dégradé. En Figure III-22 est présenté la première mesure d'une jonction utilisant une couche de référence de LSMO dopé Ru [63]. Les champs coercitifs des deux couches de référence et douce sont correctement différenciés permettant la présence d'un état antiparallèle.

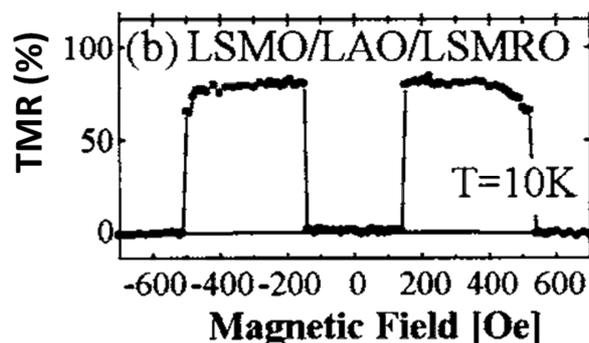


Figure III-22 : Magnétorésistance mesuré dans une jonction de LSMO dopé Ru (LSMRO) /LAO/LSMO déposée sur STO(001) de  $3 \times 20 \mu\text{m}^2$  à 10K [63].

### III.3.2 Les essais réalisés

En vue de réaliser des jonctions tunnels à base de LSMO, nous avons réalisé plusieurs essais de couches de référence, en s'appuyant sur l'étude bibliographique présentée dans le paragraphe précédent. Les différents films et bicouches ont été déposés par ablation laser. Tous les films ont été déposés avec les paramètres de dépôts du LSMO présentés en partie II.1. Nous n'avons pas réalisé d'optimisation de la croissance pour les différents matériaux. Des mesures magnétométriques de ces différentes couches de référence ont ensuite été réalisées et sont présentées dans cette partie. Enfin, une étude plus approfondie des propriétés magnétique et de transport de films mince de LSMO dopé Ru est réalisé et les résultats sont comparés aux propriétés de films de LSMO.

### III.3.2.1 Bicouches LSMO (antiferromagnétique) / LSMO (ferromagnétique)

Pour commencer, nous avons déposé des bicouches  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (F) /  $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  (AF) sur des substrats de STO(001). Théoriquement, le  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  est ferromagnétique, le  $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  est antiferromagnétique et possède une température de Néel d'environ 250K et ces deux matériaux sont métalliques [52]. Le cycle d'hystérésis de cette bicouche après un refroidissement sous champ devrait donc être le cycle d'hystérésis du film mince du  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  décalé vers les champs magnétiques positifs et dont le champ coercitif est augmenté [64]. Le cycle d'hystérésis mesuré sur notre bicouche après un refroidissement sous 5T est présenté Figure III-23. Nous n'observons pas le comportement attendu. Le cycle correspondrait plutôt au renversement d'une bicouche composée de deux matériaux ferromagnétiques ayant des champs coercitifs différents ou bien une anisotropie différente. Cette explication du cycle montrerait que le  $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  n'est pas antiferromagnétique dans notre bicouche, mais plutôt ferromagnétique, et que la direction  $[110]_{c,\text{STO}}$  est un axe difficile pour ce film. Une explication possible de cette anomalie est que la stœchiométrie du film n'est pas être celle attendue à cause de conditions non optimales de croissance ou bien d'un défaut de la stœchiométrie de la cible.

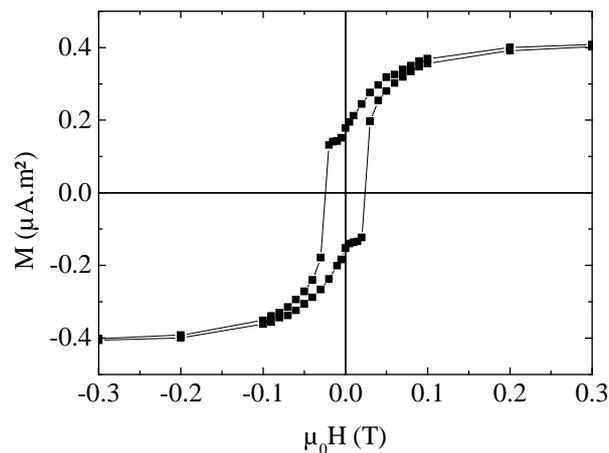


Figure III-23 : Cycle d'hystérésis d'une bicouche  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (F) (10nm)/ $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ (AF) (20nm) déposée sur STO(001) préparé (PLD 1477). Le champ est appliqué dans la direction  $[110]_{c,\text{STO}}$  et est réalisée à 10K après un refroidissement sous 5T.

### III.3.2.2 Bicouches $\text{LaFeO}_3$ / LSMO

Nous avons ensuite essayé d'utiliser le couplage entre le LSMO et le  $\text{LaFeO}_3$  pour augmenter le champ coercitif du LSMO et obtenir un champ d'échange afin de créer une couche de référence. En effet, le  $\text{LaFeO}_3$ , est un oxyde antiferromagnétique de la famille des orthoferrites dont la température de Néel est de 740K. Le cycle d'hystérésis d'une bicouche  $\text{LaFeO}_3$ /LSMO déposée sur STO(001) par ablation laser est présentée Figure III-24. Les épaisseurs respectives des deux films sont 25nm et 10nm. Un recuit et un refroidissement à partir de 400K sous 7T sont réalisés avant la mesure.

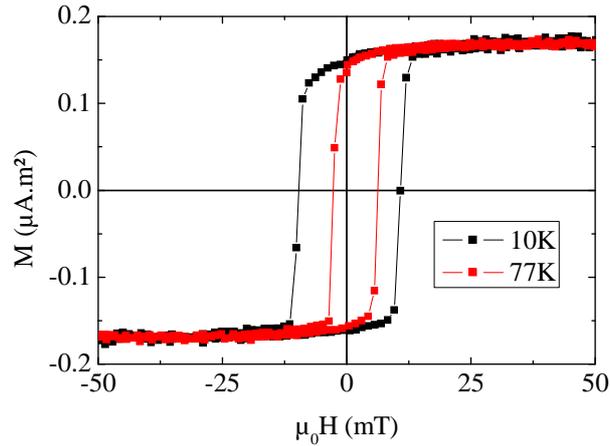


Figure III-24 : Cycles d'hystérésis d'une bicouche  $\text{LaFeO}_3(25\text{nm})/\text{LSMO}(10\text{nm})$  déposée sur  $\text{STO}(001)$  préparée par ablation laser (PLD939) mesurée à 10K et à 77K après un recuit à 400K sous 7T et un refroidissement sous 7T. Le champ est appliqué dans la direction  $[100]_{c,\text{STO}}$ .

Tout d'abord, le champ coercitif du LSMO couplé au  $\text{LaFeO}_3$ , de 10mT à 10K, est faiblement augmenté par rapport à un film mince seul de LSMO. De plus un champ de décalage de 1mT est mesuré et semble être indépendant de la température. Afin d'augmenter le champ d'échange, un refroidissement sous champ à partir d'une température supérieure à la température de Néel du  $\text{LaFeO}_3$ , de 740K, est nécessaire, et ceci pour aligner les moments magnétique de l'antiferromagnétique à ceux du ferromagnétique [64]. Cependant, réaliser un recuit sous champ à ces températures serait probablement néfaste pour le LSMO et les jonctions. Deux autres points sont en défaveur de l'utilisation de cette bicouche. Le premier point est que le  $\text{LaFeO}_3$  étant isolant, l'électrode de référence peut difficilement constituer l'électrode supérieure de la jonction au risque de rendre impossible la prise de contact métallique sur l'électrode supérieure. Le deuxième point est que la structure cristalline du  $\text{LaFeO}_3$  est une orthoferrite et non pas une pérovskite. Ainsi, si le  $\text{LaFeO}_3$  est déposé en premier sur STO, c'est-à-dire que l'électrode de référence est l'électrode inférieure, alors le reste de la jonction risque de croître difficilement sur une structure non pérovskite.

### III.3.2.3 Bicouches $\text{SrRuO}_3/\text{LSMO}$

Des bicouches  $\text{LSMO}/\text{SrRuO}_3$  ont été déposées sur des substrats de  $\text{STO}(001)$  afin d'étudier le couplage antiferromagnétique à l'interface de ces deux matériaux ferromagnétiques. Un cycle d'hystérésis de l'aimantation du LSMO mesuré à basse température après un refroidissement sous champ est présenté Figure III-25. L'aimantation du  $\text{SrRuO}_3$  durant ce cycle reste saturée à champ positif. Contrairement à ce qui était attendu, un très faible champ d'échange de 0.5mT vers les champs positifs est observé. De plus le cycle d'hystérésis présente une asymétrie en aimantation inhabituelle. En effet, le cycle semble être séparé en deux parties : une partie linéaire entre 40mT et 0mT et une partie hystérétique autour de 0T. L'étude approfondie de ce cycle d'hystérésis très inhabituel a été réalisée et sera présentée dans le chapitre suivant.

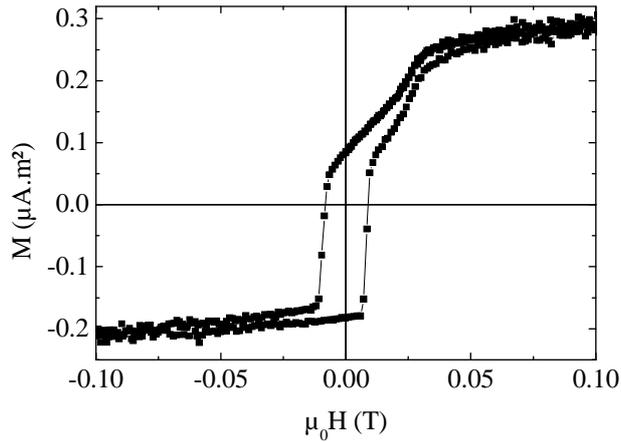


Figure III-25 : Cycle d'hystérésis mesuré à 10K d'une bicouche LSMO(17.8nm)/SRO(22.6nm) déposée sur STO(001) préparé (PLD964). La mesure est réalisée après un refroidissement sous 3T. Le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . Ce cycle correspond au renversement de l'aimantation du film de LSMO, l'aimantation du SRO restant bloqué à fort champ grâce à la saturation à 5T et au fort champ coercitif du SRO.

### III.3.2.4 Films minces de LSMO dopé Ru

Une étude plus exhaustive des propriétés cristallines, magnétiques et de transport de films mince de LSMO dopé Ru a ensuite été réalisée. La composition des films minces de LSMO dopé Ru déposés par ablation laser est :  $(La_{0.67}Sr_{0.33})(Mn_{0.93}Ru_{0.07})O_3$ . Le dopage en Ru de 7% a été mesuré par spectromètre de rayons X dispersif sur un microscope électronique à balayage HITACHI 3600N à l'IEF. La vitesse de dépôt du LSMO dopé Ru est similaire à celle du LSMO dans des conditions de dépôts identiques.

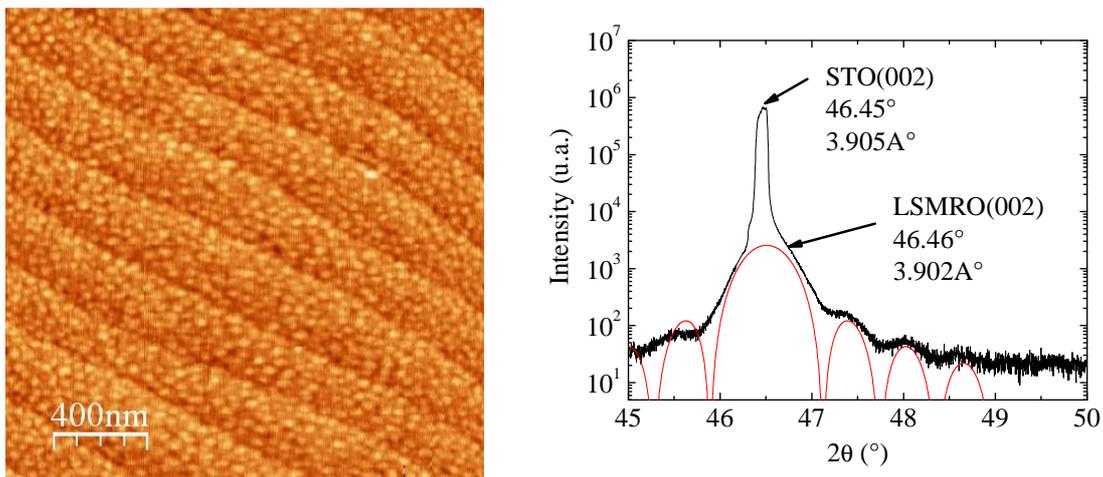


Figure III-26 : Image AFM et spectre de RX  $\theta$ - $2\theta$  d'un film mince de LSMO dopé Ru déposé sur STO (001) de 15.6nm d'épaisseur (PLD955).

Tout d'abord, les propriétés cristallines semblent conservées malgré une modification du paramètre de maille (Figure III-26). Le paramètre de maille est augmenté puisque le rayon

ionique de l'ion  $\text{Ru}^{4+}$  (0.062nm) est plus grand que celui du  $\text{Mn}^{4+}$  (0.053nm). Les marches du substrat sont reproduites sur la surface du LSMO dopé Ru. La rugosité de la surface est de 0.2nm et est donc un peu plus élevée que dans le cas d'un film mince de LSMO. La hauteur des marches est de 0.4nm. Des oscillations de taille finie sont aussi observées sur les spectres de diffraction de RX.

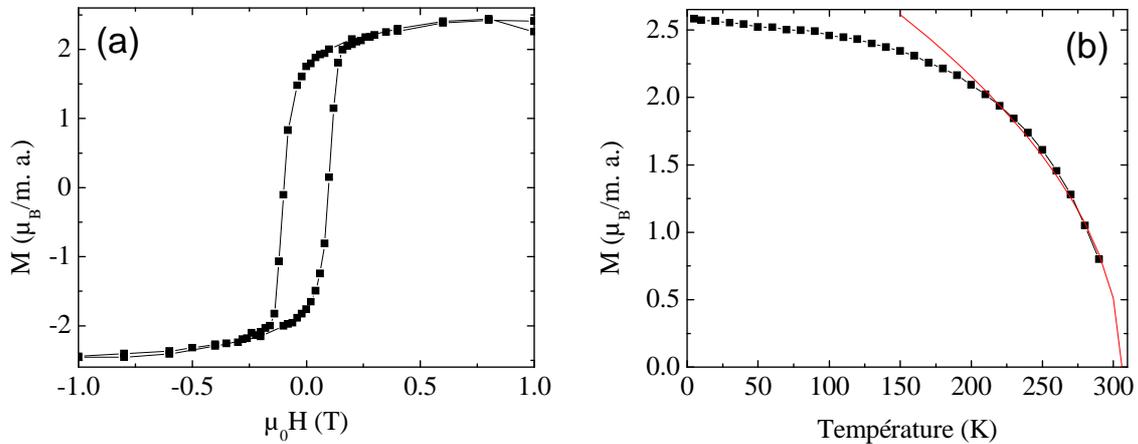


Figure III-27 : Cycle d'hystérésis à 5K (a) et aimantation en fonction de la température sous 0.5T (b) d'un film mince de LSMO dopé Ru de 44.5nm déposé sur  $\text{STO}(001)$  (PLD658). La température de Curie extrapolée est de 306K. Le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,\text{STO}}$ .

Les mesures magnétométriques, présentées Figure III-27, montrent que le champ coercitif du film de LSMO dopé Ru, de 0.1T à 5K, est augmenté de plus d'un ordre de grandeur par rapport au champ coercitif d'un film de LSMO. Cependant, en même temps, le moment magnétique du LSMO dopé Ru est réduit de 30% : de 3.7 à  $2.6\mu\text{B}/\text{m.a.}$ . La température de Curie est aussi légèrement diminuée de 320K à 306K.

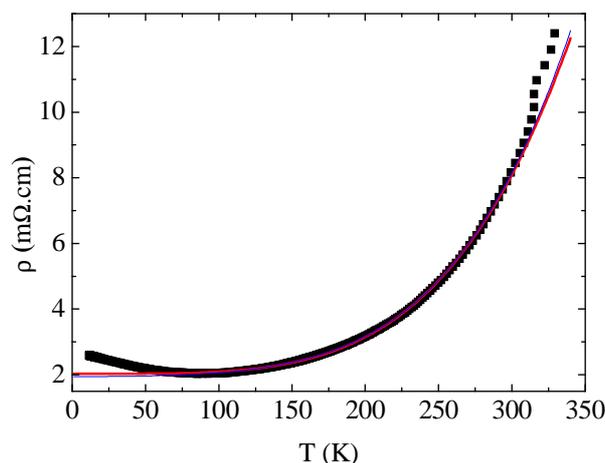


Figure III-28 : Résistivité en fonction de la température pour un yoke de LSMO dopé Ru d'épaisseur 44.5nm (PLD658). La mesure est réalisée lors de la montée en température. Les points noirs sont les mesures expérimentales, la ligne rouge, la simulation.

	$\rho_0$ (m $\Omega$ .cm)	A (m $\Omega$ .cm.K $^{-\alpha}$ )	$\alpha$
Yoke LSMO dopé Ru Epaisseur 44.4nm	2.03	$2.84.10^{-10}$	4.17

Tableau III-7 : Paramètres de simulation des courbes de résistivité en fonction de la température présentée Figure III-13, entre 5K et 140K, et en utilisant l'équation III-2.

	$\rho_0$ (m $\Omega$ .cm)	$A_1$ (m $\Omega$ .cm.K $^{-2}$ )	$A_2$ (m $\Omega$ .cm.K $^{-9/2}$ )
Yoke LSMO dopé Ru Epaisseur 44.4nm	1.94	$8.67 \times 10^{-6}$	$3.87 \times 10^{-11}$

Tableau III-8 : Paramètres de simulation des courbes de résistivité en fonction de la température présentée Figure III-13, et en utilisant l'équation III-3.

Les films ont été processés et des mesures de transport ont été réalisées dans des yokes de LSMO dopé Ru. La résistivité des films de LSMO dopé Ru, présentée Figure III-28, est plus grande d'un ordre de grandeur que celle des films minces de LSMO. Les simulations de la résistivité en fonction de la température basées sur les modèles de Mercone et coauteurs et de Kubo et Ohata sont en accord avec le comportement mesuré entre 90K et 300K. L'exposant  $\alpha$  du modèle de Mercone et le coefficient  $A_2$  du modèle de Kubo et Ohata sont beaucoup plus grands que dans le cas des films de LSMO ce qui implique une diffusion par les magnons accrue. De plus, une augmentation de la résistivité en dessous de 90K est aussi observée. Cette transition métal-isolant est généralement attribuée à un transport supplémentaire par les polarons ou à une localisation des porteurs de charges sur les défauts [61]. Ainsi le dopage en Ru dégrade les propriétés de transport des films minces de LSMO même si les propriétés cristallines des films semblent être conservées.

		Yoke 1 de 400 $\mu$ m de long	Yoke 5 de 800 $\mu$ m de long
5K	$\rho$ (m $\Omega$ .cm)	2.6	2.57
	$\alpha$ (m $^3$ )	$1.68 \times 10^{-25}$	$4.79 \times 10^{-27}$
	$\Delta\alpha$ (m $^3$ )	$4.73 \times 10^{-26}$	$2.99 \times 10^{-27}$
110K	$\rho$ (m $\Omega$ .cm)	2.11	2.09
	$\alpha$ (m $^3$ )	$6.01 \times 10^{-26}$	$8.22 \times 10^{-27}$
	$\Delta\alpha$ (m $^3$ )	$1.2 \times 10^{-26}$	$1.22 \times 10^{-27}$

Tableau III-9 : Récapitulatif des mesures de bruit faites dans deux yokes de LSMO dopé Ru de 44.4nm d'épaisseur à 5K et 110K.

Nous avons ensuite mesuré le bruit dans les yokes de LSMO dopés Ru (Tableau III-9). Les résultats sont comparés avec les mesures précédentes faites dans des yokes de LSMO dans la Figure III-29. Le bruit mesuré est un peu plus important que dans les yokes de LSMO.

L'origine de la dégradation de la conductivité explique aussi probablement l'augmentation de bruit dans le LSMO dopé Ru.

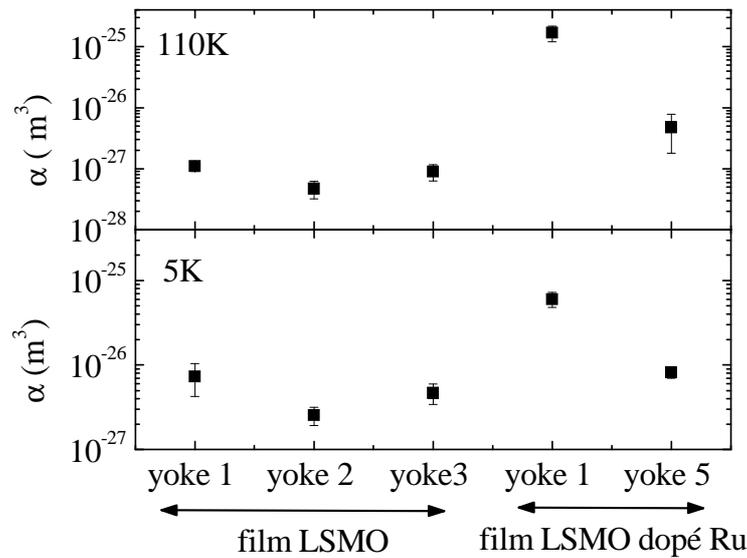


Figure III-29 : Comparaison du paramètre  $\alpha$  mesuré dans des yokes de LSMO de 24.4nm d'épaisseur et dans des yokes de LSMO dopé Ru de 44.4nm d'épaisseur à 110K et à 6K. Le paramètre  $\alpha$  est normalisé par rapport à la taille des yokes.

Le dopage en Ru du LSMO augmente donc le champ coercitif du LSMO tout en détériorant le magnétisme et le transport du film, ce qui est cohérent avec les résultats publiés dans la littérature.

### III.3.2.5 Bicouches LSMO dopé Ru / LSMO

Des bicouches LSMO/LSMO dopé Ru ont ensuite été déposées. L'épaisseur du film de LSMO est de 10nm et celle du film de LSMO dopé Ru est de 20nm. Des mesures magnétométriques sont présentées Figure III-30. Tout d'abord, le renversement de l'aimantation de la bicouche est uniforme, l'aimantation des deux films n'est pas séparée, ce qui est probablement dû à un couplage direct entre les deux couches. La coercivité de la bicouche est de 0.05T, ce qui est deux fois plus faible qu'une couche seule de LSMO dopé Ru, mais reste plus de cinq fois plus élevé que le champ coercitif d'un film mince de LSMO. Cette bicouche peut donc remplir le rôle de couche de référence dans une jonction. La température de Curie du film de LSMO et celle du film de LSMO dopé Ru ne sont pas différenciables. Ceci semble indiquer que les deux températures sont identiques et à égale à 350K, ce qui est très proche de la température de Curie du LSMO massif. Enfin, le cycle d'hystérésis mesuré dans la direction  $[1-10]_{c,STO}$  est similaire à celui mesuré dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . Le LSMO dopé Ru semble donc conserver une anisotropie biaxiale. Ainsi, le couplage direct entre les deux films de LSMO et LSMO dopé Ru permet de conserver un renversement uniforme de la bicouche, une forte coercivité et une température de Curie importante de la bicouche, ce qui permettra son utilisation en couche de référence.

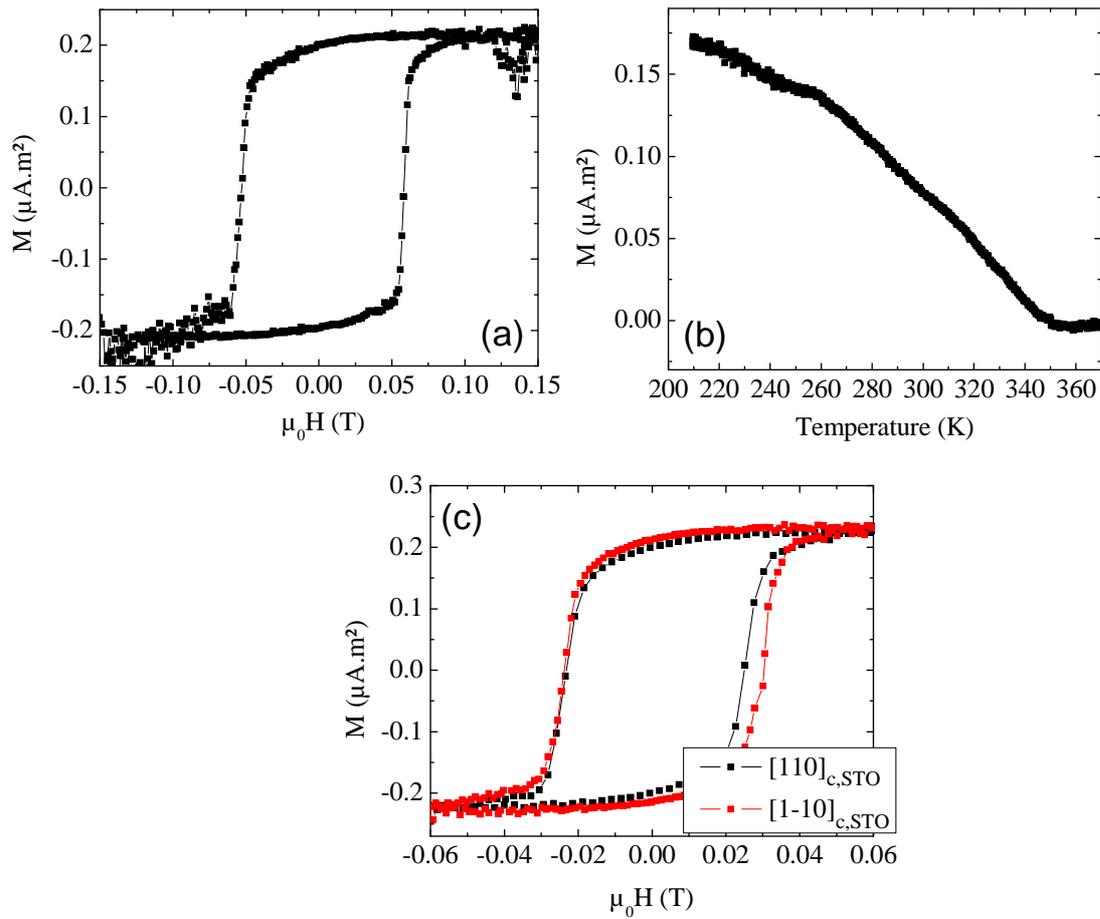


Figure III-30 : Cycle d'hystérésis à 10K (a) et aimantation en fonction de la température sous 40mT (b) d'une bicouche LSMRO(~20nm)/LSMO(~10nm) déposée sur STO(001) préparé (PLD967). Le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . (c) cycles d'hystérésis de la bicouche à 77K mesuré en appliquant le champ dans la direction  $[110]_{c,STO}$  et  $[1-10]_{c,STO}$ .

### III.3.3 Conclusion

Il apparait finalement que les meilleurs candidats pour la couche de référence dans nos jonctions sont le LSMO dopé Ru ou les bicouches LSMO/LSMO dopé Ru. En effet, le LSMO dopé Ru possèdent des propriétés magnétique, de transport et cristalline un peu dégradées mais identiques à celle du LSMO, ce qui favorisent la croissance et la prise de contacts métalliques de la future jonction. Le point important est que le LSMO dopé Ru possède un champ coercitif d'un ordre de grandeur plus élevé que celui du LSMO et ceci à 77K. De plus, le couplage direct entre un film de LSMO et un film de LSMO dopé Ru, permet à une bicouche de conserver des propriétés similaires à celles d'un film mince de LSMO dopé Ru, tout en ayant une couche de LSMO à l'interface avec la barrière tunnel. En effet, nous verrons dans le chapitre V que conserver une interface LSMO/STO au niveau de la barrière tunnel est primordial pour la qualité et les propriétés de la jonction tunnel.

## Références

- [1] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, J. D. Jorgensen, and D. N. Argyriou, “Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite  $A_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.25, 0.30$ ),” *Physical Review B*, vol. 56, pp. 8265–8276, Oct 1997.
- [2] A. Vailionis, H. Boschker, W. Siemons, E. P. Houwman, D. H. A. Blank, G. Rijnders, and G. Koster, “Misfit strain accommodation in epitaxial  $\text{ABO}_3$  perovskites: Lattice rotations and lattice modulations,” *Physical Review B*, vol. 83, p. 064101, Feb 2011.
- [3] M. Konoto, T. Kohashi, K. Koike, T. Arima, Y. Kaneko, Y. Tomioka, and Y. Tokura, “Magnetic domain structure of a  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (001) surface observed by a spin-polarized scanning electron microscope,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 13, pp. 2361–2363, 2004.
- [4] K. Steenbeck and R. Hiergeist, “Magnetic anisotropy of ferromagnetic  $\text{La}_{0.7}(\text{Sr,Ca})_{0.3}\text{MnO}_3$  epitaxial films,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 12, pp. 1778–1780, 1999.
- [5] J. Dho, Y. N. Kim, Y. S. Hwang, J. C. Kim, and N. H. Hur, “Strain-induced magnetic stripe domains in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 9, pp. 1434–1436, 2003.
- [6] P. Lecoeur, P. L. Trouilloud, G. Xiao, A. Gupta, G. Q. Gong, and X. W. Li, “Magnetic domain structures of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films with different morphologies,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 8, pp. 3934–3939, 1997.
- [7] M. Mathews, F. M. Postma, J. C. Lodder, R. Jansen, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, “Step-induced uniaxial magnetic anisotropy of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.63}\text{MnO}_3$  thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 24, p. 242507, 2005.
- [8] P. Perna, C. Rodrigo, E. Jiménez, F. J. Teran, N. Mikuszeit, L. Méchin, J. Camarero, and R. Miranda, “Tailoring magnetic anisotropy in epitaxial half metallic  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 1, p. 013919, 2011.
- [9] J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, and C. B. Eom, “Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 20, pp. 3017–3019, 1999.
- [10] J.-L. Maurice, F. Pailloux, A. Barthélémy, A. Rocher, O. Durand, R. Lyonnet, and J.-P. Contour, “Strain and magnetism in  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$  very thin films epitaxially grown on  $\text{SrTiO}_3$ ,” *Applied Surface Science*, vol. 188, no. 1-2, pp. 176 – 181, 2002.
- [11] J. Dho, N. H. Hur, I. S. Kim, and Y. K. Park, “Oxygen pressure and thickness dependent lattice strain in  $[\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3]$  films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 12, pp. 7670–7674, 2003.
- [12] M. Sirena, N. Haberkorn, M. Granada, L. Steren, and J. Guimpel, “Oxygen and disorder effect in the magnetic properties of manganite films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272 -276, Part 2, no. 0, pp. 1171 – 1173, 2004.
- [13] Y. Du, B. Wang, T. Li, D. Yu, and H. Yan, “Effects of annealing procedures on the structural and magnetic properties of epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 297, no. 2, pp. 88 – 92, 2006.

- [14] Z.-H. Wang, G. Cristiani, and H.-U. Habermeier, “Uniaxial magnetic anisotropy and magnetic switching in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films grown on vicinal  $\text{SrTiO}_3(100)$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 21, pp. 3731–3733, 2003.
- [15] M. Mathews, R. Jansen, G. Rijnders, J. C. Lodder, and D. H. A. Blank, “Magnetic oxide nanowires with strain-controlled uniaxial magnetic anisotropy direction,” *Physical Review B*, vol. 80, p. 064408, Aug 2009.
- [16] M. Kubota, T. Taniuchi, R. Yasuhara, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, H. Okazaki, T. Wakita, T. Yokoya, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, “Magnetic domain structure of a technically patterned ferromagnetic  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin film,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 18, p. 182503, 2007.
- [17] P. Perna, L. M’echin, M. Saïb, J. Camarero, and S. Flament, “Imaging the magnetization reversal of step-induced uniaxial magnetic anisotropy in vicinal epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films,” *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 10, p. 103033, 2010.
- [18] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, T. Siegrist, R. B. van Dover, A. Asamitsu, and Y. Tokura, “Magnetic anisotropy of doped manganite thin films and crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 11, pp. 7064–7066, 1998.
- [19] H. Boschker, J. Kautz, E. P. Houwman, G. Koster, D. H. A. Blank, and G. Rijnders, “Magnetic anisotropy and magnetization reversal of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films on  $\text{SrTiO}_3(110)$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 10, p. 103906, 2010.
- [20] M. Mathews, *Structural and magnetic properties of epitaxial  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  films and nanostructures*. PhD thesis, University of Twente, 2007.
- [21] Y. Zhu, D. N. Shi, C. L. Du, Y. G. Shi, C. L. Ma, S. J. Gong, K. C. Zhang, and Z. Q. Yang, “Half-metallic interface with stronger ferromagnetism in (110)-oriented  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  ultrathin superlattices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 11, p. 116102, 2011.
- [22] R. V. Chopdekar, E. Arenholz, and Y. Suzuki, “Orientation and thickness dependence of magnetization at the interfaces of highly spin-polarized manganite thin films,” *Physical Review B*, vol. 79, p. 104417, Mar 2009.
- [23] H. Boschker, M. Mathews, E. P. Houwman, H. Nishikawa, A. Vailionis, G. Koster, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, “Strong uniaxial in-plane magnetic anisotropy of (001)- and (011)-oriented  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films on  $\text{NdGaO}_3$  substrates,” *Physical Review B*, vol. 79, p. 214425, Jun 2009.
- [24] G. Ovsyannikov, A. Petrzhhik, I. Borisenko, A. Klimov, Y. Ignatov, V. Demidov, and S. Nikitov, “Magnetotransport characteristics of strained  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  epitaxial manganite films,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 108, pp. 48–55, 2009.
- [25] A. M. Haghiri-Gosnet, M. Koubaa, A. F. Santander-Syro, R. P. S. M. Lobo, P. Lecoeur, and B. Mercey, “Metallic nature of strained thin single-crystal  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  films,” *Physical Review B*, vol. 78, p. 115118, Sep 2008.
- [26] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, New York, 1979.

- [27] A. F. Ioffe and A. R. Regel, “Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors,” *Prog. Semicond.*, vol. 4, p. 237, 1960.
- [28] S. Mercone, C. A. Perroni, V. Cataudella, C. Adamo, M. Angeloni, C. Aruta, G. De Filippis, F. Miletto, A. Oropallo, P. Perna, A. Y. Petrov, U. Scotti di Uccio, and L. Maritato, “Transport properties in manganite thin films,” *Physical Review B*, vol. 71, p. 064415, Feb 2005.
- [29] X. Wang and X.-G. Zhang, “Low-temperature resistivity in a nearly half-metallic ferromagnet,” *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 4276–4279, May 1999.
- [30] T. Akimoto, Y. Moritomo, A. Nakamura, and N. Furukawa, “Observation of anomalous single-magnon scattering in half-metallic ferromagnets by chemical pressure control,” *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 3914–3917, Oct 2000.
- [31] K. Kubo and N. Ohata, “A quantum theory of double exchange. i,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 33, no. 1, pp. 21–32, 1972.
- [32] K. M. Krishnan and H. L. Ju, “Role of stoichiometry and structure in colossal magnetoresistive  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3+\delta}$ ,” *Physical Review B*, vol. 60, pp. 14793–14803, Dec 1999.
- [33] B. Raquet, *Spin Electronics: Chapter 11, Electronic Noise in Magnetic Materials and Devices*. Springer, 2001.
- [34] L. Méchin, J.-M. Routoure, S. Mercone, F. Yang, S. Flament, and R. A. Chakalov, “1/f noise in patterned  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin films in the 300-400 K range,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 8, p. 083709, 2008.
- [35] B. Raquet, J. M. D. Coey, S. Wirth, and S. von Molnár, “1/f noise in the half-metallic oxides  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 12435–12443, May 1999.
- [36] A. Lisauskas, S. I. Khartsev, and A. M. Grishin, “Studies of 1/f noise in  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $m = \text{sr}, \text{pb}$ ) epitaxial thin films,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 117, pp. 1647–1651, 1999.
- [37] A. Lisauskas, *Electrical Noise in Colossal Magnetoresistors and Ferroelectrics*. PhD thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001.
- [38] R. Mathieu, P. Svedlindh, R. Gunnarsson, and Z. G. Ivanov, “Magnetic contribution to the resistivity noise in a  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  film grain boundary,” *Physical Review B*, vol. 63, p. 132407, Mar 2001.
- [39] A. Palanisami, R. D. Merithew, M. B. Weissman, M. P. Warusawithana, F. M. Hess, and J. N. Eckstein, “Small conductance fluctuations in a second-order colossal magnetoresistive transition,” *Physical Review B*, vol. 66, p. 092407, Sep 2002.
- [40] K.-H. Han, Q. Huang, P. C. Ong, and C. K. Ong, “Low-frequency noise in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  thin films,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 26, p. 6619, 2002.
- [41] L. Méchin, F. Yang, J.-M. Routoure, and D. Robbes, “Low-frequency noise in patterned  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, pp. 8062–8064, 2003.
- [42] D. S. Rana, M. Ziese, and S. K. Malik, “Direct correlation between 1/f magnetonoise and magnetoresistance in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and  $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganites,” *Physical Review B*, vol. 74, p. 094406, Sep 2006.

- [43] C. Barone, C. Adamo, A. Galdi, P. Orgiani, A. Y. Petrov, O. Quaranta, L. Maritato, and S. Pagano, “Unusual dependence of resistance and voltage noise on current in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ultrathin films,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 174431, May 2007.
- [44] F. Gaucher, *Nano-structures en  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  : de la nano-structuration aux propriétés de transport*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11- ORSAY, Institut d’Electronique Fondamentale, 2008.
- [45] F. Ott, M. Viret, R. Borges, R. Lyonnet, E. Jacquet, C. Fermon, and J.-P. Contour, “Interface magnetism of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films studied by neutron reflectometry,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 211, pp. 200 – 205, 2000.
- [46] B. Raquet, A. Anane, S. Wirth, P. Xiong, and S. von Molnár, “Noise probe of the dynamic phase separation in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ,” *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 4485–4488, May 2000.
- [47] R. D. Merithew, M. B. Weissman, F. M. Hess, P. Spradling, E. R. Nowak, J. O’Donnell, J. N. Eckstein, Y. Tokura, and Y. Tomioka, “Mesoscopic thermodynamics of an inhomogeneous colossal-magnetoresistive phase,” *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 3442–3445, Apr 2000.
- [48] Y. Ogimoto, M. Izumi, A. Sawa, T. Manako, H. Sato, H. Akoh, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Tunneling magnetoresistance above room temperature in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  junctions,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. Part 2, No. 4A, pp. L369–L372, 2003.
- [49] M.-H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, “Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. R14905–R14908, Jun 2000.
- [50] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, “Nearly total spin polarization in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  from tunneling experiments,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 2, pp. 233–235, 2003.
- [51] P. K. Muduli and R. C. Budhani, “Tailoring exchange bias in half-metallic  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin films for spin valve applications,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 20, p. 202510, 2009.
- [52] Y. Tokura and Y. Tomioka, “Colossal magnetoresistive manganites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, pp. 1 – 23, 1999.
- [53] J. C. Rojas Sánchez, B. Nelson-Cheeseman, M. Granada, E. Arenholz, and L. B. Steren, “Exchange-bias effect at  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3/\text{LaNiO}_3$  interfaces,” *Physical Review B*, vol. 85, p. 094427, Mar 2012.
- [54] M.-H. Jo, M. G. Blamire, D. Ozkaya, and A. K. Petford-Long, “Spin- and charge-modulated trilayer magnetic junctions:  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 30, p. 5243, 2003.
- [55] S. Yunoki, E. Dagotto, S. Costamagna, and J. A. Riera, “Large magnetoresistance in a manganite spin tunnel junction using  $\text{LaMnO}_3$  as the insulating barrier,” *Physical Review B*, vol. 78, p. 024405, Jul 2008.
- [56] X. Ke, M. S. Rzchowski, L. J. Belenky, and C. B. Eom, “Positive exchange bias in ferromagnetic  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  bilayers,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 26, pp. 5458–5460, 2004.

- [57] A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, and B. Raveau, "Ru doping of the A-type antiferromagnet  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ : Conversion to a metallic ferromagnet," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 1, pp. 500–503, 2001.
- [58] S. S. Manoharan, H. L. Ju, and K. M. Krishnan, "Unusual substitutional properties of Ru in the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  system," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 11, pp. 7183–7185, 1998.
- [59] F. Weigand, S. Gold, A. Schmid, J. Geissler, E. Goering, K. Dörr, G. Krabbes, and K. Ruck, "Antiparallel ruthenium coupling in doped  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ ," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 11, pp. 2035–2037, 2002.
- [60] H. Yamada, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Ru-doped  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films as a coercivity tunable electrode for magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 19, p. 192505, 2005.
- [61] L. M. Wang, J.-H. Lai, J.-I. Wu, Y.-K. Kuo, and C. L. Chang, "Effects of Ru substitution for Mn on  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskites," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 2, p. 023915, 2007.
- [62] K. Shigematsu, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa, "Enhanced coercivity of half-metallic  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  by Ru substitution under in-plane uniaxial strain," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 07B102, 2012.
- [63] Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Perovskite manganite magnetic tunnel junctions with enhanced coercivity contrast," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 2, p. 022509, 2005.
- [64] J. Noguès and I. K. Schuller, "Exchange bias," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203 – 232, 1999.

# Chapitre IV Couplage antiferromagnétique non homogène à l'interface du LSMO et du SRO

Le  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) et le  $\text{SrRuO}_3$  (SRO) sont deux matériaux ferromagnétiques avec des températures de Curie respectives de 350K et 150K. Il a été observé récemment qu'il existait un champ d'échange positif dans des bicouches et des super-réseaux LSMO/SRO ce qui suggère l'existence d'un couplage antiferromagnétique à l'interface entre ces deux matériaux. Ce phénomène nous a tout d'abord particulièrement intéressé afin d'obtenir une couche dure pour les jonctions tunnel composées d'électrodes de LSMO, et dans lesquelles la stabilisation d'une couche de référence est primordiale afin d'obtenir un état antiparallèle stable. Ainsi, une étude a été réalisée sur des bicouches LSMO/SRO déposées sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  par ablation laser. Des topographies de la surface par AFM et des spectres en réflectivité de RX ont tout d'abord montré la qualité des films déposés. Puis des mesures en magnétométrie ont ensuite révélé la présence d'un comportement magnétique inhabituel dans ces bicouches. Le cycle d'hystérésis du LSMO, l'aimantation du SRO restant bloquée, présente une asymétrie en aimantation qui n'avait jamais été observée. Nous proposons un modèle, basé sur la présence de deux couplages antiferromagnétiques à l'interface entre le LSMO et le SRO pour expliquer les mesures magnétométriques. Afin de vérifier ce modèle, des mesures en réflectivité de neutrons polarisés et des simulations basées sur le modèle de Stoner-Wohlfarth ont été réalisées. Des études du comportement magnétique en fonction de la température, de la direction du champ magnétique appliqué et du mode de croissance du film de SRO sont venues compléter l'analyse.

Après une étude bibliographique des propriétés des films minces de SRO déposés sur STO(001) et du couplage antiferromagnétique présent à l'interface du LSMO et du SRO, nous étudierons tout d'abord les propriétés cristallographique et magnétique d'un film de SRO et d'une bicouche LSMO/SRO déposés sur STO(001) dans un mode de croissance couche par couche. Pour finir, nous présenterons une étude sur des bicouches LSMO/SRO dans lesquelles le SRO a été déposé dans différents modes de croissance, afin d'étudier l'effet sur le couplage à l'interface.

## IV.1 Le SRO, un matériau ferromagnétique itinérant

### IV.1.1 Structure cristallographique et propriétés magnétiques du SRO : état de l'art

De nombreuses hétérostructures ferroélectriques ou multiferroïques [1-4], utilisent le SRO comme électrode et support d'épitaxie, de par sa stabilité chimique, sa faible résistivité électrique et une différence de paramètre de maille faible avec les oxydes fonctionnels utilisés dans les hétérostructures. Le SRO, dont la composition est  $\text{Sr}^{2+}\text{Ru}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ , est un métal ferromagnétique [5] qui cristallise dans une structure pérovskite mais distordue selon une maille orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$ . Le groupe d'espace de cette maille orthorhombique

pérovskite est  $Pnma$  et les paramètres de mailles sont  $a=5.53\text{\AA}$ ,  $b=5.57\text{\AA}$  et  $c=7.85\text{\AA}$  [6-8]. Le paramètre de maille pseudo-cubique est de  $0.3939\text{nm}$ . Un déplacement des cations  $\text{Sr}^{2+}$  et une distorsion des octaèdres  $\text{RuO}_6$  sont présents dans le SRO, comme présenté dans la Figure IV-1 (a). La rotation est réalisée autour des directions  $[010]$  et  $[100]$ . Une structure orthorhombique-pérovskite parfaite de type  $\text{ABO}_3$ , est aussi présentée (Figure IV-1 (b)) afin de mieux observer les modifications de la maille du SRO. A cause de la distorsion et de la rotation des octaèdres  $\text{RuO}_6$ , deux mailles pseudo-cubiques superposées sont nécessaires pour décrire la structure orthorhombique (en bleu dans la Figure IV-1 (a)). De plus, le SRO peut aussi être vu comme un empilement de plans  $\text{Sr}^{2+}\text{O}^{2-}$  et de plans  $\text{Ru}^{4+}\text{O}_2^{2-}$ . Ces plans peuvent être visualisés sur la Figure IV-1 : ce sont les plans noirs et verts perpendiculaires à la direction  $[100]_{\text{o,SRO}}$ .

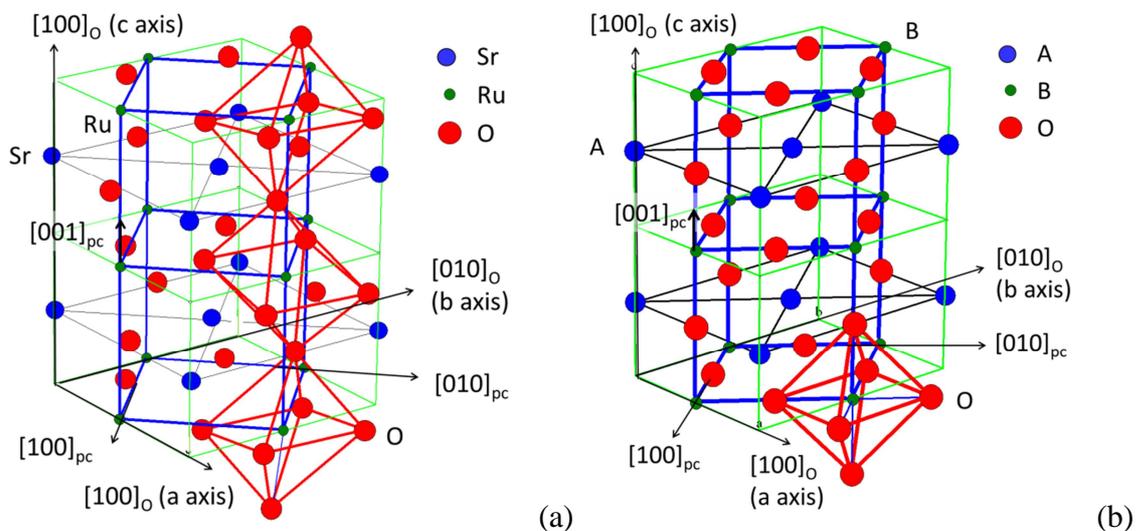


Figure IV-1: (a) Maille réelle du SRO, pour laquelle un déplacement des anions  $\text{O}^{2-}$  et des cations  $\text{Sr}^{2+}$  est présent. (b) Structure orthorhombique-pérovskite parfaite de type  $\text{ABO}_3$ , sans distorsion ni rotation des octaèdres  $\text{BO}_6$ . Pour les deux schémas, les octaèdres  $\text{BO}_6$  (ou  $\text{RuO}_6$ ) sont représentés en rouge, la maille orthorhombique est en vert et les deux mailles pseudo-cubiques superposées sont en bleu.

Le SRO est un matériau métallique qui possède une résistivité de l'ordre du  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  à basse température, mais fortement dépendante des défauts et du désordre présent dans le matériau [9].

Le magnétisme dans le SRO provient des électrons 4d présents sur les ions  $\text{Ru}^{4+}$ . La structure énergétique des ions  $\text{Ru}^{4+}$  est similaire à celle des ions  $\text{Mn}^{3+}$  présentées dans le chapitre I. Le champ cristallin important dû à l'ion  $\text{Ru}^{4+}$  induit une configuration de « low spin state ». Ainsi, les quatre électrons des ions  $\text{Ru}^{4+}$  occupent les trois orbitales  $t_{2g}$  dégénérées laissant deux spins non appariés. Un moment de  $2\mu_B$  par maille est alors attendu pour le SRO. Néanmoins, le magnétisme dans le SRO est un ferromagnétisme itinérant de bande, et non pas un ferromagnétisme localisé généralement associé aux oxydes à métaux de transition. Les calculs théoriques prédisent un moment par maille primitive entre  $1.6\mu_B/\text{m.a.}$  et  $1\mu_B/\text{m.a.}$  réduit de par une forte hybridation 2p (O) -4d (Ru), ou de par la délocalisation du spin dû au

ferromagnétisme de bande itinérant [10-12], qui est confirmé par les mesures sur le matériau massif [5, 13], dont les valeurs sont comprises entre  $1.16\mu_B/m.a.$  et  $1.6\mu_B/m.a.$ . Ce matériau possède un champ coercitif élevé qui peut atteindre plusieurs Teslas à basse température [13] et une température de Curie d'environ 160K dans le matériau massif [14]. Dans sa structure orthorhombique, le SRO possède deux axes de facile aimantation, les axes orthorhombiques a et b, comme présenté dans la Figure IV-2 [13].

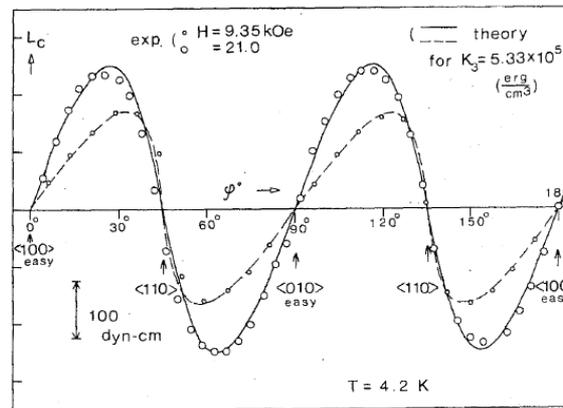


Figure IV-2 : Mesures et simulation du couple magnétique d'un cristal de SRO par rotation dans le plan  $(001)_{o,SRO}$  à 4.2K pour deux champs, 0.94T et 2.1T extraites de [13]. Les directions sont exprimées dans le système orthorhombique du SRO.

Déposé en couche mince, les propriétés physiques du SRO, intrinsèquement liées aux octaèdres  $RuO_6$  et aux propriétés de la liaison Ru-O, vont fortement dépendre du substrat utilisé [15, 16] ainsi que de son orientation [17], de la contrainte et du désordre introduit lors de la croissance [18] et de l'épaisseur [19]. Par exemple, la contrainte subie par le SRO épitaxié sur STO (111) semble stabiliser une configuration de « high spin state » des ions  $Ru^{4+}$ , induisant alors un moment de  $3.4\mu_B/uc$  [17]. Cette configuration est similaire à celle du  $Mn^{3+}$  dans le LSMO, les quatre électrons 4d se répartissent sur les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ , laissant quatre spins non appariés. Une contrainte en extension induit une déformation tétragonale du SRO et tend à dégrader le magnétisme du SRO via une diminution du moment et de la  $T_c$ . En effet, une levée de la dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$  entraîne un appariement des électrons sur les deux orbitales d'énergie les plus faibles. De plus, le Ru étant un atome très volatile, des lacunes de Ru peuvent être créées lors de la croissance et ainsi détruire le magnétisme dans le SRO [20].

Nous allons décrire dans la suite les propriétés du SRO déposé sur STO (001) dans un mode de croissance de type « layer-by-layer » qui est le système étudié ici. Le SRO sur STO(001) possède une structure orthorhombique similaire au matériau massif [15]. Néanmoins, la maille orthorhombique du SRO, de par sa dissymétrie, peut se positionner de six façons différentes sur la maille cubique du STO, appelés variants, comme présenté dans la Figure IV-3 [21]. Sur des substrats de STO(001) vicinaux, seuls les variants possédant la direction  $[110]_{o,SRO}$  parallèle à la direction  $[001]_{c,STO}$  sont présents, c'est-à-dire les variants X, X', Y et Y' [22, 23]. La taille de ces domaines cristallographiques est de 100nm environ (voir Figure IV-4)

[21]. Un variant peut être favorisé par rapport à l'autre en augmentant le miscut du substrat et en alignant la direction des marches du substrat avec la direction  $[100]_{c,STO}$  ou  $[010]_{c,STO}$  [22].

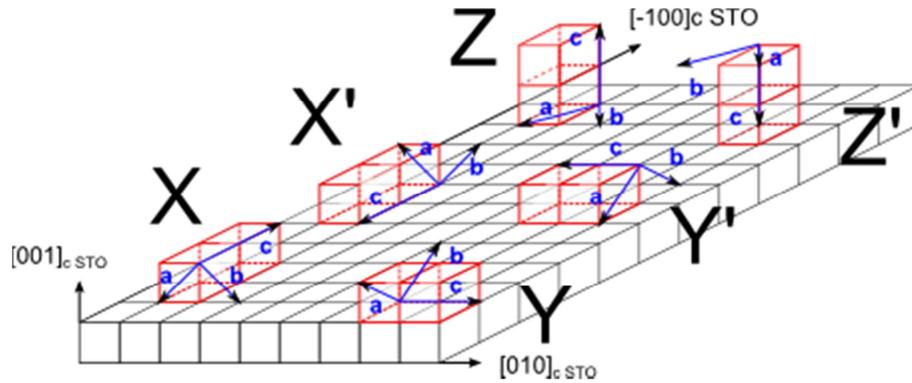


Figure IV-3 : Schéma des six positions possibles de la maille orthorhombique du SRO sur STO cubique (001) nommées X, X', Y, Y', Z et Z'. Pour chaque variant, est représenté en rouge la maille pseudo-cubique du SRO et en bleu les axes orthorhombiques a, b et c du SRO. Adapté de [21] et [24].

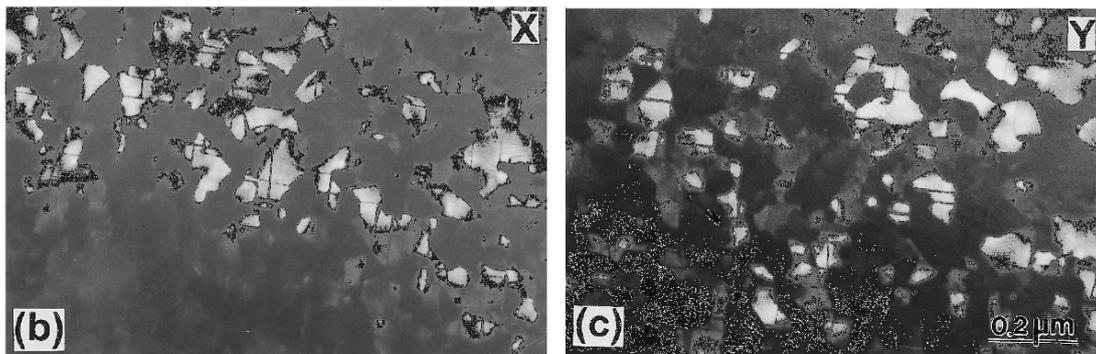


Figure IV-4 : Images en microscopie électronique à transmission en mode « dark-field » en utilisant les réflexions sur le variant X (image b) et Y (image c). Extrait de [21].

Marshall et coauteurs [24] ont montré la nature uniaxiale de l'énergie magnéto-cristalline du SRO déposé en film mince sur STO (001) en étudiant la microstructure magnétique du SRO par microscopie de Lorentz. L'axe orthorhombique b du SRO est l'unique axe de facile aimantation. La distorsion monoclinique de la maille orthorhombique induite par la contrainte de l'épitaxie explique la prédominance d'un axe facile, par rapport à l'anisotropie biaxiale du matériau massif [25] de par la rotation et le tilt des octaèdres  $RuO_6$ . Gan et coauteurs montrent aussi que l'anisotropie magnétique du SRO épitaxié est déterminée par l'anisotropie cristalline grâce à un fort couplage spin-orbite.

Ainsi, plusieurs auteurs [26-28] rapportent une anisotropie magnétique dans les couches minces de SRO déposées sur STO (001) uniaxiale, parallèle à la direction  $[100]_{c,STO}$  et tiltée hors du plan. Un seul variant est présent dans ces films minces. L'angle entre la direction  $[001]_{c,STO}$  et la direction de l'aimantation évolue en température entre  $45^\circ$  en dessous de  $T_c$  jusqu'à  $30^\circ$  à basse température [29]. La contrainte joue aussi sur la direction de l'aimantation.

Une contrainte en compression tend à renverser hors du plan l'axe facile du SRO contrairement à une contrainte en extension qui tend à obtenir une aimantation planaire [30].

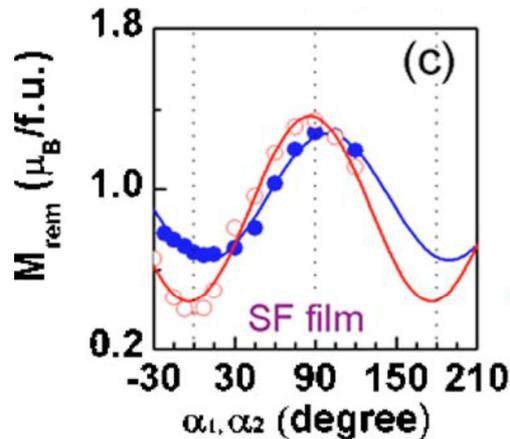


Figure IV-5 : Dépendance angulaire de l'aimantation à saturation d'un film de SRO à 5K dont le mode de croissance est du step flow, dans le plan  $(100)_{pc,SRO}$  (en bleu) et dans le plan  $(010)_{pc,SRO}$  (en rouge). D'après [28].

Une revue récente [31] détaille les propriétés physiques et structurales, ainsi que les applications du SRO.

#### IV.1.2 Rappel sur les propriétés magnétiques du LSMO

Comme présenté au chapitre III, le LSMO est une pérovskite possédant une structure cristalline distordue orthorhombique. Le paramètre de maille de la structure pseudo cubique associée est de 0.3889nm. Le LSMO est un ferromagnétique doux avec des champs coercitifs de l'ordre de 1-2 mT à basse température, un moment par maille de  $3.7\mu_B$  (5K) et une température de Curie de 350K. Epitaxié en couche mince sur STO(001), il subit une contrainte en extension qui induit une distorsion tétragonale de la maille rhomboédrique [32]. Le LSMO possède alors une anisotropie magnétocristalline biaxiale selon les axes  $[110]_{pc,LSMO}$  et  $[-110]_{pc,LSMO}$  [33-36].

### IV.2 Couplage antiferromagnétique à l'interface SRO/LSMO : état de l'art

Un couplage antiferromagnétique apparaît à l'interface entre le LSMO et le SRO quand ces deux couches ferromagnétiques sont épitaxiées l'une sur l'autre, soit dans une bicouche [37, 38] soit dans un super-réseau [39-43]. Ce couplage se traduit dans le cas d'une bicouche par un décalage en champ magnétique du cycle d'hystérésis du LSMO, appelé « exchange bias » par similitude avec les systèmes F/AF. Durant le cycle du LSMO, l'aimantation du SRO reste bloquée grâce à sa forte énergie magnéto-cristalline [38] (Figure IV-6 (A)). Dans les super-réseaux, le couplage antiferromagnétique se traduit par une baisse importante de l'aimantation totale lorsque le système est refroidi sous la température de Curie du [39, 41] (Figure IV-6 (B)). Cette baisse correspond à l'apparition d'une aimantation dans la couche de SRO qui s'aligne antiparallèlement à l'aimantation du LSMO, diminuant ainsi l'aimantation totale.

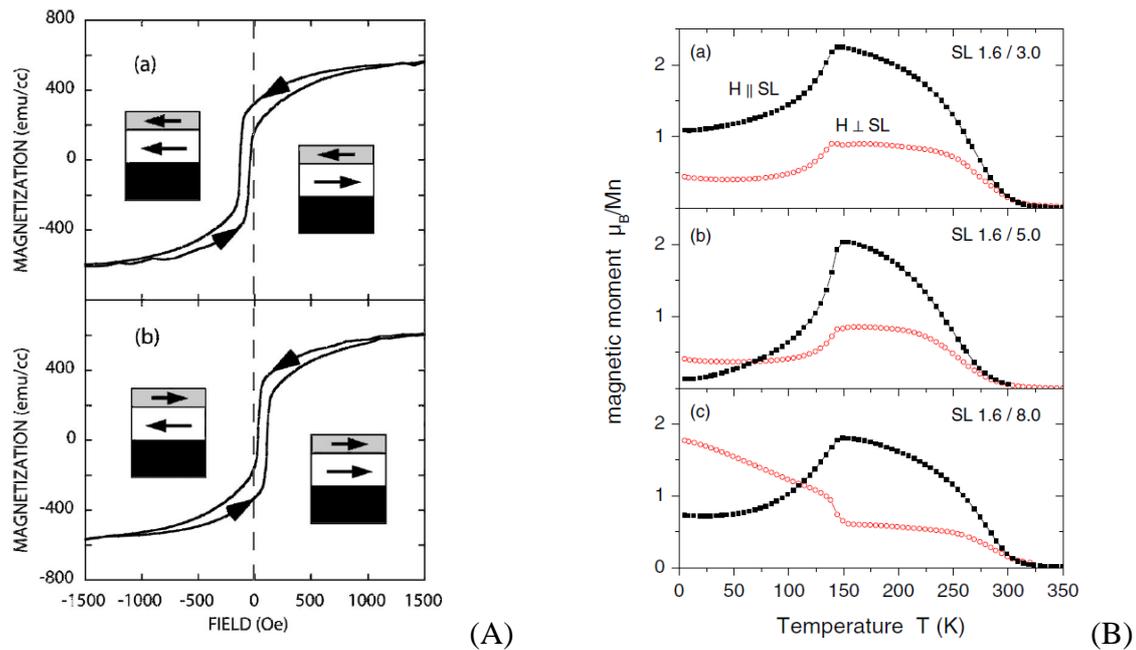


Figure IV-6 : (A) Cycles mineurs d'hystérésis d'une bicouche SRO(10nm)/LSMO(20nm). L'aimantation du LSMO tourne, celle du SRO restant bloquée. Le champ magnétique appliqué lors du refroidissement de  $-3T$  (a) et de  $+4T$  (b) induit un décalage du cycle vers les champs négatifs (a) et positifs (b). Extrait de [38]. (B) Moment magnétique dans le plan (carrés) et hors du plan (cercles) en fonction de la température pour trois super-réseaux d'épaisseurs différentes (SL 1.6/3.0  $\Leftrightarrow$  1.6nm de LSMO/3.0nm de SRO répété 15 fois). La mesure est réalisée sous 0.1T. Une chute du moment est observée lorsque la température devient inférieure à la température de Curie du SRO, dû à l'alignement antiparallèle de l'aimantation du SRO par rapport à celle du LSMO. Extrait de [41].

Différents auteurs observent que ce couplage antiferromagnétique apparaît en dessous de la température de Curie du SRO, qu'il augmente à basse température et qu'il est supprimé par l'ajout d'une ou deux couches de STO à l'interface entre le SRO et le LSMO. Ke et coauteurs [37] montrent que la valeur de « l'échange bias » sur une bicouche LSMO/SRO peut être contrôlée par la valeur du champ magnétique appliqué durant le refroidissement et attribue cet effet à la compétition entre l'énergie Zeeman et l'énergie d'échange à l'interface. En effet, le signe de « l'échange bias » est contrôlé par l'orientation de l'aimantation du SRO. Ziese et coauteurs [42] observent des cycles d'hystérésis magnétiques majeurs non conventionnels (Figure IV-7). Ils interprètent ces effets par la compétition entre l'énergie magnétocristalline des couches, le couplage antiferromagnétique, des parois magnétiques à l'interface, et un comportement de type ferrimagnétique du super-réseau, comme présenté en Figure IV-7. Padhan et Ziese montrent aussi l'importance de l'épaisseur des couches ainsi que de leur qualité à l'interface (intermixing, désordre, lacunes d'oxygènes) sur la réponse magnétique des super-réseaux [40, 41, 43].

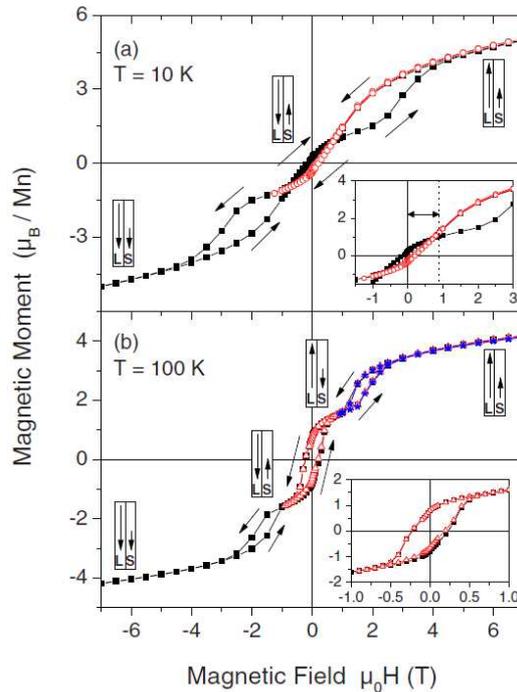


Figure IV-7 : Mesures des cycles d'hystérésis d'un super-réseau SRO(4.8nm)/LSMO(2.4nm) de période 7. A 10K, la paroi de Bloch est dans le LSMO, et en partant de l'état saturé à champ positif, l'aimantation du LSMO commence d'abord à se retourner, puis celle du SRO suit. A 100K, l'énergie magnétocristalline du SRO étant réduite, la paroi de Bloch s'étend dans le SRO, dont l'aimantation se retourne donc la première. Ensuite à champ négatif, l'aimantation du SRO et du LSMO se retourne en même temps, le super-réseau a donc un comportement de type ferrimagnétique. Et enfin, l'aimantation du SRO vient s'aligner avec le fort champ magnétique négatif. Extrait de [42]

Un couplage antiferromagnétique direct entre deux couches ferromagnétiques est inhabituel. Dans le cas de l'interface entre le LSMO et le SRO, le couplage antiferromagnétique à l'interface est généralement attribué à la liaison Mn-O-Ru, même si plusieurs mécanismes sont proposés. Ke et coauteurs attribuent ce couplage à un transfert de charge entre les atomes Mn et Ru [37] qui modifie le dopage en trous du LSMO à l'interface. En effet les propriétés du LSMO sont fortement dépendantes du dopage [44]. Une autre origine possible du couplage est le super-échange dans la liaison Mn-O-Ru. La présence d'un couplage antiferromagnétique à l'interface du LSMO et du SRO a aussi été vérifié par des calculs ab initio [41] et « first principles » [45]. De plus des effets antiferromagnétiques ont aussi été observés dans d'autres systèmes comprenant les atomes Ru, Mn et O : le SRO dopé par du Mn est antiferromagnétique [46] et le LSMO dopé avec du Ru possède un champ coercitif accru [47]. Il est aussi possible de noter qu'un couplage antiferromagnétique a été observé à l'interface entre le SRO et un autre manganite, le  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , ainsi que des propriétés magnétiques similaires [48].

Ce couplage antiferromagnétique peut être utilisé pour créer une électrode de référence dans un capteur magnétorésistif, pour des applications à basse température, comme par exemple pour les capteurs mixtes.

### IV.3 Liste des échantillons mesurés

Des bicouches LSMO/SRO ont été déposées par PLD sur des substrats de STO(001), en suivant les conditions optimisées au cours de la thèse de David Esteve [49]. Les différents échantillons mesurés ainsi que leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau IV-1. Les couches de SRO sont déposées dans plusieurs modes de croissance : mode couche par couche, nucléation + coalescence et step bunching. Le mode couche par couche est un mélange des modes step flow et nucléation + coalescence. La croissance des couches de LSMO est réalisée dans un mode couche par couche. Ces modes de croissance ont été présentés dans le Chapitre II. Les épaisseurs des bicouches sont déterminées à l'aide de la diffraction de RX (spectres  $\theta$ - $2\theta$ ) et de la réflectivité de RX. Ces mesures ont aussi permis de vérifier la qualité cristallographique des films.

Echantillon		LSMO	SRO		Substrat	
N°	Nom	Epaisseur	Epaisseur	Mode de croissance	Substrat : Orientation/Miscut	Marches : Largeur/direction
A	PLD985	16.5nm	22.3nm	Couche par couche	STO(001) 0.1°	275nm // [110] <sub>c,STO</sub>
B	PLD984	-	24nm	Couche par couche	STO(001) 0.1°	275nm // [110] <sub>c,STO</sub>
C	PLD1094	8nm	16.4nm	Couche par couche	STO(001) 0.1°	n.m.* // [110] <sub>c,STO</sub>
D	PLD1484	15.8nm	22.5nm	Couche par couche	STO(001) 0.1°	175nm // [110] <sub>c,STO</sub>
E	PLD1485	16.5nm	23.5nm	Couche par couche	STO(001) 1°	23nm // [100] <sub>c,STO</sub>
F	PLD1486	16nm	22.9nm	Nucléation+ coalescence	STO(001) 0.1°	200nm // [110] <sub>c,STO</sub>
G	PLD1487	13.5nm	19.7nm	Step-bunching	STO(001) 0.1°	275nm // [110] <sub>c,STO</sub>
H	PLD1488	14.4	20.7nm	Step-bunching	STO(001) 1°	23nm // [100] <sub>c,STO</sub>

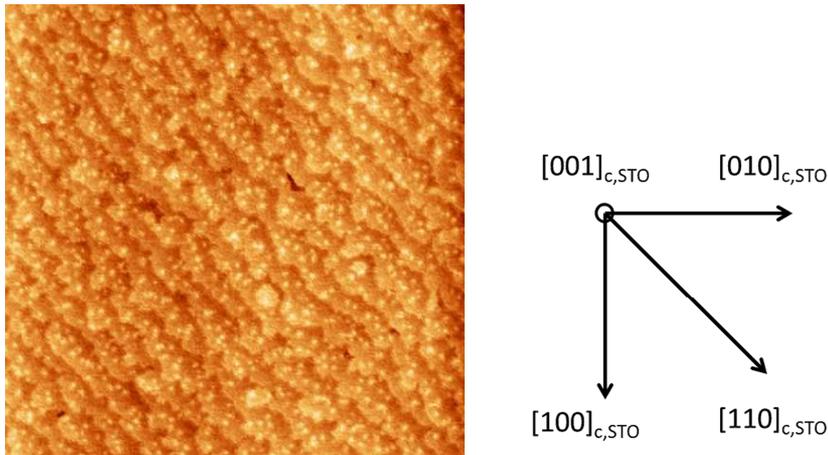
Tableau IV-1 : Caractéristiques des échantillons mesurés dans cette partie. Les échantillons sont des bicouches LSMO/SRO//STO, excepté l'échantillon B qui est une couche mince de SRO//STO. Les épaisseurs des couches sont présentées dans le tableau ainsi que les caractéristiques du substrat, et notamment la direction des marches due au désalignement, ainsi que la largeur des terrasses. Tous les substrats sont « préparés » en utilisant la méthode présentée au chapitre II. La surface du STO est alors terminée par le plan TiO<sub>2</sub>. Le mode de croissance du LSMO est de type couche par couche.

\* non mesurée

## IV.4 Etude des propriétés de films minces de SRO

Une étude des propriétés cristallographiques et magnétiques d'un film mince de SRO de 24nm d'épaisseur déposé sur STO a tout d'abord été réalisée. Le film mesuré est l'échantillon B. Le film a été déposé par PLD dans un mode de croissance couche par couche en utilisant les paramètres de croissance présentés dans le chapitre II. Le film a été déposé sur un substrat de STO (001) ayant une désorientation d'environ  $0.1^\circ$ , ce qui correspond à des marches de 275 nm de large avec les bords de marche parallèles à la diagonale  $[110]_{c,STO}$  du substrat. La vitesse de dépôt du SRO est de 0.03ML/pulse.

### IV.4.1 Caractérisation cristallographique (AFM et XRD)



*Figure IV-8 : Image AFM de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  de la couche de SRO B. Les marches observées ont une hauteur de 0.4nm et proviennent de la désorientation du substrat. Le fait de les conserver à la surface du SRO est caractéristique d'une croissance de type couche par couche. La largeur des marches est de 275nm et la rugosité sur les terrasses est de 0.2nm rms. Les directions cristallographiques sont indiquées dans le schéma à droite.*

Une image AFM réalisée sur cet échantillon est présentée en Figure IV-8. Sur cette image, il est possible de voir les marches atomiques du substrat reproduites à la surface de la couche de SRO. Des îlots, d'une maille atomique de hauteur (0.4nm), sont observés sur les terrasses tandis que les bords de marche ont un profil sinueux. Le dépôt d'une monocouche incomplète est probablement à l'origine de ces îlots, qui peuvent aussi coalescer avec les bords de marche et créer ainsi les profils observés. Cette image AFM montre un mode de croissance de type couche-par-couche procédant via un mélange entre de step flow et de nucléation + coalescence.

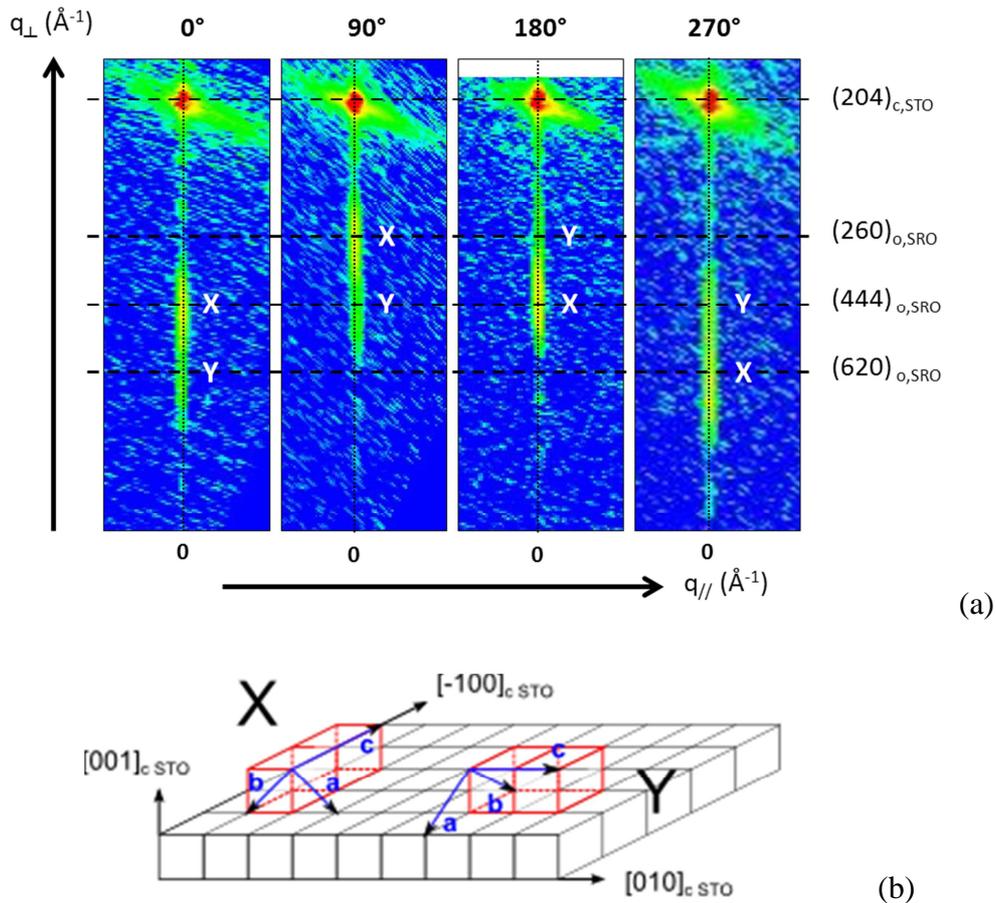


Figure IV-9 : (a) Cartographies asymétriques de l'espace réciproque par diffraction de RX alignées sur les plans de Bragg (204) du STO et réalisées sur la couche B SRO (22.3nm). Le vecteur  $q_{\perp}$  de diffusion hors du plan (001)<sub>c,STO</sub> est égal à  $4\pi\sin(\theta)/\lambda$ , où  $\theta$  est l'angle de Bragg.  $q_{\parallel}$  est le vecteur de diffusion dans le plan (001)<sub>c,STO</sub>. Les lignes horizontales en pointillés sont des guides pour les yeux. Elles indiquent la position des pics de Bragg STO (204), SRO (260)<sub>o</sub>, SRO (444)<sub>o</sub> et SRO (620)<sub>o</sub>. Les angles au-dessus des cartographies correspondent aux directions azimutales, dans le plan de l'échantillon. Le variant auquel appartient chaque plan diffractant du SRO est annoté à côté du pic. (b) Représentation des différentes orientations possibles de la maille orthorhombique (axes a, b et c) sur le STO cubique. Les mailles pseudo-cubiques correspondantes du SRO sont représentées en rouge. Adapté de [21] et de [24].

Des cartographies de l'espace réciproque par diffraction de RX ont ensuite été réalisées au LPN avec Ludovic Largeau sur un diffractomètre Rigaku Smartlab à anode tournante (forte intensité du signal). Le diffractomètre est aligné sur les plans cubiques (002), (020) et (200) du STO. Les cartographies ont ensuite été mesurées dans quatre directions azimutales perpendiculaires, autour des réflexions de Bragg asymétriques (204) du STO afin de déterminer en partie la structure cristallographique du film de SRO. Elles sont présentées Figure IV-9. Tout d'abord, les plans diffractant dans le SRO et le STO possèdent le même  $q_{\parallel}$ . Cela indique que le film de SRO est contraint et possède le même paramètre de maille dans le plan que le substrat de STO. Le SRO possède une structure orthorhombique dans laquelle les paramètres de maille a et b sont différents puisque les pics de Bragg (260)<sub>o</sub>, (444)<sub>o</sub> et (620)<sub>o</sub>

du SRO ne possèdent pas le même  $q_{\perp}$ . De plus, d'après [15], cette cartographie asymétrique de l'espace réciproque indique que le SRO croît avec son axe  $[110]_{o,SRO}$  parallèle à l'axe  $[001]_{c,STO}$  et donc que l'axe orthorhombique  $c$  du SRO est dans le plan. Enfin, le fait que deux plans du SRO soient éclairés dans chaque direction azimutale indique que deux variants, de type X et Y sont présents dans le film de SRO, comme attendu puisque les marches sont dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . Les variants correspondants à chaque plan diffracté dans le SRO sont pointés sur les cartographies. Les proportions des domaines X et Y sont évaluées approximativement à 40% et 60%.

#### IV.4.2 Caractérisations magnétiques

Nous avons caractérisé par SQUID l'aimantation du film mince de SRO en fonction de la température et du champ magnétique. Le champ magnétique est appliqué dans le plan du film, c'est-à-dire dans le plan  $(001)_{c,STO}$ .

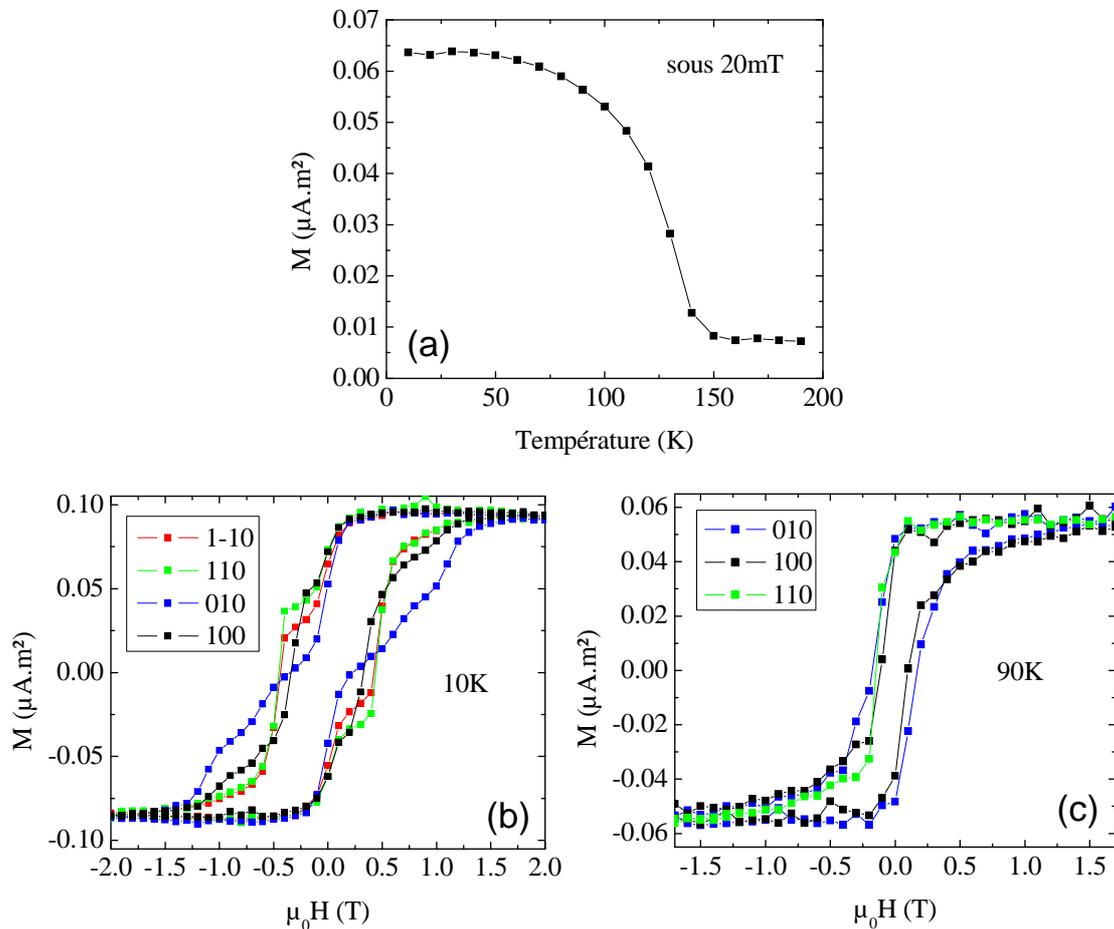


Figure IV-10 : Mesures de l'aimantation réalisées par SQUID sur un film de SRO de 24nm d'épaisseur déposé sur STO(001) 0.1° (échantillon B). (a) Aimantation en fonction de la température sous un champ appliqué de 20mT. (b) et (c) Cycles d'hystérésis magnétiques réalisés à 10K (b) et à 90K (c) en appliquant le champ magnétique dans différentes directions et après un refroidissement sous 5T. Les directions sont données par rapport au substrat de STO et sont celles présentées sur la Figure IV-12 (b)).

La température de Curie de ce film de SRO est de 150K (Figure IV-10 (a)). Des cycles d'hystérésis ont ensuite été mesurés à 10K après un refroidissement sous 5T (Figure IV-10 (b)). Le champ magnétique est appliqué selon différentes directions dans le plan du film. Le signal magnétique du film de SRO étant faible, il est perturbé par la contribution du substrat. Afin de pouvoir extraire le cycle d'hystérésis du film de SRO, un traitement est réalisé sur les courbes d'extraction SQUID. La valeur maximale de l'aimantation est uniformisée pour tous les cycles et correspond à un moment magnétique par maille de  $1\mu_B/m.a.$  Les cycles d'hystérésis sont très différents de ceux d'un film mince magnétique possédant une anisotropie uniaxiale. Les cartographies de RX ont révélé que les variants X et Y sont présents dans le film de SRO (Figure IV-9 (a)). Ces variants peuvent expliquer les cycles mesurés. D'après la littérature [24], l'axe de facile aimantation du SRO déposé sur STO(001) est l'axe orthorhombique b. Le film de SRO mesuré possède donc des domaines dont l'axe de facile aimantation est orienté selon la direction  $[100]_{c,STO}$  (variant Y), et d'autres domaines pour lesquels l'aimantation s'oriente préférentiellement selon l'axe  $[010]_{c,STO}$  (variant X). L'aimantation sur ces domaines de variants différents s'additionne. Ainsi, lorsque le champ est appliqué dans la direction  $[010]_{c,STO}$ , le champ est appliqué dans la direction de facile aimantation du variant X et selon l'axe difficile du variant Y. Le cycle d'hystérésis correspond alors à la somme d'un renversement abrupt à faible champ de l'aimantation du variant X, et d'un reversement linéaire à plus fort champ dû au variant Y. La proportion des domaines ne semble pas tout à fait équivalente, le variant Y semble favorisé. Le cycle dans la direction  $[100]_{c,STO}$ , s'explique de la même façon : le champ magnétique est appliqué dans la direction facile du variant Y et la direction difficile du variant X, la partie abrupte du cycle est alors plus importante que la partie linéaire. Enfin, dans la direction  $[110]_{c,STO}$  et dans la direction  $[1-10]_{c,STO}$ , le champ magnétique est appliqué à  $45^\circ$  de l'axe de facile aimantation des deux variants. L'aimantation sur les deux variants se comporte alors de la même façon. L'aimantation tend à s'aligner avec l'axe de facile aimantation, puis un saut abrupt est observé lorsque l'aimantation se retourne dans la direction inverse (toujours selon l'axe de facile aimantation), et enfin, à plus fort champ, l'aimantation tend à s'aligner avec la direction du champ appliqué. Les effets sont beaucoup moins clairs à 90K (Figure IV-10 (c)). Une résolution en champ supérieur semble nécessaire. Le champ coercitif du SRO à 90K est compris entre 0.1 et 0.2 T.

#### IV.4.3 Conclusion sur le film simple de SRO

En conclusion, deux types de variant sont présents sur nos films de SRO comme attendu. La présence de ces variants modifie drastiquement les cycles d'hystérésis du film de SRO par rapport à une couche magnétique d'anisotropie uniaxiale.

## IV.5 Etude de bicouches LSMO/SRO déposées en mode « couche-par-couche »

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à des bicouches déposées dans un mode de croissance de type « couche-par-couche », sur des substrats de STO ayant une désorientation proche de  $0.1^\circ$ , ce qui correspond à des marches d'environ 250 nm de large. Les bords de marche sont parallèles à la diagonale  $[110]_{c,STO}$  du substrat. La vitesse de dépôt de ces bicouches est de 0.03ML/pulse pour le SRO et 0.07ML/pulse pour le LSMO. Plusieurs bicouches ont été déposées en suivant ces conditions avec des épaisseurs comprises entre 5nm et 25nm, la couche de SRO étant deux fois plus épaisse que celle de LSMO. Dans la suite, nous présenterons les résultats d'un seul échantillon, l'échantillon A du Tableau IV-1, dont les épaisseurs de LSMO et SRO sont respectivement de 16.5nm et 22.3nm, et ceci pour des raisons de clarté. Néanmoins, les mesures réalisées sur d'autres échantillons montrent des résultats similaires et seront exposées en Annexe H.

La bicouche LSMO (16.5nm) / SRO (22.3nm) // STO(001) a été déposée lors d'un même cycle de dépôt que le film mince B de SRO de 24nm d'épaisseur dont les propriétés ont été présentées précédemment. En effet, deux couches peuvent être introduites dans la chambre de PLD et chauffées en même temps ce qui assure des conditions expérimentales similaires. Le film de SRO B sert donc pour nous de référence pour le comportement du SRO dans la bicouche A.

### IV.5.1 Caractérisation cristallographique (AFM et XRD)

Une image AFM a été mesurée sur la bicouche A et est présentée en Figure IV-11. Sur cette image, les marches atomiques du substrat sont reproduites à la surface de la bicouche. Des îlots présents sur les terrasses, d'une maille atomique de hauteur (0.4nm) et des bords de marche au profil sinueux sont aussi observés. Le dépôt d'une monocouche incomplète est aussi probablement à l'origine de ces îlots, qui peuvent coalescer avec les bords de marche et créer ainsi les sinuosités observées. Ces images AFM confirment que le mode de croissance de la bicouche et du LSMO est de type couche-par-couche avec un mélange entre du step flow et de la nucléation + coalescence. De plus, en considérant que la surface du SRO dans cette bicouche est similaire à celle du film mince de SRO (Figure IV-8), une coexistence du LSMO et du SRO est alors possible sur une maille atomique à leur interface.

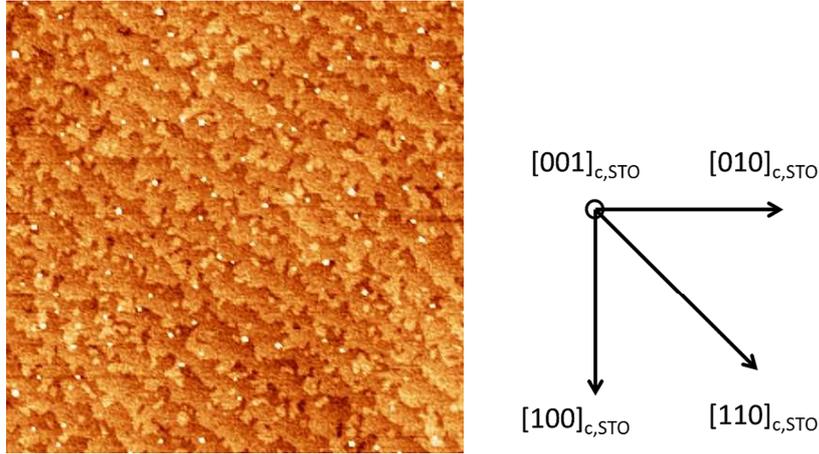


Figure IV-11 : Image AFM de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  de la bicouche LSMO/SRO, déposée lors du même cycle et avec les mêmes paramètres de dépôt que le film B de SRO (figure 8). Les marches observées à la surface du LSMO (hauteur 0.4nm) proviennent de la désorientation du substrat, leur présence traduit une croissance de type « couche-par-couche » pour le SRO et le LSMO. La largeur des marches est de 275nm et la rugosité sur les terrasses est de 0.2nm rms. Les directions cristallographiques sont indiquées dans le schéma à droite.

Des cartographies de l'espace réciproque par diffraction de RX ont ensuite été réalisées sur cette bicouche, et dans les mêmes conditions que pour le film B de SRO. Elles sont présentées Figure IV-12. Tout d'abord, les pics de Bragg du LSMO, du SRO et du STO possèdent le même  $q_{\parallel}$ . Cela indique que les couches de LSMO et SRO sont contraintes dans le plan avec le STO. Les films et le substrat possèdent le même paramètre de maille dans le plan, dans un système pseudo-cubique comme représenté dans la Figure IV-13 (a).

Les cartographies du SRO de la bicouche LSMO/SRO sont similaires à celles mesurées sur le film de SRO seul (Figure IV-9 (a)) excepté que pour chaque direction azimutale, les trois plans  $(260)_o$ ,  $(444)_o$  et  $(620)_o$  du SRO sont éclairés, au lieu de deux. Ainsi, le SRO croît avec son axe  $[110]_{o,SRO}$  parallèle à l'axe  $[001]_{c,STO}$  mais les quatre types de variants X, X', Y et Y' semblent être présents dans le SRO de la bicouche. En effet, pour un variant X par exemple, les plans  $(260)_o$  et  $(620)_o$  sont éclairés dans des directions azimutales opposées (à  $180^\circ$  l'une de l'autre). Puisque dans chaque direction azimutale, les plans  $(260)_o$  et  $(620)_o$  sont éclairés, les variants X et X', symétriques l'un de l'autre (Figure IV-13 (b)), sont présents. Les variants correspondant à chaque plan diffracté dans le SRO sont annotés sur les cartographies.

Le LSMO déposé sur SRO, subit une contrainte en extension, plus grande que lorsque le LSMO est déposé sur STO. Ainsi, comme attendu [32], le LSMO possède sur SRO une structure tétragonale (paramètres de maille a et b identiques), démontrée par le fait que les plans  $(620)_o$ ,  $(444)_o$  et  $(260)_o$  possèdent le même  $q_{\perp}$ .

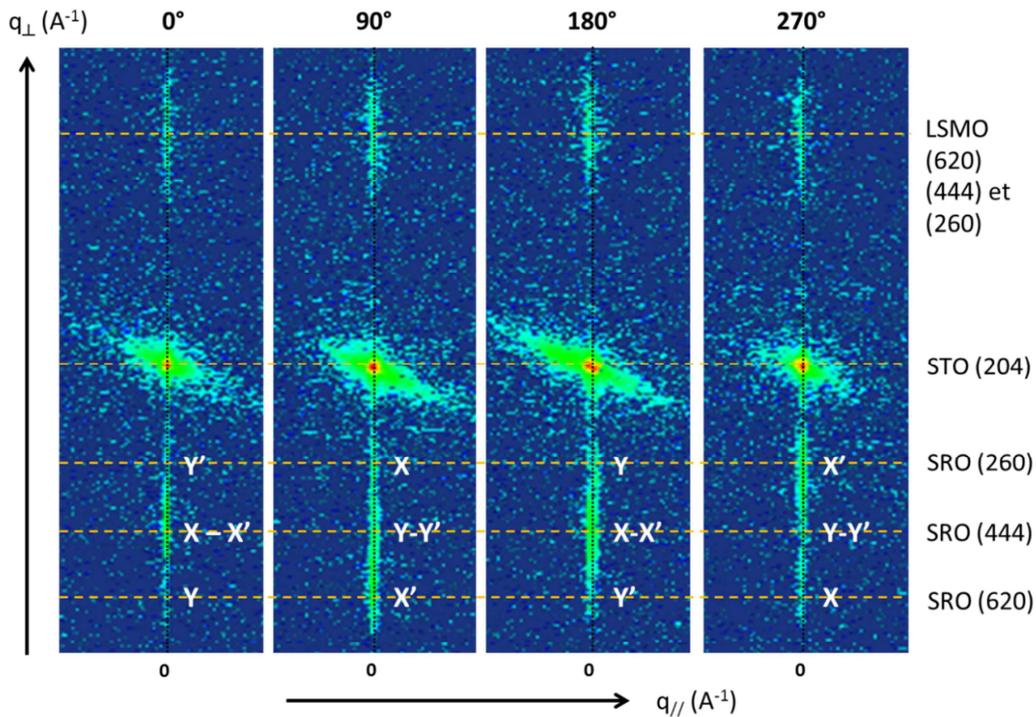


Figure IV-12 : Cartographies asymétriques de l'espace réciproque par diffraction de RX alignées sur les réflexions de Bragg (204) du STO et réalisées sur la bicouche A LSMO (16.5nm) / SRO (22.3nm). Le vecteur de diffusion hors du plan  $(001)_{c,STO}$   $q_{\perp}$  est égal à  $4\pi\sin(\theta)/\lambda$ , où  $\theta$  est l'angle de Bragg.  $q_{\parallel}$  est le vecteur de diffusion dans le plan  $(001)_{c,STO}$ . Les pics de Bragg sont indexés dans un repère orthorhombique pour le LSMO et le SRO. Les lignes horizontales en pointillés sont des guides pour les yeux. Elles indiquent, en partant du haut vers le bas, la position des pics du LSMO, STO, SRO (260)<sub>o</sub>, SRO (444)<sub>o</sub> et SRO (620)<sub>o</sub>. Les angles au-dessus des cartographies sont les directions azimutales, dans le plan de l'échantillon. Le variant auquel appartient chaque plan diffractant du SRO est annoté à côté du pic.

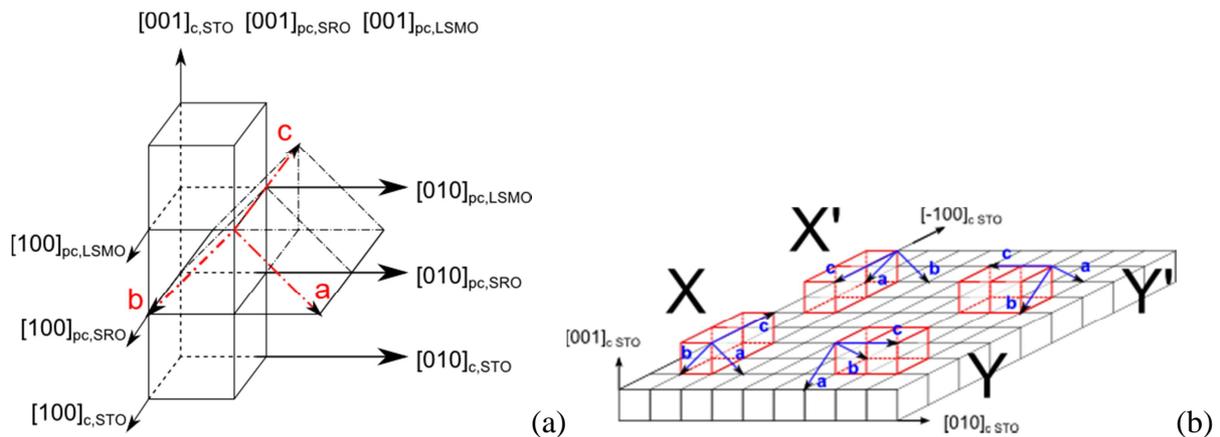


Figure IV-13 : (a) Schéma de l'empilement des mailles pseudo-cubiques du LSMO et SRO sur la maille cubique du STO. La maille orthorhombique du SRO est aussi représentée par les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  (variant X). (b) Représentation des différentes orientations possibles de la maille orthorhombique (axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ ) sur le STO cubique. Les mailles pseudo-cubiques correspondantes du SRO sont représentées en rouge. Adapté de [21] et de [24].

## Conclusion de l'étude cristallographique sur la bicouche LSMO/SRO

Cette étude cristallographique montre que la bicouche de LSMO/SRO est complètement épitaxiée et contrainte sur STO. Les quatre variants de la maille orthorhombique du SRO, dont la direction  $[110]_{o,SRO}$  est parallèle à la direction  $[001]_{c,STO}$ , sont présents. Ces variants sont probablement rassemblés en domaines. En se rapportant à la partie bibliographique, l'axe de facile aimantation du SRO est selon l'axe orthorhombique b pour chaque variant. Ainsi, dans le plan, pour chaque variant l'énergie magnétocristalline du SRO est uniaxiale dans la direction  $[100]_{pc,SRO}$  ou  $[010]_{pc,SRO}$ . Ensuite, le LSMO déposé sur SRO possède la même structure cristallographique que lorsqu'il est déposé sur STO. Son anisotropie magnétocristalline est très probablement biaxiale selon les directions  $[110]_{pc,LSMO}$  et  $[-110]_{pc,LSMO}$ . Les axes de facile aimantation du SRO et du LSMO, qui seront vérifiés par la suite, sont représentés dans la Figure IV-14, pour un variant SRO de type X'. Cette figure, montrant les directions cristallographiques du LSMO, du SRO et du STO lorsqu'ils sont épitaxiés l'un sur l'autre, servira de schéma de référence pour la suite.

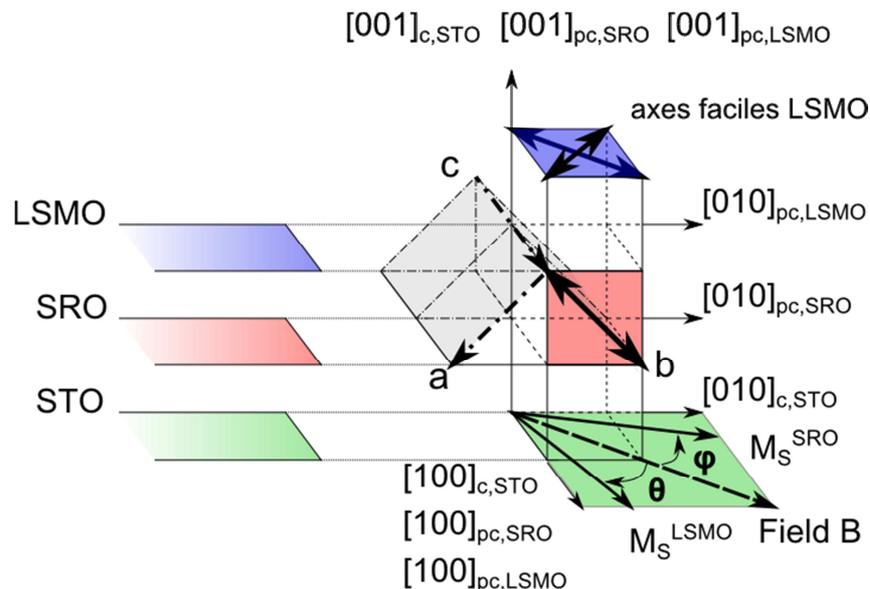


Figure IV-14 : Schéma de référence, comprenant les directions cristallographiques pseudo-cubiques et cubique du LSMO, SRO et du STO, et les directions orthorhombiques a, b et c du SRO. Les directions de facile aimantation du SRO et du LSMO sont représentées par des doubles flèches. La direction du champ magnétique appliqué pour les mesures magnétique est représentée par une flèche en pointillés.  $\theta$  et  $\phi$  sont définis comme les angles entre les aimantations du LSMO et du SRO respectivement avec la direction des champs positifs.

### IV.5.2 Caractérisations magnétiques (VSM et SQUID)

Cette bicouche LSMO/SRO a été caractérisée magnétiquement afin d'étudier le couplage antiferromagnétique à l'interface. Dans cette partie le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ , comme montré en Figure IV-14. Le champ magnétique est donc appliqué parallèlement aux bords de marches. La première mesure (Figure IV-15) a consisté à mesurer l'aimantation de la bicouche en fonction de la température, sous 20mT en magnétométrie

SQUID. De 300K à 150K, l'aimantation mesurée augmente puisque seul le LSMO est ferromagnétique et son moment augmente lorsque la température baisse. Entre 150K et 120K, une forte augmentation de l'aimantation est observée et correspond à l'apparition d'un moment magnétique dans la couche de SRO. La température de Curie du SRO est donc de 150K. A 120K, une chute de l'aimantation survient, due à l'apparition du couplage antiferromagnétique, qui induit un retournement de l'aimantation du SRO et une diminution de l'aimantation totale mesurée. Cette température critique est appelée température de blocage  $T_B$ , par analogie avec les systèmes F/AF. Ensuite, le moment du SRO augmente et explique le comportement décroissant de l'aimantation totale, puisque l'aimantation du SRO est alignée antiparallèlement à celle du LSMO. Cette première mesure est similaire aux courbes obtenues dans les super-réseaux [41] et est caractéristique de la présence d'un couplage antiferromagnétique à l'interface entre le LSMO et le SRO.

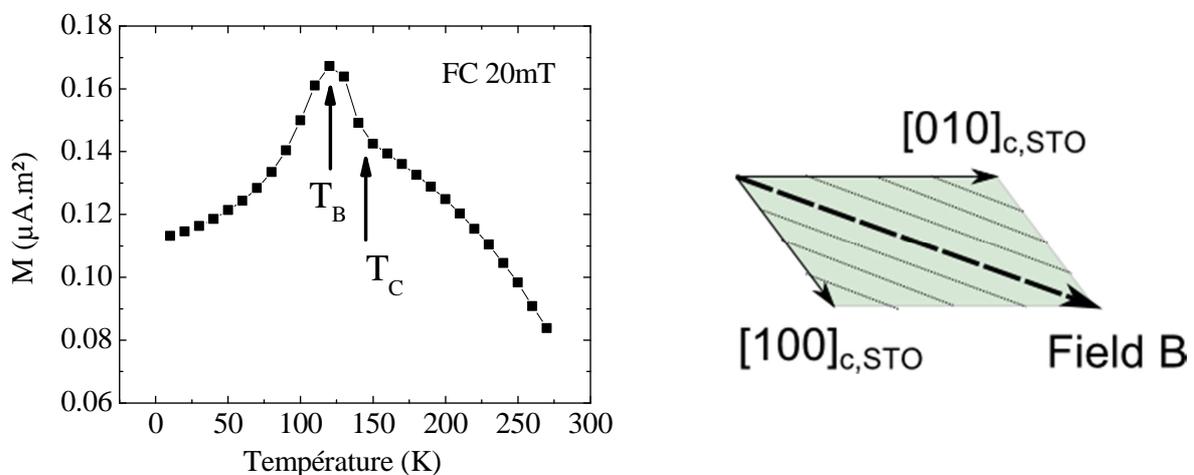


Figure IV-15 : Aimantation en fonction de la température de la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm) mesurée par SQUID, lors d'un refroidissement sous 20mT. A droite, schéma des directions cristallographiques, de la direction du champ appliqué B et des bords de marches du substrat vicinal (lignes plus claires).

Des cycles d'hystérésis majeur et mineur ont ensuite été réalisés à 80K après un refroidissement de la bicouche sous 1T (Figure IV-16). Le cycle majeur correspond au cycle d'hystérésis magnétique de la bicouche (Figure IV-16 (a)). Deux renversements sont observés. Le premier, à 10mT, est dû au retournement de l'aimantation de la couche de LSMO, le deuxième, à 0.3T est dû au reversement du SRO qui possède un champ coercitif bien plus élevé que la couche de LSMO. Une composante diamagnétique provenant du substrat est toujours superposée à l'aimantation de la bicouche, cependant, elle a été retirée sur toutes les mesures. Le cycle mineur (Figure IV-16 (b)) est obtenu par balayage du champ entre +/- 150mT, après saturation de la bicouche sous 1T, afin d'orienter l'aimantation du SRO dans la direction des champs positifs. Le cycle mineur (en rouge) est superposé au cycle majeur en (noir) dans la Figure IV-16 (a). Le cycle mineur correspond au retournement de l'aimantation de la couche de LSMO seulement, celle de SRO restant bloquée vers les champs positifs. Il peut être comparé au cycle d'hystérésis d'une couche ferromagnétique couplée

avec une couche antiferromagnétique, le SRO jouant dans notre cas le rôle de l'antiferromagnétique. Ce cycle mineur arbore un comportement inhabituel : il est asymétrique en aimantation. Il peut en effet se décomposer en deux parties : une partie linéaire entre 50mT et 10mT, et une partie hystérétique entre +10mT et -10mT. Cette asymétrie du cycle mineur n'a pas été observée par Ke et coauteurs [37, 38] dans leurs bicouches LSMO/SRO. Pour les études des super-réseaux, les auteurs ne présentent pas de cycles mineurs. Le zoom de cette partie hystérétique, présenté dans l'encart de la Figure IV-16 b), montre que le cycle est décalé de 1mT vers les champs positifs, ce qui est une autre signature du couplage antiferromagnétique à l'interface du LSMO et du SRO. Ce décalage en champ est appelé « positive exchange bias » par analogie avec les systèmes F/AF. Le cycle mineur n'est pas centré sur une aimantation nulle à cause de l'aimantation du SRO.

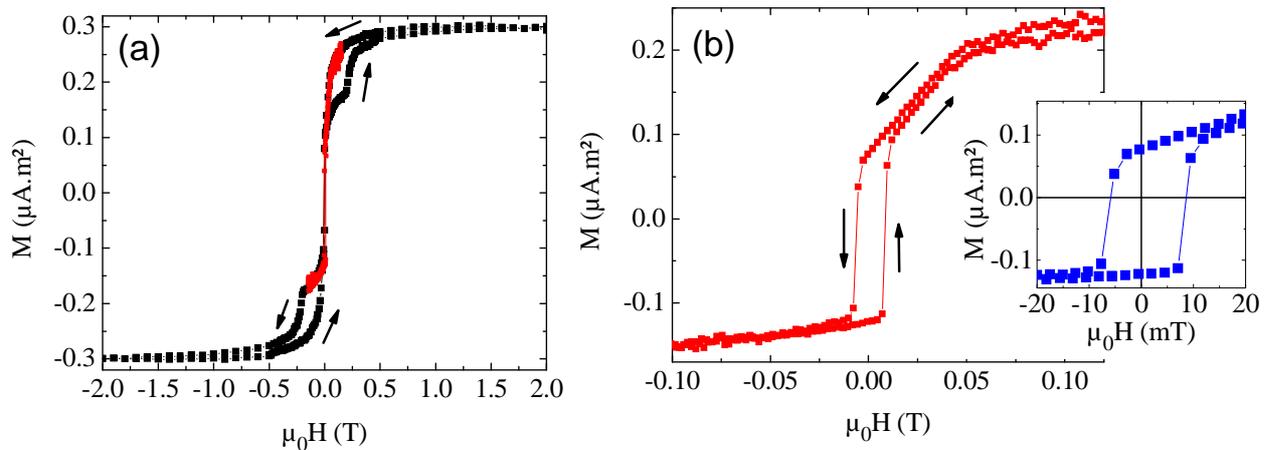


Figure IV-16 : (a) Cycle d'hystérésis magnétique de la bicouche A LSMO(16.5nm)/ SRO(22.3nm) (cycle majeur), mesuré par SQUID. (b) Cycle d'hystérésis magnétique de la couche de LSMO (cycle mineur) mesuré par VSM, après saturation à +1T, la couche de SRO restant donc bloquée dans la direction des champs positifs. En encart est présenté un zoom de la partie hystérétique centrale du cycle mineur, sur laquelle un décalage du cycle vers les champs positifs de 1mT est observé. Les flèches donnent le sens de balayage du champ magnétique.

Un cycle mineur a aussi été mesuré après saturation de la bicouche à -1T (Figure IV-17 (a)). Ainsi, le SRO est bloqué dans la direction des champs négatifs. Le cycle est asymétrique avec une partie linéaire à champ négatif et une partie hystérétique autour de zéro, mais décalée de -1mT en champ. La superposition Figure IV-17 (b) du cycle mineur après saturation à +1T et du cycle mineur après saturation à +1T inversé (le champ et l'aimantation sont multipliés par -1), montre que les deux cycles sont les exacts symétriques l'un de l'autre.

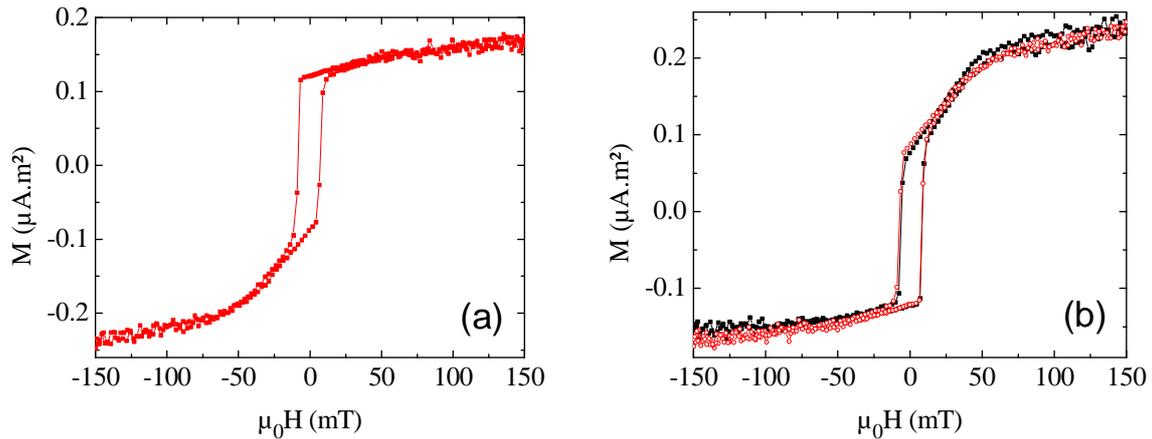


Figure IV-17 : Cycles mineurs mesurés par VSM à 80K sur la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm). Ces cycles correspondent au retournement de l'aimantation du LSMO seul, le SRO restant bloqué, après saturation à +1T (a) et -1T (b). En (b) sont superposés le cycle mineur après saturation à +1T (en noir) et le symétrique du cycle mineur après saturation à -1 T (le champ et l'aimantation sont multipliés par -1) (en rouge).

Nous avons aussi vérifié que ces cycles mineurs étaient reproductibles quelle que soit la valeur du champ magnétique appliqué lors du refroidissement. Le point important est d'appliquer un champ de saturation, à la température de mesure, supérieur au champ coercitif du SRO afin de saturer l'aimantation du SRO dans la direction voulue.

Enfin, nous rappelons que ces mesures ont été réalisées avec un champ magnétique appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ , c'est-à-dire dans la direction parallèle aux marches. Afin d'étudier l'effet des marches sur le magnétisme, un cycle mineur et majeur ont aussi été mesurés avec un champ magnétique appliqué dans la direction  $[-110]_{c,STO}$ , c'est-à-dire dans la direction perpendiculaire aux marches. Les cycles mesurés avec le champ appliqué dans les deux directions se superposent parfaitement. Ainsi, nous avons vérifié que le LSMO possède bien une anisotropie biaxiale puisque les axes  $[110]_{c,STO}$  et  $[-110]_{c,STO}$  sont équivalents. Enfin, les marches n'ont aucun effet, ni sur l'anisotropie des couches ni sur le couplage.

### Conclusion de l'étude magnétique de la bicouche LSMO/SRO

La bicouche A LSMO/SRO se comporte magnétiquement comme deux couches ferromagnétiques de champs coercitifs différents et couplées antiferromagnétiquement. Ces bicouches LSMO/SRO peuvent être étudiées comme un système F/AF, le SRO jouant le rôle du film AF, grâce à sa forte coercivité. Le cycle d'hystérésis du LSMO ou cycle mineur peut donc être mesuré, alors que l'aimantation du SRO est bloquée dans une direction. Une asymétrie inhabituelle et inexplicée est observée sur ce cycle mineur lorsque le champ magnétique est appliqué selon la direction  $[110]_{c,STO}$ . Dans cette direction le champ est appliqué parallèlement à un axe de facile aimantation du LSMO et est à  $45^\circ$  de celui du SRO. Le cycle mineur peut alors être décomposé en une partie linéaire à champs positifs et une partie hystérétique autour de zéro. Un décalage en champ ou « exchange bias » est observé

dans la partie hystérétique, ce qui est le comportement attendu dû au couplage antiferromagnétique. Une différence importante avec les systèmes F/AF est que le champ de saturation de la bicouche plutôt que le champ de refroidissement est le paramètre important et contrôlant la valeur de « l'échange bias ». En effet il est possible dans les bicouches SRO/LSMO de retourner l'aimantation du SRO à basse température et donc la valeur du décalage en champ du cycle mineur. En outre, afin d'expliquer l'asymétrie du cycle mineur, un modèle, basé sur la présence de deux forces de couplage antiferromagnétique à l'interface entre le LSMO et le SRO, a été développé. Ce modèle est justifié par des simulations utilisant un modèle de type Stoner-Wohlfarth et vérifié par des mesures réalisées en réflectivité de neutrons polarisés. Des cycles mineurs asymétriques ont été observés dans d'autres systèmes, mais sont imputés à des origines qui ne peuvent pas s'appliquer à notre cas (voir Annexe E).

#### IV.5.3 Le modèle à deux couplages : simulations et mesures de PNR

Le modèle à deux couplages considère que le couplage antiferromagnétique à l'interface entre le LSMO et le SRO n'est pas homogène, mais qu'il existe deux forces de couplage : un couplage faible  $J_1$  et un couplage fort  $J_2$ . Ainsi, lors du cycle mineur de la bicouche, l'aimantation du LSMO ne se retournera pas de façon homogène suivant le couplage qu'il subira à l'interface avec le SRO.

##### IV.5.3.1 Modèle utilisé pour les simulations

Des simulations de ce modèle à deux couplages, basées sur le modèle de Stoner-Wohlfarth, ont été réalisées. Les aimantations des deux couches magnétiques sont considérées équivalentes à des macrospins (pas de domaines magnétiques), planaires dans le plan  $(001)_{c,STO}$  et couplées antiferromagnétiquement. Le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$  et les aimantations du LSMO et du SRO décrivent les angles  $\theta$  et  $\varphi$  respectivement avec la direction des champs positifs, comme indiqué sur la Figure IV-18.

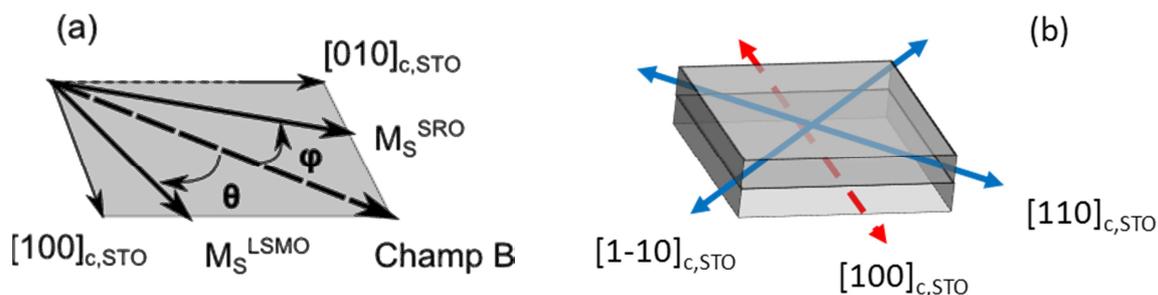


Figure IV-18 : Schémas dans le plan  $(001)_{c,STO}$ . (a) Les aimantations planaires du LSMO et du SRO forment les angles  $\theta$  et  $\varphi$  respectivement avec la direction du champ appliqué positif  $[110]_{c,STO}$ . (b) Représentation des anisotropies magnétocristallines planaires du LSMO (flèches bleues) et du SRO (flèche pointillée rouge) pour un variant de type Y ou Y'.

L'énergie magnetocristalline du LSMO est biaxiale selon les directions  $[110]_{pc,LSMO}$  et  $[-110]_{pc,LSMO}$  comme indiqué sur la Figure IV-14. Puisque sur chaque variant le SRO possède un

seul axe de facile aimantation, qui est dans tous les cas à 45° de la direction du champ magnétique appliqué, nous avons considéré l'énergie magnétocristalline du SRO comme uniaxiale selon la direction  $[010]_{pc,SRO}$ . De plus, comme le champ magnétique est appliqué dans le plan de la bicouche, seule la composante planaire de l'aimantation du SRO est considérée.

L'énergie totale magnétique de la bicouche  $E_{Tot}$  (en J/m<sup>2</sup>) est la somme des énergies Zeeman  $E_{Zeeman}$  et des énergies magnétocristallines  $E_{MC}$  des deux couches magnétique, et du couplage antiferromagnétique entre les deux couches  $E_{Echange}$ .

$$E_{TOT} = E_{MC} + E_{Zeeman} + E_{Echange} \quad IV-1$$

Chaque terme est alors exprimé de la façon suivante :

$$E_{MC} = \frac{K_1^{LSMO}}{4} t_{LSMO} \sin^2(2\theta) + K_1^{SRO} t_{SRO} \sin^2(\varphi - 45^\circ) \quad IV-2$$

$$E_{Zeeman} = - \left[ M_s^{LSMO} t_{LSMO} \cos(\theta) + M_s^{SRO} t_{SRO} \cos(\varphi) \right] \mu_0 H \quad IV-3$$

$$E_{Echange} = -J \cos(\theta - \varphi) \quad IV-4$$

$K_1^{LSMO}$  et  $K_1^{SRO}$  sont les énergies magnétocristallines du LSMO et du SRO,  $M_s^{LSMO}$  et  $M_s^{SRO}$  sont les aimantations à saturations des couches de LSMO et de SRO dont les épaisseurs sont définies par  $t_{LSMO}$  et  $t_{SRO}$  respectivement. Enfin  $J$  est la force du couplage antiferromagnétique à l'interface et  $H$  est la valeur du champ magnétique.

L'énergie totale  $E_{Tot}$  est ensuite minimisée à l'aide d'un algorithme de Quasi-Newton BFGG [50, 51] afin de déterminer le couple d'angles  $(\theta, \varphi)$  correspondant au minimum local pour le champ  $H$ . Ce couple d'angles  $(\theta, \varphi)$  donne la configuration magnétique stable de la bicouche pour le champ  $H$ . Le champ  $H$  est ensuite balayé pour décrire le cycle d'hystérésis voulu, et pour chaque champ  $H$ , un couple d'angles  $(\theta, \varphi)$  est calculé. Le minimum local est dépendant de l'historique et donc permet d'obtenir un cycle d'hystérésis (voir Annexe F).

Nous avons ensuite calculé, à partir du couple d'angles  $(\theta, \varphi)$ , la valeur de la projection de l'aimantation totale de la bicouche sur la direction d'application du champ, qui en fait la valeur mesurée par SQUID et VSM. Nous appellerons ensuite cette projection, l'aimantation  $M$  et nous la calculerons de la façon suivante :

$$M = M_s^{LSMO} \cos(\theta) + M_s^{SRO} \cos(\varphi) \quad IV-5$$

$$\text{Avec } M_s^{LSMO} = \frac{m_z^{LSMO} t_{LSMO} S}{a_{LSMO}^3} \text{ et } M_s^{SRO} = \frac{m_z^{SRO} t_{SRO} S}{a_{SRO}^3} \quad IV-6$$

où  $M_s^{LSMO}$  ( $M_s^{SRO}$ ) est l'aimantation à saturation du LSMO (SRO),  $a_{LSMO}^3$  ( $a_{SRO}^3$ ) est le paramètre de la maille pseudo cubique du LSMO (SRO),  $m_z^{LSMO}$  ( $m_z^{SRO}$ ) est le moment

magnétique par maille primitive du LSMO (SRO),  $t_{LSMO}$  ( $t_{SRO}$ ) est l'épaisseur de la couche de LSMO (SRO) et S est la surface de l'échantillon.

#### IV.5.3.2 Le modèle à deux couplages

D'après le modèle à deux couplages, deux forces de couplage antiferromagnétique sont présentes à l'interface. La bicouche est alors artificiellement séparée en deux zones différentes : une zone dans laquelle un couplage faible  $J_1$  est présent à l'interface et une zone dans laquelle un couplage fort  $J_2$  est présent à l'interface. L'aimantation  $M$  sur chacune de ces zones peut être calculée. L'aimantation totale de la bicouche  $M_{Tot}$  est ensuite obtenue en moyennant les aimantations  $M$  calculées sur les deux zones et en considérant une pondération des zones dues à leur proportion d'occupation de la bicouche.

Des simulations du cycle mineur sont présentées Figure IV-19 (a). L'aimantation du LSMO dans les zones de faible couplage possède un cycle d'hystérésis très abrupt. L'énergie magnétocristalline du LSMO domine le couplage ce qui a pour conséquence de décaler le cycle vers les champs positifs. Dans les zones de fort couplage, le renversement de l'aimantation du LSMO est dominé par le couplage antiferromagnétique. L'aimantation du LSMO se retourne linéairement avec le champ pour s'aligner antiparallèlement à l'aimantation du SRO dès que l'énergie Zeeman est assez faible. Plus le couplage est fort, plus la pente est faible (en valeur absolue). En moyennant l'aimantation sur les deux zones, le cycle obtenu (Figure IV-19 (c)) est similaire aux cycles mineurs expérimentaux. Sur ces cycles les zones de faible couplage sont responsables de la partie hystérétique et les zones de fort couplage de la partie linéaire du cycle. Il faut aussi noter que le SRO reste bloqué non pas suivant la direction du champ positif, mais autour de son axe de facile aimantation  $[010]_{pc,SRO}$ , c'est-à-dire à  $45^\circ$  de la direction du champ (Figure IV-19 (d)), ce qui sera vérifié par la suite par les mesures PNR. Enfin, nous avons aussi simulé le cycle mineur avec une valeur de couplage moyenne  $J_3 = (J_1 + J_2)/2$  (Figure IV-19 (b)). Pour ces valeurs de couplage, l'énergie magnétocristalline et l'énergie d'échange sont du même ordre de grandeur, l'aimantation du LSMO se retourne en deux fois c'est-à-dire en passant un état stable correspondant à l'axe facile perpendiculaire du LSMO. Ce type de retournement est différent de celui du cycle mesuré expérimentalement.

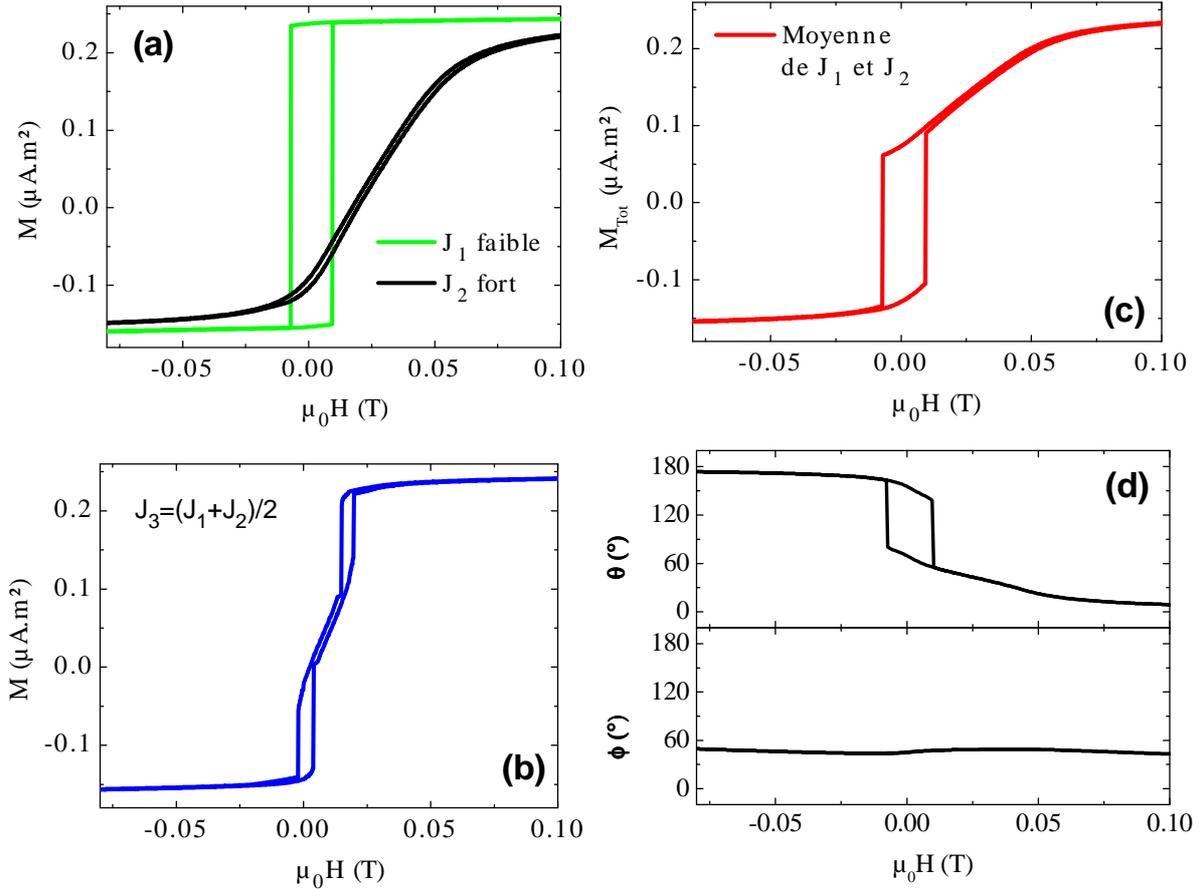


Figure IV-19 : Simulation de cycles mineurs, avec un couplage faible  $J_1$  et un couplage fort  $J_2$  (a), un couplage moyen  $J_3$  (b) ainsi que la moyenne des cycles  $J_1$  et  $J_2$  (c). Les cycles d'hystérésis des angles  $\theta$  et  $\phi$  de l'aimantation du LSMO et du SRO, correspondant aux cycles d'hystérésis (c) sont présentés en (d).

#### IV.5.3.3 Résultats des simulations

Grâce à la superposition des aimantations mesurées et simulées (présentées Figure IV-19), nous avons pu déterminer les paramètres non connus que sont les valeurs de couplage  $J_1$  et  $J_2$ , le ratio surfacique entre les deux zones et les constantes d'anisotropie du LSMO et du SRO. En effet, la surface de l'échantillon, ainsi que le paramètre de maille des mailles pseudo-cubiques sont connus, les épaisseurs des couches sont mesurées par réflectivité de RX et les moments magnétiques par maille primitive du LSMO et du SRO sont déterminés à l'aide des mesures de PNR qui seront présentées par la suite. La détermination de paramètres inconnus se fait de la façon suivante : les constantes d'anisotropies sont ajustées à l'aide des champs coercitifs du LSMO et du SRO.  $J_1$  est déterminé par le décalage en champ de la partie hystérétique du cycle mineur et  $J_2$  par la pente de la partie linéaire du cycle mineur. Le ratio est résolu par la hauteur d'intersection entre la partie linéaire et la partie hystérétique.

Les simulations faites sur la bicouche LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm) sont présentées Figure IV-20 et les paramètres de simulation sont résumés dans le Tableau IV-2. Les constantes

d'anisotropie obtenues  $K_1^{LSMO} = 2 \text{ kJ/m}^3$  et  $K_1^{SRO} = 25 \text{ kJ/m}^3$  sont du même ordre de grandeur que celles publiées dans la littérature [33, 52]. Les valeurs des couplages antiferromagnétiques  $J_1 = -13 \mu\text{J/m}^2$  et  $J_2 = -320 \mu\text{J/m}^2$  sont présentes à l'interface sur des zones équivalentes en surface (le ratio est de 0.5/0.5). Le couplage fort  $J_2$  est du même ordre de grandeur que les valeurs les plus élevées publiées sur les couches antiferromagnétiques, comme le CoO ( $400 \mu\text{J/m}^2$ ) ou le IrMn ( $10\text{-}190 \mu\text{J/m}^2$ ) [53]. L'accord entre la simulation et le cycle mineur mesuré est plutôt bon (Figure IV-20 (a)). Ainsi, le LSMO formerait des zones en proportion équivalentes dans lesquelles le LSMO aurait un comportement magnétique différent à cause de valeurs de couplages antiferromagnétiques différentes à l'interface.

En ce qui concerne le cycle majeur, et donc principalement le renversement du SRO à fort champ, l'accord est un peu moins bon. Nous avons alors testé une simulation basée sur la présence d'un seul couplage à l'interface  $J_3$ , mais dont la valeur est la moyenne des couplages faible  $J_1$  et fort  $J_2$  obtenus sur le cycle mineur. Le résultat est présenté Figure IV-20 (b). Il est difficile de trancher entre les deux simulations. Il apparaît donc que la couche de SRO aurait un comportement magnétique plus homogène et ressentirait une valeur de couplage moyenne. Cependant il n'est pas possible d'exclure la possibilité d'une petite inhomogénéité de couplage ou de constante d'anisotropie qui pourrait expliquer le trainage lors du retournement à fort champ de la couche de SRO. Néanmoins, ce trainage magnétique peut aussi avoir pour origine une couche piégée à l'interface avec le STO. Pour finir, quel que soit le modèle utilisé, le renversement du SRO observé sur le cycle majeur est donc dû au retournement de l'aimantation du SRO de  $\pm 45^\circ$  à  $\pm 135^\circ$  c'est-à-dire selon les directions de son axe de facile aimantation, à cause de la forte anisotropie magnétocristalline du SRO. L'aimantation du SRO s'aligne ensuite progressivement avec le champ appliqué. Cet alignement progressif est difficilement observable sur les cycles majeurs en raison de la faible valeur du moment du SRO.

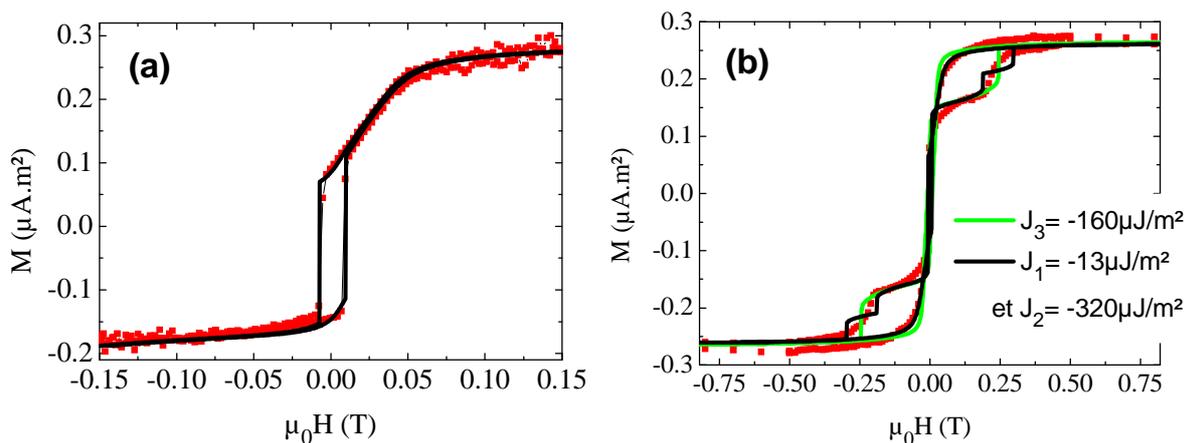


Figure IV-20 : Cycles majeurs a) et mineurs b) simulés (lignes) et mesurés (points). Les courbes expérimentales sont identiques à la Figure IV-16. Deux types de simulation sont réalisées sur le cycle majeur : en noir en utilisant deux forces de couplage à l'interface  $J_1$  et  $J_2$  et en vert en utilisant une seule force de couplage  $J_3 = (J_1 + J_2)/2$

		LSMO	SRO
Epaisseur	nm	16.5	22.3
Moment magnétique par maille	$\mu_B/m.a.$	3.2	0.8
Constante d'anisotropie	$kJ/m^3$	2	25

		Domaines faiblement couplés	Domaines fortement couplés
Force du couplage	$kJ/m^2$	-13	-320
Ratio entre les domaines	Sans unité	0.5	0.5

Tableau IV-2 : Paramètres fixés (grisés) et libres (non grisés) de simulation des cycles majeurs et mineurs de la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm) à 80K et présenté dans la Figure IV-20.

#### IV.5.3.4 Vérification du modèle à deux couplages : mesures de réflectivité de neutrons polarisés

Des mesures de PNR ont ensuite été réalisées pour déterminer le moment magnétique du LSMO et du SRO ainsi que la configuration magnétique de la bicouche, c'est-à-dire le couple d'angles ( $\theta$  et  $\varphi$ ), à des points cruciaux des cycles d'hystérésis. Ceci permettra de vérifier le modèle à deux couplages.

Nous allons présenter les résultats sur quatre points de mesures PNR, qui résument toutes les mesures faites et présentées en Annexe G. Ces mesures nous ont permis de déterminer le renversement magnétique de la bicouche. Après saturation de la bicouche à 0.5T, le champ magnétique est réduit au fur et à mesure pour réaliser dans l'ordre les mesures 1 à 440mT, 2 à 22mT, 3 à 4.4mT et 4 à -22mT, comme présenté dans le Tableau IV-3 et sur la Figure IV-21 b).

Point de mesure	1	2	3	4
Champ (mT)	440	22	4.4	-22

Tableau IV-3 : Champs magnétiques auxquels les points de mesures PNR ont été réalisées.

La mesure de PNR au point 3 est présentée à la Figure IV-21 (a) avec sa simulation. Le désaccord du spin-flip mesuré et simulé à grands angles a probablement pour origine une petite perte du taux de polarisation des neutrons qu'il est difficile de supprimer. Pour simuler ces courbes de réflectivité nous avons utilisé les paramètres donnés dans le tableau Figure IV-21. Les paramètres à ajuster sont le moment magnétique de chaque couche ainsi que l'angle que fait leur aimantation avec la direction des champs positifs =  $[110]_{c,STO}$ . Le modèle à deux couplages a aussi été intégré lors de la simulation. Les courbes de réflectivités sont calculés pour deux « jeux » de paramètres de simulation puis additionnées avec une pondération qu'il est possible d'ajuster. Il s'avère que tous les paramètres hormis l'angle de l'aimantation du LSMO peuvent être considérés comme constants d'un jeu de paramètres à l'autre, et que la pondération entre les deux zones est de 0.5/0.5. Pour chaque point de PNR, un couple d'angles ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ) a été extrait des simulations, est présenté Figure IV-21 (c) et (d), et

comparé aux simulations faites avec le modèle de Stoner-Wohlfarth à deux couplages.  $\theta_1$  et  $\theta_2$  correspondent aux angles entre l'aimantation du LSMO et la direction du champ magnétique positif appliqué sur les zones de faible couplage  $J_1$  et de fort couplage  $J_2$  respectivement. Les simulations sont en très bon accord avec les mesures PNR en ce qui concerne les zones de faible couplage. L'accord est un peu moins bon pour les zones de couplage fort et peut probablement être expliqué par un retournement qui n'est pas tout à fait homogène dans les zones de fort couplage. L'angle  $\varphi$  déterminé pour les points 1, 2 et 3 est de  $45^\circ$  et de  $135^\circ$  pour le point 4, aux incertitudes de mesures près et au signe près, ce qui est en accord avec les simulations du cycle mineur et le fait que l'aimantation du SRO s'aligne avec son axe de facile aimantation orienté à  $45^\circ$  du champ magnétique appliqué. Un champ plus grand que 0.5T est nécessaire pour aligner complètement l'aimantation du SRO avec le champ magnétique. De par les incertitudes de mesure, il est difficile de conclure quant au couplage ressenti par le SRO, et au comportement précis de l'aimantation de la couche de SRO.

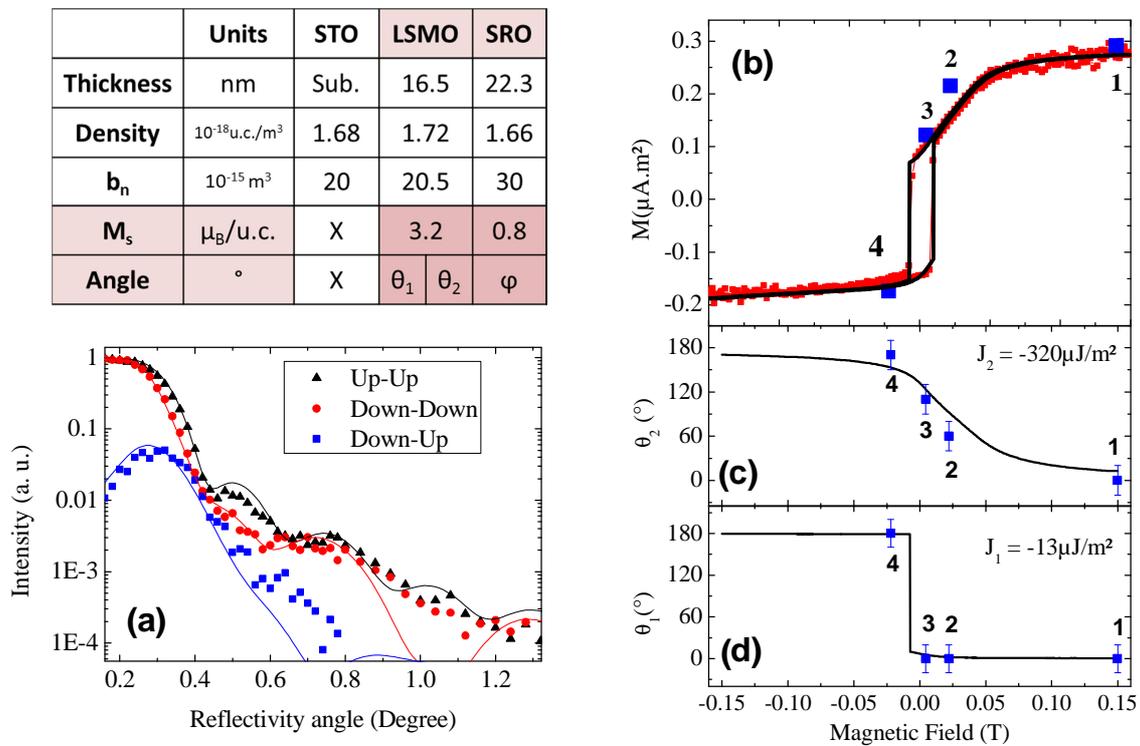


Figure IV-21 : Tableau récapitulatif des paramètres de simulation des courbes de réflectivité des neutrons. Les paramètres à ajuster sont les moments magnétiques et les angles des deux couches. (a) Mesure de PNR à la position 2 (+4.4mT après saturation à +0.5T). Les points expérimentaux sont superposés aux simulations basées sur le modèle à deux couplages. (b) Cycle mineur du LSMO mesuré (points rouges) et simulé (ligne noire). Les carrés bleus correspondent aux aimantations calculées à partir des mesures PNR. Ces points de mesures PNR sont numérotés de 1 à 4 suivant les valeurs de champ du Tableau IV-3. Le point 1 a été déplacé à 150mT afin qu'il puisse apparaître sur le cycle mineur. (c) et (d) Angles simulés (lignes noires) et déterminés à partir des mesures PNR (carrés bleus) que forme l'aimantation du LSMO avec la direction du champ positif dans la zone de couplage faible ( $\theta_1$ ) et dans la zone de couplage fort ( $\theta_2$ ).

Enfin, il est possible de noter que le moment magnétique par maille primitive du LSMO ( $3.2\mu\text{B}/\text{uc}$ ) est plus faible que les  $3.7\mu\text{B}/\text{uc}$  attendus dans le matériau massif à 5K, mais peut être expliqué par la température de mesure (80K). Le moment du SRO est lui de  $0.8\mu\text{B}/\text{uc}$ . Cependant le SRO possède aussi une composante magnétique hors du plan. En considérant l'aimantation du SRO à  $45^\circ$  hors du plan, le moment total du SRO est estimé à  $1.13\mu\text{B}/\text{uc}$ . Cette valeur est en adéquation avec les valeurs de la littérature.

Ainsi les simulations basées sur un modèle de Stoner-Wohlfarth et les mesures de PNR, faites en utilisant un modèle à deux couplages à l'interface de la bicouche, sont en très bon accord avec le cycle mineur mesuré expérimentalement par VSM. Il semblerait donc que le couplage antiferromagnétique à l'interface des bicouches ne soit pas homogène.

#### *IV.5.3.5 Origines possibles des deux couplages*

Bien que le modèle à deux couplages semble expliquer les cycles mineurs, l'origine physique de ces deux couplages est encore partiellement incomprise. Plusieurs échantillons réalisés à 2 ans d'intervalle et avec un laser KrF différent reproduisent la même asymétrie du cycle mineur. L'origine de ces couplages semble donc intrinsèque au système LSMO/SRO et non pas à un artefact de croissance.

A cause de sa maille orthorhombique, les paramètres de mailles  $a$  et  $b$  du SRO sont différents. La surface avec le LSMO n'est donc pas complètement plane, mais peut présenter une oscillation à cause de la dissymétrie de la maille du SRO. Le LSMO étant ferroélastique [54], l'oscillation de l'interface pourrait induire une variation de magnétisme et donc être à l'origine des deux forces de couplage entre le LSMO et le SRO. Cette oscillation de la surface du LSMO se traduirait par l'introduction de pics satellites de part et d'autre des plans de Bragg du LSMO, dans une cartographie de l'espace réciproque [32]. Nous avons observé des pics parasites sur les cartographies de l'espace réciproque autour du plan de Bragg (220) du LSMO (Figure IV-22), mais ceux-ci sont reliés à des pics parasites observés autour du substrat. Ce n'est donc pas une oscillation à la surface du LSMO qui peut expliquer les deux couplages.

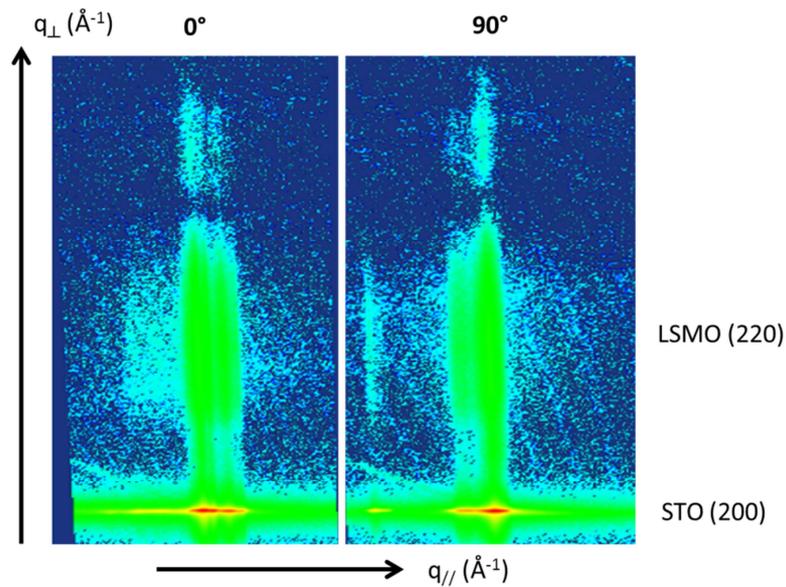


Figure IV-22 : Cartographie symétrique de l'espace réciproque par diffraction de RX alignées sur les plans de Bragg (200) du STO et (220) du LSMO et réalisée sur la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm). Le vecteur de diffusion hors du plan  $(001)_{c,STO}$   $q_{\perp}$  est égal à  $4\pi\sin(\theta/\lambda)$ , où  $\theta$  l'angle de Bragg.  $q_{\parallel}$  est le vecteur de diffusion dans le plan  $(001)_{c,STO}$ . Ces cartographies sont zoomées en  $q_{\parallel}$  par rapport aux cartographies présentées dans la Figure IV-12.

Le couplage antiferromagnétique à l'interface entre le LSMO et le SRO est habituellement attribué à la liaison Ru-O-Mn. Le LSMO et le SRO peuvent être vu comme un empilement successif des plans  $\text{LaSrO}$  et  $\text{MnO}_2$  pour le LSMO et des plans  $\text{Sr}^{2+}\text{O}^{2-}$  et  $\text{Ru}^{4+}\text{O}_2^{2-}$  pour le SRO. La liaison Ru-O-Mn peut donc être formée si à l'interface les plans suivants sont empilés :  $\text{RuO}_2\text{-SrO-MnO}_2$  ou  $\text{RuO}_2\text{-LaSrO-MnO}_2$  ou  $\text{RuO}_2\text{-MnO}_2$ . Le dernier empilement possible,  $\text{SrO-LaSrO}$ , ne peut pas former la liaison Ru-O-Mn. Les combinaisons pour lesquelles le SRO se termine par le plan  $\text{RuO}_2$  sont peu probables puisque le Ruthénium est un atome qui s'oxyde très facilement et est très volatile. Donc à partir d'une monoterminaison SrO, le LSMO a deux possibilités d'empilement. L'un produirait la liaison Ru-O-Mn et donc un fort couplage tandis que l'autre ne pourrait pas former la liaison Ru-O-Mn. Donc, une inhomogénéité de la terminaison du LSMO à l'interface pourrait être à l'origine des deux couplages.

Il est ensuite possible de considérer une interface parfaite de type  $\text{RuO}_2\text{-SrO-MnO}_2$ , les différents variants orthorhombiques du SRO, X, X', Y et Y', de par leur dissymétrie de paramètres de maille planaires, peuvent introduire des distorsions de longueurs et d'angle dans la liaison Ru-O-Mn et modifier la valeur du couplage à l'interface LSMO/SRO. Ces variants forment des domaines de d'ordre de la centaine de nm.

Une autre possibilité pourrait être due à la maille du SRO elle-même. Deux mailles pseudo cubiques sont nécessaires pour décrire la maille du SRO orthorhombique, car les octaèdres  $\text{RuO}_6$ , ne sont pas déformées de la même façon sur ces deux mailles pseudo cubiques (Figure

IV-1 c). Ces deux mailles pseudo cubiques peuvent donc se retrouver à l'interface avec le LSMO et induire deux forces de couplage différentes à l'interface. Cependant, la taille de ces zones serait donc de l'ordre de la maille atomique. Sachant que la taille des parois des domaines magnétiques dans le LSMO est de l'ordre de la dizaine de nm, ces zones de couplages sont trop petites pour être vu séparément par l'aimantation du LSMO et cette hypothèse n'est pas pertinente pour expliquer les observations expérimentales (voir ci-dessous).

De plus, la couche de SRO possède une composante magnétique hors du plan. Via un couplage dipolaire, un couplage peut être induit sur l'aimantation du LSMO. En considérant uniquement la valeur de la composante hors du plan de l'aimantation du SRO ( $10^5 \text{ A.m}^{-1}$ ), et en modélisant la paroi, entre deux domaines où le SRO est aimanté vers le haut et vers le bas, par un fil parcouru par un courant, il est possible d'estimer qu'un champ de 20mT est appliqué parallèlement à l'aimantation du LSMO sur les deux premiers nm de LSMO à l'interface. Ce champ augmente et diminue très vite en profondeur dans le LSMO et il est localisé au niveau des parois magnétiques du SRO, ce qui rend son action très localisée. De plus cette valeur de champ a été surestimée car elle ne tient pas compte du fait que le SRO a aussi une composante planaire, et que des variants sont présents. L'aimantation du SRO formera donc des structures en zig-zig qui sont beaucoup plus stables magnétiquement et qui réduisent drastiquement le champ dipolaire créé. Outre la faible intensité de ce couplage dipolaire, il est difficile d'expliquer la présence de deux forces de couplage à l'aide de ce couplage dipolaire.

Enfin, des mesures de PNR en hors spéculaire auraient pu nous aider à déterminer la taille des zones des deux couplages. Cependant à cause des transitions cristallographiques dans le STO, le substrat se plie à basse température entraînant une « rocking curve » élargie, voir avec plusieurs pics, rendant impossible l'analyse cette mesure hors spéculaire. Néanmoins grâce à la longueur de cohérence des neutrons de 10-20 $\mu\text{m}$  [55] et puisque les simulations des mesures PNR rendent compte du modèle à deux couplages, la taille des domaines peut être estimée à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ .

Les deux forces de couplage antiferromagnétique à l'interface du LSMO et du SRO pourraient donc être créées par les variants dans le SRO ou bien une terminaison non homogène du LSMO à l'interface, tout en sachant que d'après les mesures de réflectivité de neutrons polarisés, les domaines de couplages différents sont larges c'est-à-dire supérieurs au  $\mu\text{m}$ .

#### *IV.5.3.6 Conclusion*

Une asymétrie inhabituelle est observée sur le cycle d'hystérésis du LSMO d'une bicouche LSMO/SRO lorsque le champ magnétique est appliqué selon la direction  $[110]_{\text{c,STO}}$ . Afin d'expliquer cette asymétrie du cycle mineur, nous proposons un modèle dans lequel le couplage antiferromagnétique à l'interface du LSMO et du SRO n'est pas homogène. Des domaines sont fortement couplés alors que d'autres sont faiblement couplés. L'aimantation du

LSMO se comporte alors différemment selon la valeur du couplage antiferromagnétique qu'elle subit à l'interface avec le SRO, ce qui induit l'asymétrie sur le cycle mineur (Figure IV-23). Les domaines du LSMO qui sont fortement couplés au SRO sont responsables de la partie linéaire du cycle mineur, les domaines du LSMO faiblement couplés sont responsables de la partie hystérétique du cycle. Des simulations basées sur un modèle de Stoner-Wolhfarth ainsi que des mesures de réflectivité de neutrons polarisés ont été réalisées afin de vérifier le modèle à deux couplages. Toutes les données sont en très bon accord en ce qui concerne le cycle mineur, c'est-à-dire le comportement magnétique du LSMO couplé au SRO (Figure IV-23). L'aimantation du SRO ne reste pas bloquée dans la direction de saturation du champ mais tend à s'aligner rapidement le long de sa direction de facile aimantation, c'est-à-dire à  $45^\circ$  de la direction des champs positifs. Le renversement à haut champ du cycle majeur correspond donc au renversement de l'aimantation du SRO de son axe facile vers la direction inverse. Enfin, l'origine des deux forces de couplage est inconnue mais pourrait être expliquée par la contrainte induite par les variants du SRO ou bien une double terminaison du LSMO à l'interface.

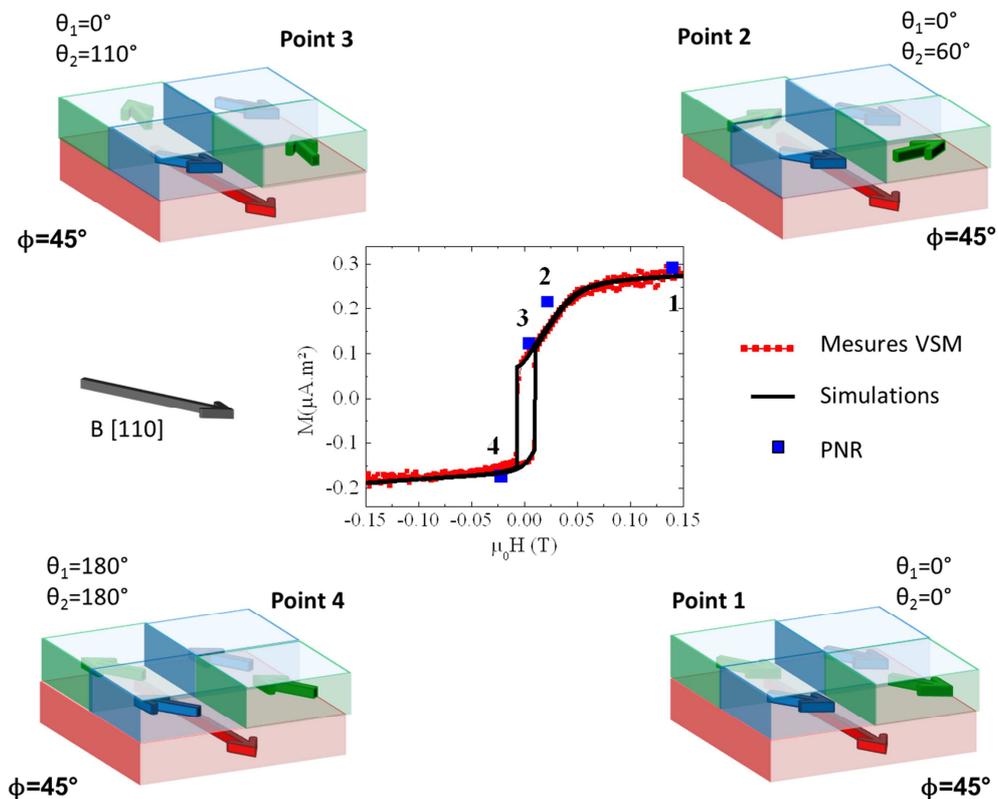


Figure IV-23 : Schémas représentant la configuration magnétique de la bicouche SRO/LSMO aux différents points de mesures PNR. Le champ magnétique est appliqué selon la diagonale des substrats, c'est-à-dire dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . L'aimantation du SRO est représentée par une flèche rouge, bloquée dans la direction de facile aimantation du SRO. L'aimantation du LSMO se comporte de façon différente selon le couplage avec le SRO. Les domaines fortement couplés au SRO (J2) sont représentées en vert, ceux faiblement couplés (J1) sont en bleu.

#### IV.5.4 Etude de l'orientation du champ magnétique appliqué dans le plan

Afin de compléter l'étude du couplage à l'interface du LSMO et du SRO, et de vérifier le modèle à deux couplages, nous avons réalisé des mesures en appliquant le champ magnétique dans différentes directions dans le plan des films. Des études du comportement magnétique de la bicouche en fonction du champ de refroidissement et de saturation de la bicouche, en fonction de la température et en champ magnétique perpendiculaire ont aussi été réalisées mais sont présentées en Annexe H, avec les résultats obtenus sur deux autres bicouches afin de prouver la reproductibilité des mesures.

L'étude du comportement magnétique de la bicouche en fonction de la direction d'application du champ magnétique a été réalisée afin de vérifier le modèle à deux couplages et d'étudier l'effet des variants du SRO. Ainsi des cycles mineurs (Figure IV-25) et majeurs (Figure IV-26) ont été mesurés avec un champ magnétique appliqué dans la direction  $[100]_{c,STO}$  et  $[010]_{c,STO}$ .

##### - Cycles mineurs

Nous avons tout d'abord cherché à simuler les cycles mineurs. Nous avons montré la présence de quatre variants dans le SRO. De plus, chaque variant possède une anisotropie uniaxiale dans la direction  $[010]_{c,STO}$  pour les variants X et X' et dans la direction  $[100]_{c,STO}$  pour les variants Y et Y' (voir schéma Figure IV-13 (b)). Le champ magnétique est donc appliqué soit selon un axe facile, soit selon un axe difficile du SRO. Ainsi, en considérant que sur chaque variant, la présence des deux couplages est possible, alors quatre configurations magnétiques sont possibles : un couplage fort et un couplage faible peuvent être associés à un axe de facile aimantation ou bien de difficile aimantation du SRO. Pour chaque configuration, une simulation du cycle mineur a été réalisée (Figure IV-24). Les conditions suivantes ont été utilisées pour les simulations :

- Dans les directions  $[100]_{c,STO}$  et  $[010]_{c,STO}$ , le champ magnétique est appliqué à  $45^\circ$  des axes faciles du LSMO, l'expression de l'énergie magnétocristalline du LSMO devient donc :

$$E_{MC}^{LSMO} = -\frac{K_1^{LSMO}}{4} t_{LSMO} \sin^2(2\theta) \quad IV-7$$

- Ensuite lorsque le champ est appliqué dans la direction  $[100]_{c,STO}$ , il est aligné avec la direction de difficile aimantation des variants X et X' et avec la direction de facile aimantation pour les variants Y et Y'. L'expression de l'énergie magnétocristalline du SRO devient donc :

$$E_{MC}^{SRO} = K_1^{SRO} t_{SRO} \sin^2(\varphi) \quad IV-8$$

- dans la direction de facile aimantation

$$E_{MC}^{SRO} = -K_1^{SRO} t_{SRO} \sin^2(\varphi)$$

IV-9

- De plus pour chaque direction facile et difficile du SRO, le couplage à l'interface entre le SRO et le LSMO peut être faible ( $J_1$ ) ou fort ( $J_2$ )
- Toutes les valeurs des autres paramètres sont celles utilisées et déterminées dans l'étude de la bicouche pour un champ magnétique appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ .

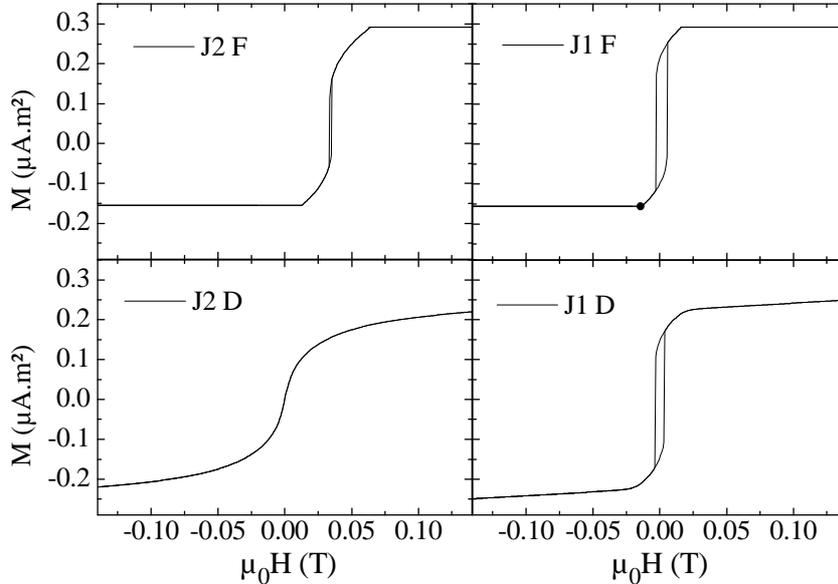


Figure IV-24 : Simulations de cycles mineurs pour quatre configurations : le champ magnétique est appliqué dans la direction facile aimantation (F) du SRO pour un couplage faible ( $J_1$ ) et fort ( $J_2$ ) ou dans la direction de difficile aimantation (D) du SRO pour un couplage faible ( $J_1$ ) et fort ( $J_2$ ).

A partir de ces quatre simulations, par combinaison linéaire, nous avons pu étudier différents scénarios possibles. L'hypothèse considérant que sur chaque variant du SRO un couplage faible et fort sont présents équivaut à une combinaison linéaire des quatre simulations avec des coefficients de 0.25, lorsque le champ magnétique est appliqué le long des directions  $[100]_{c,STO}$  et  $[010]_{c,STO}$ . Cette hypothèse est donc contradictoire avec le fait que les cycles mineurs mesurés sont différents dans ces deux directions. Un raisonnement similaire peut être mené pour réfuter l'hypothèse qu'un type de couplage serait associé aux variants X et Y et l'autre aux variants X' et Y', ce qui confirme ainsi la discussion du paragraphe précédent.

L'hypothèse qui permet de simuler le mieux les cycles mineurs pour un champ magnétique appliqué le long des directions  $[100]_{c,STO}$  et  $[010]_{c,STO}$  est la suivante : le couplage fort est associé aux variants X et X' et le couplage faible est associé aux variants Y et Y'. Ainsi, pour la direction  $B//[010]_{c,STO}$ , les deux simulations couplage faible/axe facile et couplage fort/axe difficile sont moyennées pour obtenir la simulation tracée Figure IV-25 (a). Pour la direction  $B//[100]_{c,STO}$ , ce sont les deux simulations couplage fort/axe facile et couplage faible/axe difficile qui sont moyennées. Le résultat est montré sur la Figure IV-25 (b). Les simulations décrivent qualitativement les cycles mineurs, alors que les deux comportements sont très

différents. Ainsi le couplage entre le LSMO et le SRO semblerait être dû à la différence de contraintes induit par les variants X et Y du SRO.

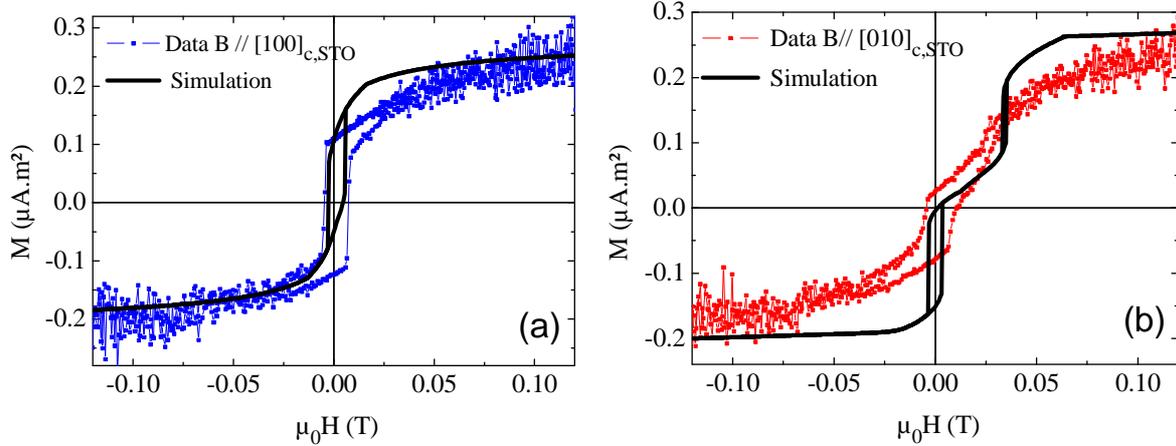


Figure IV-25 : Cycles mineurs mesurés sur la bicouche LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm), en appliquant le champ magnétique dans les directions  $[100]_{c,STO}$  (a) et  $[010]_{c,STO}$  (b) à 80K par VSM après saturation de la bicouche à +1T. Les simulations, basées sur l'hypothèse que le couplage fort est associé aux variants X et X' et que le couplage faible est associé aux variants Y et Y', sont représentées par des lignes.

Un dernier point à remarquer sur les cycles mineurs est que la configuration la plus intéressante pour les applications de spin-valves est celle possédant un SRO avec un seul type de variant et une force de couplage la plus grande possible. Il faudrait alors faire en sorte que le champ magnétique soit appliqué dans la direction de facile aimantation du SRO.

#### - Cycles majeurs

Nous nous sommes ensuite intéressés aux cycles majeurs mesurés en appliquant le champ magnétique dans différentes directions cristallographiques (Figure IV-26).

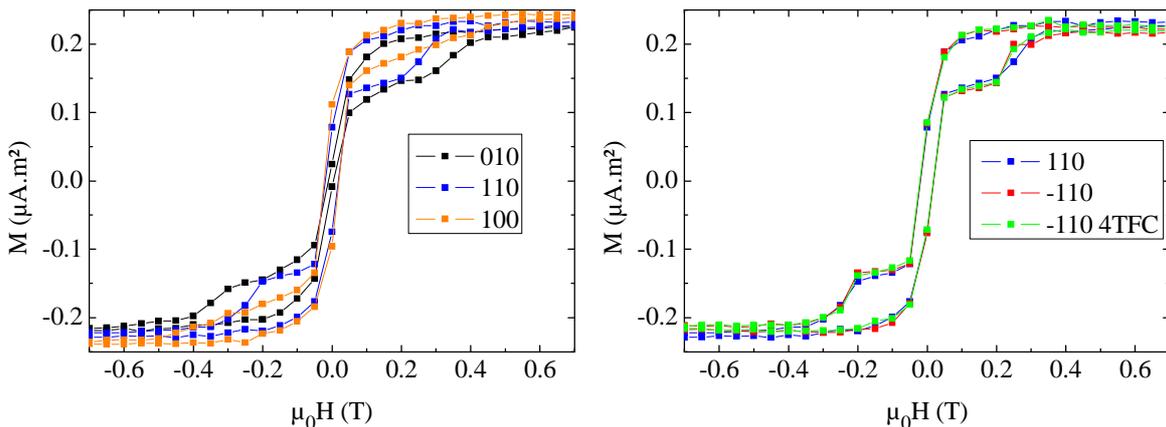


Figure IV-26 : Cycles majeurs de la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm) mesurées par SQUID à 10K avec le champ magnétique appliqué le long des directions  $[100]_{c,STO}$ ,  $[110]_{c,STO}$ ,  $[010]_{c,STO}$ , et  $[-110]_{c,STO}$ . Tous les cycles sont mesurés après un refroidissement sans champ magnétique excepté la dernière mesure dans la direction  $[-110]_{c,STO}$  qui a suivi un refroidissement sous 4T (4T FC).

Les cycles majeurs réalisés dans les directions  $[110]_{c,STO}$  et  $[-110]_{c,STO}$  avec un refroidissement sans champ ou à 4T sont superposables, confirmant la biaxialité de l'aimantation du LSMO et l'absence d'effet des marches du substrat, ainsi que l'importance de la saturation de la bicouche par rapport au champ de refroidissement.

Les simulations des cycles majeurs dans les différentes directions de champ magnétique, présentées Figure IV-27, ne permettent pas de déterminer l'effet du couplage sur le renversement de l'aimantation du SRO ainsi que son comportement magnétique. En effet, les simulations, basées sur l'hypothèse précédente que les deux variants du SRO sont à l'origine des deux couplages (Figure IV-27 (a)), ne sont pas en adéquation avec les mesures dans les directions  $[100]_{c,STO}$  et  $[010]_{c,STO}$ . Néanmoins, comme précédemment, comme les cycles majeurs mesurés dans ces deux directions sont différents, une asymétrie doit être présente dans le système. Nous avons essayé plusieurs modèles pour lesquels les simulations semblent rendre compte du comportement mesuré (présentées Figure IV-27 (b)). Ces simulations sont basées sur l'hypothèse que l'anisotropie magnétique du SRO est uniaxiale et qu'un seul couplage à l'interface est présent, de valeur  $J_3 = (J_1+J_2)/2$ . Cependant l'hypothèse du SRO uniaxial est fautive à cause des variants présents. Le modèle de Stoner-Wohlfarth est aussi probablement trop simple pour décrire correctement le comportement magnétique du SRO puisqu'il ne tient pas compte de la présence de domaines magnétiques.

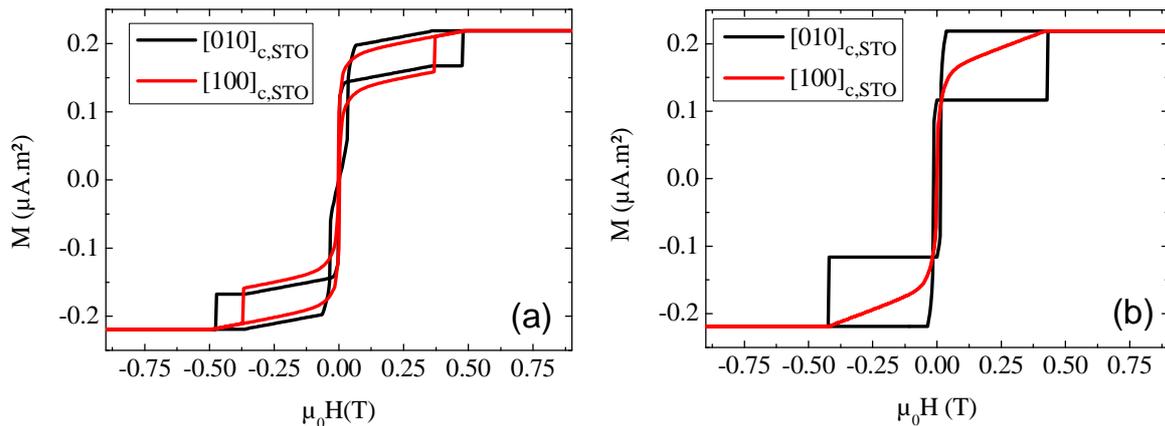


Figure IV-27 : Simulations des cycles majeurs dans les directions  $[100]_{c,STO}$  et  $[010]_{c,STO}$ . (a) En utilisant le modèle des deux couplages, identique à celui utilisé pour les cycles mineurs de la Figure IV-25. Ainsi, les simulations sont basées sur l'hypothèse que le couplage fort est associé aux variants  $X$  et  $X'$  et que le couplage faible est associé aux variants  $Y$  et  $Y'$  (b) En considérant le SRO uniaxial seulement et un couplage moyen  $J_3 = (J_1+J_2)/2$ . L'axe facile est considéré dans la direction  $[010]_{c,STO}$ .

#### IV.5.5 Conclusion

Nous avons testé le modèle à deux couplages en étudiant le comportement magnétique du LSMO couplé au SRO dans les bicouches, en appliquant le champ magnétique dans différentes directions dans le plan. Les simulations sont cohérentes avec les cycles mineurs si un type de couplage est associé à un type de variant du SRO. Cette mesure tend donc à prouver que les variants du SRO sont à l'origine des deux forces de couplage

antiferromagnétique à l'interface entre le LSMO et le SRO. Le modèle à deux couplages explique le comportement magnétique du LSMO couplés au SRO. Cependant, l'effet du couplage sur le comportement magnétique du SRO, c'est-à-dire les cycles majeurs, est plus difficile à analyser. Les simulations ne permettent pas de rendre compte du comportement magnétique du SRO, rendu complexe par la présence des variants. Le modèle de Stoner utilisé pour les simulations ne tient en effet pas du tout compte de la présence de domaines magnétiques dans le SRO, ni de la composante hors du plan du SRO.

#### IV.6 Etude de bicouches LSMO/SRO en fonction du mode de croissance du SRO

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la vicinalité et de l'orientation des marches du substrat ainsi que l'effet du mode de croissance du SRO, sur le couplage antiferromagnétique à l'interface du LSMO et du SRO. Le but des modifications des conditions de croissance est de modifier la proportion des variants X et Y présents dans le film de SRO de la bicouche. Les échantillons étudiés sont présentés dans le Tableau IV-4. Les cycles mineurs des bicouches ont tout d'abord été mesurés pour étudier l'évolution du couplage à l'interface du LSMO et du SRO. Puis des images en microscopie Kerr perpendiculaire nous ont permis d'étudier le renversement de l'aimantation hors du plan du SRO.

Echantillon		LSMO	SRO		Substrat		Croissance SRO	
N°	Nom	Epaisseur	Epaisseur	Mode de croissance	Substrat : Orientation /Miscut	Marches : Largeur /direction	T dépôt	Produit FL
B	PLD984	-	24nm	Couche par couche	STO(001) 0.1°	275nm //[110] <sub>c,STO</sub>	610°C	35
F	PLD1486	16nm	22.9nm	Nucléation+ coalescence	STO(001) 0.1°	200nm //[110] <sub>c,STO</sub>	590°C	95
G	PLD1487	13.5nm	19.7nm	Step-bunching	STO(001) 0.1°	225nm //[110] <sub>c,STO</sub>	610°C	3.9
E	PLD1485	16.5nm	23.5nm	Couche par couche	STO(001) 1°	23nm //[100] <sub>c,STO</sub>	610°C	3.3
H	PLD1488	14.4	20.7nm	Step-bunching	STO(001) 1°	23nm //[100] <sub>c,STO</sub>	610°C	3.2

*Tableau IV-4 : Caractéristiques des échantillons mesurés dans cette partie. Les échantillons sont des bicouches LSMO/SRO//STO, excepté l'échantillon B qui est une couche mince de SRO//STO. Les épaisseurs des couches données ainsi que les caractéristiques du substrat, et notamment la direction des marches due au désalignement ainsi que la largeur des terrasses. La surface du STO est alors terminée par le plan TiO<sub>2</sub>. Le mode de croissance du LSMO est de type couche par couche. Les conditions de croissance des films de SRO modifiées par rapport aux dépôts précédents (température de dépôt et produit flux de matière – largeur des marches (FL)) sont présentées. Les conditions de croissance du LSMO sont identiques à celles présentées dans le chapitre II.*

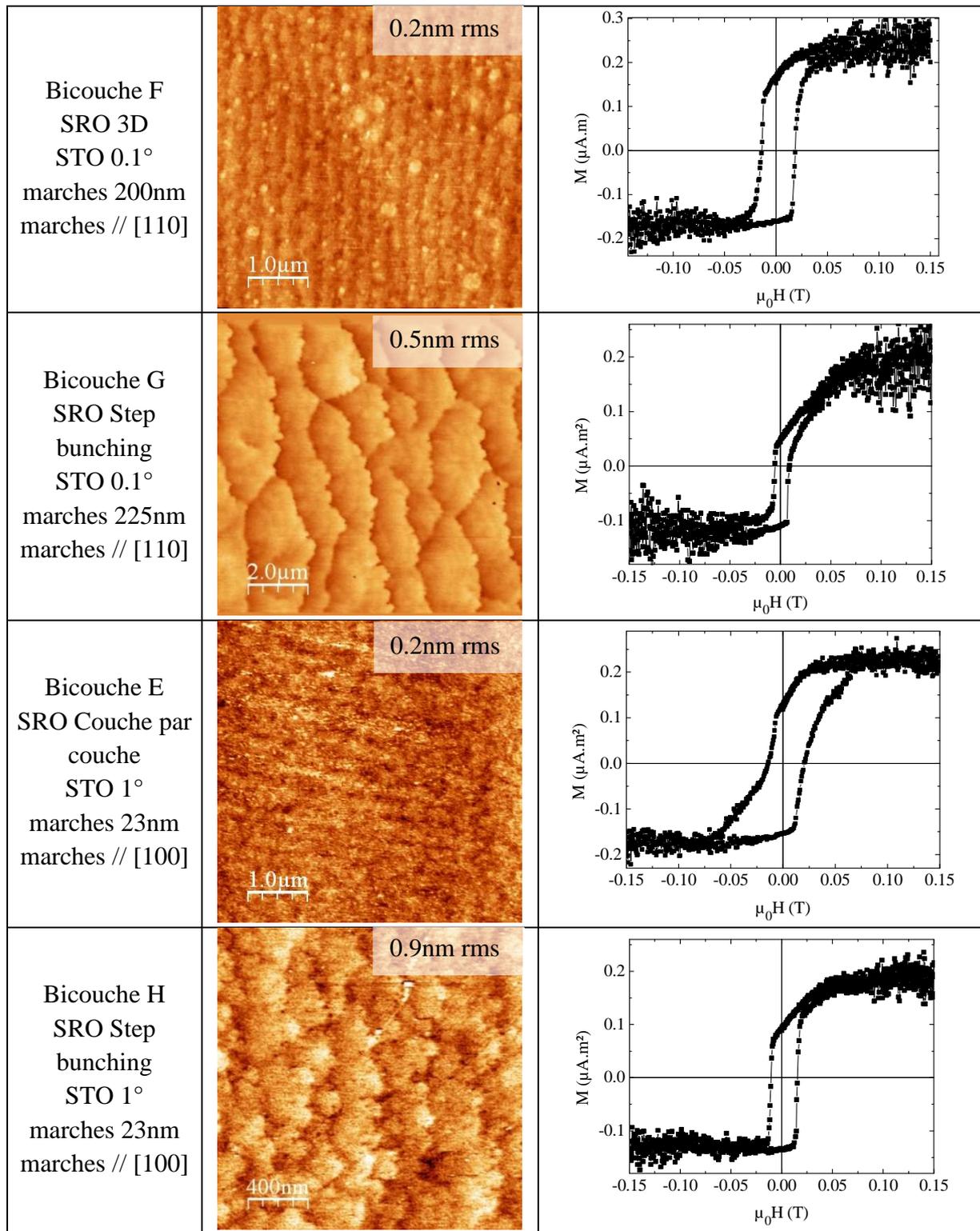


Figure IV-28 : Images AFM à 300K et cycles mineurs mesurés à 10K après un refroidissement sous 5T de bicouches LSMO/SRO déposées sur STO (001), avec un mode de croissance du SRO et une largeur des marches différents. Le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . Les épaisseurs des bicouches sont similaires et présentées dans la colonne de gauche du tableau. Le LSMO est déposé avec un mode de croissance de type « couche par couche » dans tous les films. La rugosité mesurée sur les images AFM est notée sur celles-ci.

#### IV.6.1 Mode de croissance

Le mode de croissance du SRO peut être contrôlé par les paramètres de croissance ([56] et chapitre II). Lorsque le produit flux de matière – largeur des marches (FL) est inférieur à 9 le mode de croissance step flow (échantillon B) est déstabilisé vers le mode step bunching. Les marches se rassemblent en paquets de marches de plusieurs nm de hauteur comme montré sur l'image AFM de l'échantillon G (Figure IV-28). Lorsque le produit FL est augmenté et la température réduite, les adatoms ne vont plus avoir le temps d'atteindre les bords de marche vont nucléer sous forme d'îlots sur les terrasses. La croissance est alors de type « nucléation + coalescence ». Les marches issues du substrat auront disparu sur la surface regardée par AFM pour laisser place à des monticules de quelques nm de large et de quelques mailles atomiques de haut, comme observé sur l'image AFM de l'échantillon F (Figure IV-28).

En plus des bicouches déposées sur STO (001) désorienté de  $0,1^\circ$  dans un mode step bunching et nucléation + coalescence pour le SRO, deux autres bicouches ont été déposées sur des substrats de STO possédant une désorientation plus importante, soit  $1^\circ$ . Les terrasses de ces substrats mesurent 20nm environ et les marches sont alignées avec le bord du substrat c'est-à-dire dans la direction  $[100]_{c,STO}$  ou  $[010]_{c,STO}$ . Le SRO épitaxié sur ces substrats avec un mode de croissance couche par couche, possède un seul type de variant, X ou Y d'après la littérature [22] (échantillon E Figure IV-28). Nous avons déposé deux films de SRO sur des substrats  $1^\circ$ , dans des conditions de croissance step bunching. L'échantillon E ne s'est pas déstabilisé mais la croissance semble s'être réalisée dans un mode couche par couche. La croissance step bunching de l'échantillon H a eu lieu correctement. Dans ce mode de croissance, les marches se regroupent et les terrasses s'élargissent et se désalignent par rapport au bord du substrat, rendant de nouveau possible l'apparition des variants X et Y.

Dans tous ces échantillons, les films de LSMO sont déposés dans un mode de croissance nucléation + coalescence de type couche par couche.

#### IV.6.2 Mesures magnétiques

Des cycles mineurs ont ensuite été mesurés sur tous les échantillons à 10K et après saturation à 5T. Ils sont présentés à côté de l'image AFM prise sur le dessus de la bicouche dans la Figure IV-28. Tout d'abord, l'asymétrie est présente sur le cycle mineur de la bicouche G step bunching STO  $0,1^\circ$ , et est très similaire à celle observée sur les bicouches couche par couche précédemment. Ainsi, des zones de couplages faible et fort doivent être présentes à la surface du SRO et du LSMO avec une proportion de 0.5/0.5. La seule différence avec les bicouches couche par couche est que le LSMO possède un champ coercitif plus faible. Le mode de croissance « nucléation + coalescence » (échantillon F) modifie fortement le cycle mineur qui présente alors une petite asymétrie, les domaines de faible couplage sont maintenant dominants, avec un ratio d'environ 0.75/0.25. Ensuite le cycle mineur mesuré sur la bicouche E (déposé sur STO  $1^\circ$  avec une croissance couche par couche pour le SRO) est asymétrique mais ne peut plus être décrit par la somme d'une partie linéaire et d'une partie hystérique associée à la présence des deux forces de couplage à l'interface. Ce cycle pourrait être vu

plutôt comme un cycle symétrique avec un trainage lors de la saturation de l'aimantation du LSMO et présentant un plan coupé lors du renversement de l'aimantation du LSMO vers les champs négatifs. Un piégeage de parois de domaines pourrait être à l'origine de ce plan coupé. Ainsi, le couplage à l'interface entre le LSMO et le SRO est probablement homogène sur cette bicouche. Le fait de faire croître le SRO en mode step bunching sur STO 1° change drastiquement le cycle mineur qui présente une forme similaire aux cycles des bicouches couche par couche sur STO 0.1°. Une partie linéaire et une partie hystérétique sont de nouveau présentes sur le cycle mineur donnant par la même un ratio entre les zones de faible et de fort couplage de 0.65/0.35.

Toutes ces mesures peuvent être expliquées si l'on considère que la présence de variants X et Y du SRO est nécessaire pour obtenir un cycle asymétrique et donc des zones de couplage faible et fort. Le ratio entre les deux variants induit le ratio entre les zones de couplage faible et fort. Ainsi le SRO couche par couche déposé sur STO 1° ne contient qu'un seul type de variant et donc la force de couplage est uniforme à l'interface de la bicouche associée (échantillon E). Lorsque le SRO est déposé sur STO 1° et a fortiori sur STO 0.1°, en mode step bunching, les deux variants du SRO sont de nouveau présents à l'interface, ainsi que les deux forces de couplage à l'interface de la bicouche (échantillons H et G). En partant du STO 1°, un variant du SRO est favorisé par rapport à l'autre, même si le mode step bunching autorise la formation des deux variants. Ainsi le ratio entre les zones de couplage faible/fort est différent de 0.5/0.5 sur STO 1° contrairement à la bicouche step bunching sur STO 0.1°. La même remarque peut être faite pour le SRO « nucléation + coalescence » sur lequel la croissance favorise un type de variant induisant un ratio de domaines couplage faible/fort différents de 0.75/0.25.

Cette étude semble confirmer l'importance des variants du SRO présents sur le couplage antiferromagnétique à l'interface. Les variants en présence dans le film mince de SRO peuvent être contrôlé par le mode de croissance du SRO et le substrat utilisé (désalignement et orientation des marches). Des cartographies de l'espace réciproque en diffraction de RX doivent cependant être réalisées afin de confirmer les variants présents dans le SRO des échantillons et leur proportion.

Echantillon		SRO	Substrat	Variants dans le SRO	
N°	Nom	Mode de croissance	miscut	Type	Proportion
B	PLD984	Couche par couche	0.1°	X et Y	0.5/0.5
E	PLD1485	Couche par couche	1°	-	0/1
F	PLD1486	Nucléation+ coalescence	0.1°	X et Y	0.75/0.25
G	PLD1487	Step-bunching	0.1°	X et Y	0.5/0.5
H	PLD1488	Step-bunching	1°	X et Y	0.65/0.35

*Tableau IV-5 : Récapitulatif des variants attendus dans le SRO et de leur proportion dans les différents échantillons.*

### IV.6.3 Mesures en microscopie Kerr perpendiculaire

Des mesures en microscopie Kerr perpendiculaire ont été réalisées à l'IEF avec Nicolas Vernier, afin d'étudier l'effet du couplage à l'interface avec le LSMO et du mode de croissance du SRO sur le renversement de l'aimantation hors du plan du SRO.

#### - Description de l'expérience

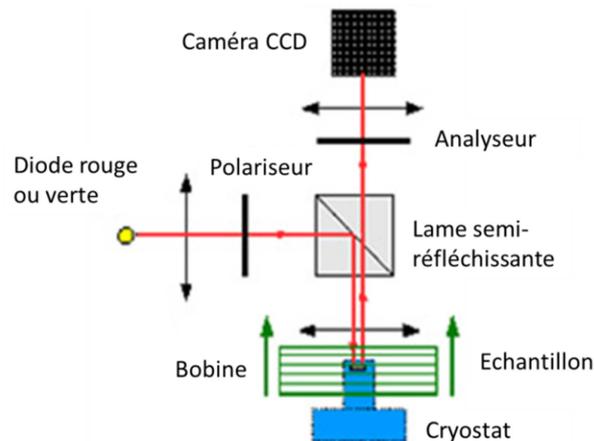


Figure IV-29 : Schéma du principe de microscopie Kerr magnéto-optique en configuration perpendiculaire. Adapté de ©INSP A. Doulat.

La microscopie Kerr, basée sur l'effet Kerr magnéto-optique permet de réaliser l'imagerie de domaines magnétiques [57]. En effet, l'effet Kerr magnéto-optique est la modification de la polarisation d'une onde lumineuse lors de sa réflexion sur un matériau magnétique. Ce changement de polarisation de l'onde dépend de plusieurs paramètres (propriétés de l'onde incidente et propriétés magnéto-optique du matériau) et notamment de l'orientation de l'aimantation. Le principe du dispositif d'imagerie est présenté Figure IV-29. La source de lumière est une diode rouge ou verte alimentée par un courant de 200mA. Cette onde lumineuse est ensuite polarisée avant d'être réfléchi sur l'échantillon. Le signal réfléchi passe ensuite par un objectif (Zeiss x2.5 ou Leitz x25) et par un analyseur avant d'être mesuré par une caméra CCD. Le microscope est monté en configuration perpendiculaire c'est-à-dire que l'onde lumineuse arrive perpendiculairement à la surface de l'échantillon et que seule la composante hors du plan de l'aimantation est détectée. L'échantillon est fixé dans un cryostat à doigt froid et peut être refroidi à 85K avec de l'azote liquide. Le cryostat est alors placé dans l'ouverture d'un électroaimant pouvant monter jusqu'à 600mT. Le champ est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon.

#### - Obtenir une image

Nous cherchons à déterminer à l'aide de cette technique le mode de retournement de l'aimantation d'une couche magnétique. Pour cela, la couche est d'abord saturée à fort champ, où une image est prise. Puis le champ est progressivement baissé puis retourné pour décrire le

cycle d'aimantation de la couche. Une acquisition d'image à plusieurs champs le long de ce cycle est alors réalisée. Pour mieux voir les domaines, il est nécessaire de prendre l'image à saturation comme référence et de la soustraire aux images prises sur le cycle. Une échelle de gris donne ensuite l'orientation de l'aimantation. Ainsi, les domaines dans lesquels l'aimantation est alignée avec l'aimantation à saturation de référence apparaîtront en gris clair et les domaines pour lesquels l'aimantation se sera renversée apparaîtront en gris foncé. Un exemple de séquence d'image est présenté Figure IV-32. Pour toutes les images, deux champs magnétiques sont écrits : le premier correspond au champ magnétique appliqué pour la deuxième image, la deuxième au champ magnétique de saturation de l'image de référence, réalisée en premier.

- Echantillons mesurés

Trois échantillons ont été étudiés. Ils sont présentés dans le Tableau IV-6. Le SRO des échantillons E et B est normalement identiques, c'est-à-dire qu'il possède des variants X et Y, contrairement à l'échantillon G qui possède un seul type de variant.

E	PLD 1485	LSMO/SRO(step bunching)//STO 0.1°	Plusieurs variants dans le SRO
B	PLD 984	SRO(couche par couche)//STO 0.1°	Plusieurs variants dans le SRO
G	PLD1487	LSMO/SRO(couche par couche)//STO 1°	1 seul variant dans le SRO

Tableau IV-6 : Caractéristiques des échantillons mesurés.

- Premier test

Les mesures peuvent être réalisées avec ou sans champ magnétique appliqué. Néanmoins, un effet Faraday (identique à l'effet Kerr mais en transmission) est observé du fait de la lentille et complique l'analyse du contraste.

Que les images soient mesurées sous champ ou sans champ après application du champ de mesure, les mêmes champs coercitif et les mêmes domaines de nucléation sont observés, même après plusieurs cycles, pour tous les échantillons mesurés, comme montré Figure IV-30.

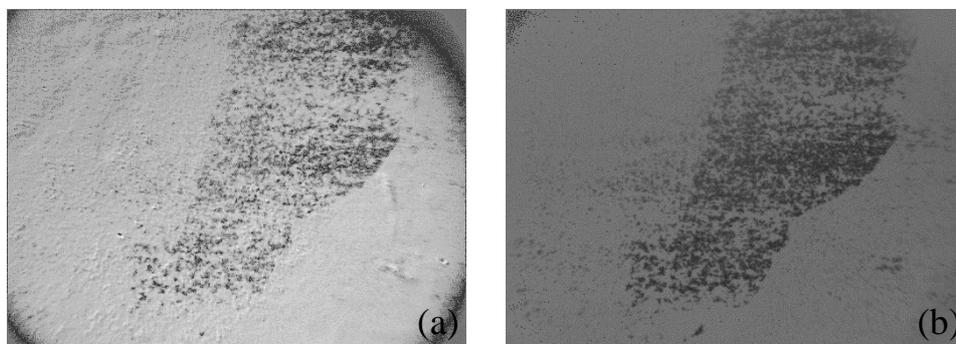


Figure IV-30 : Saturation de la bicouche LSMO/SRO(step bunching)//STO 0.1° à -150mT. Puis mesure, sous 80mT (a) et de suite après à 0T (b). Les mesures sont faites à 90K.

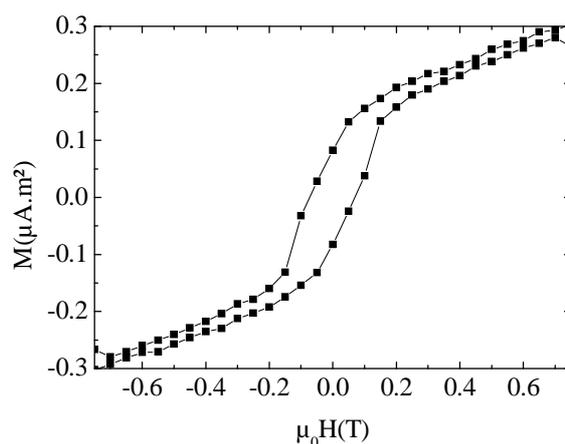


Figure IV-31 : Cycles majeurs de la bicouche 1 à 90K, mesuré par SQUID. Le champ magnétique est appliqué hors du plan, c'est-à-dire dans la direction  $[001]_{c,STO}$ .

Le LSMO possède une aimantation uniquement planaire et le SRO possède un axe de facile aimantation tilté à  $45^\circ$  hors du plan. La microscopie Kerr perpendiculaire n'est sensible qu'à l'aimantation hors du plan. Donc sans champ magnétique, la seule aimantation hors du plan possible est la composante perpendiculaire de l'aimantation du SRO. Sous l'action du champ magnétique perpendiculaire au plan, l'aimantation du LSMO peut linéairement s'aligner hors du plan avec le champ et se rajouter à la composante perpendiculaire du SRO. Le champ appliqué est très probablement insuffisant pour aligner la composante planaire du SRO. Ainsi, comme les images sous champ et sans champ sont identiques à la résolution du microscope, seule la composante hors du plan du SRO est visible sur les images.

Ainsi, les images sont toujours acquises sans champ, après application du champ voulu, afin d'améliorer la résolution des images en supprimant l'effet Faraday dû aux lentilles.

#### - Pas d'effet du couplage à l'interface

Des images Kerr ont été réalisées sur une bicouche LSMO/SRO(step bunching)//STO  $0.1^\circ$  et sur une couche mince de SRO(couche par couche)//STO  $0.1^\circ$ . Un exemple de séquence d'images est présenté en Figure IV-32 pour la bicouche et une comparaison des deux échantillons est présentée en Figure IV-33. Les séquences d'images des deux échantillons sont très similaires en termes de champs de retournement et de mode de retournement, comme le montre la similarité des images de la Figure IV-33. D'une part cela confirme que la microscopie Kerr perpendiculaire n'est pas sensible à l'aimantation du LSMO puisque le retournement de l'aimantation du SRO avec et sans LSMO au-dessus est identique. D'autre part, le couplage à l'interface de la bicouche n'a pas d'effet sur le retournement de l'aimantation du SRO hors du plan. De plus, le SRO(couche par couche) et le SRO(step bunching) possèdent une anisotropie et un mode de retournement de l'aimantation identique. Le renversement de l'aimantation semble se réaliser par nucléation aléatoire de domaines magnétiques de quelques  $\mu\text{m}$  (5-10 $\mu\text{m}$ ).

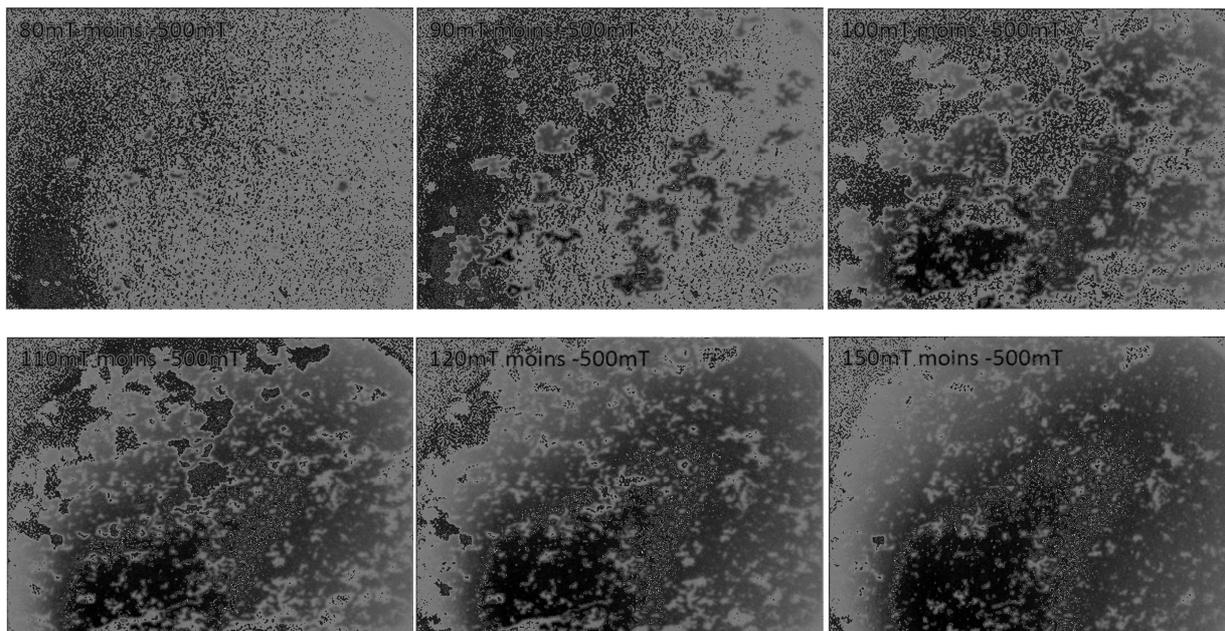


Figure IV-32 : Images (0.25mm x 0.19mm) mesurées par microscopie Kerr, sur le cycle d'hystérésis de la bicouche LSMO/SRO(step bunching)//STO 1°, à 90K, après saturation de la bicouche à -500mT. Des images sont ensuite mesurées sans champ après application à des champs de 80, 90, 100, 110, 120 et enfin 150mT. Les images présentées sont la soustraction de l'image faite après la première saturation à -500mT, et des suivantes.

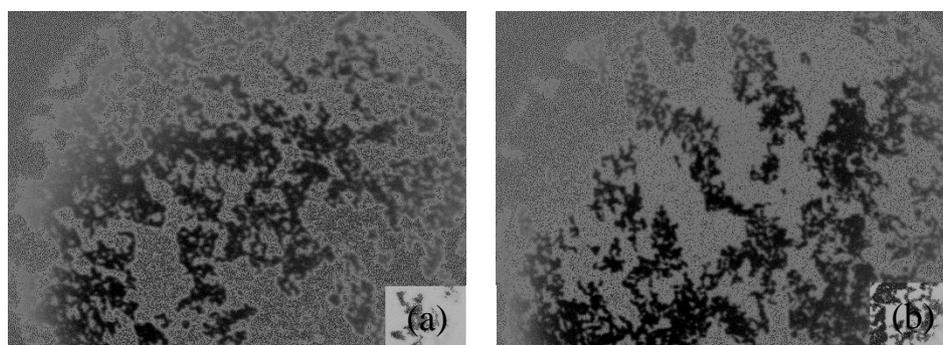


Figure IV-33 : Images (0.25mm x 0.19mm) mesurées par microscopie Kerr sur la bicouche LSMO/SRO(step bunching)//STO1° (a) et sur une couche mince de SRO(couche par couche)//STO1° (b). Les images présentées sont prises à 100mT après saturation à -500mT et à 90K.

#### - Forte dépendance à la cristallographie du SRO

Les mesures faites sur la bicouche LSMO/SRO(couche par couche)//STO 1° ont confirmé que le mode de retournement de l'aimantation du SRO dépend fortement des variants du SRO en présence. En effet, la séquence d'images prise de la bicouche sur STO 1°, présenté Figure IV-34, montre que le champ de retournement est beaucoup plus faible, que pour les échantillons sur STO 0.1°. En effet à 50mT, toute la couche est retournée alors qu'un champ supérieur à 150mT était nécessaire pour les deux autres échantillons. De plus, le retournement

semble se réaliser de manière beaucoup plus homogène. Le SRO déposé sur STO 1°, comme expliqué dans la partie précédente, possède très probablement qu'un seul type de variant, contrairement aux deux autres échantillons E et B.

Ainsi, les variants présents semblent déterminer le mode de retournement de l'aimantation du SRO. Néanmoins, des mesures de cycles majeurs et de Kerr sur du SRO en couche minces avec plusieurs variants ou un seul, permettraient de conclure.

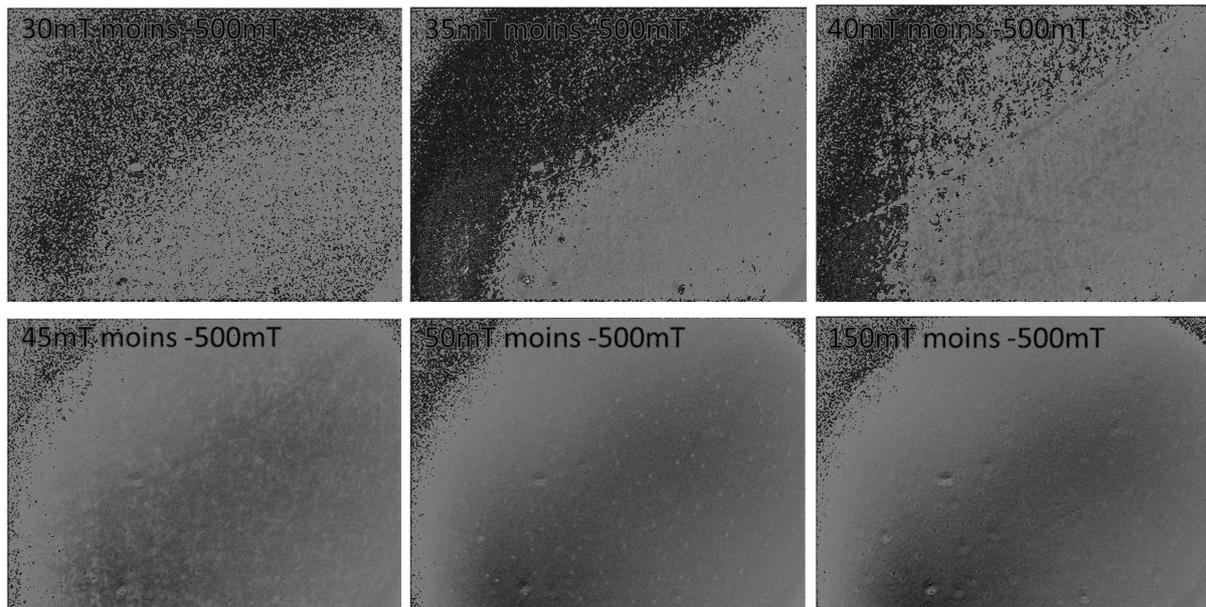


Figure IV-34 : Images (0.25mm x 0.19mm) mesurées par microscopie Kerr sur la bicouche PLD1485 LSMO/SRO(couche par couche)//STO1° à 90K. Les mesures ont été réalisées à 40, 45, 50 et 150mT après saturation de la bicouche à -500mT. Les images sont acquises sans champ.

Une autre différence entre les échantillons sur STO 1° et STO 0.1° est le contraste observé. Ce contraste dépend de la valeur de l'aimantation hors plan, mais aussi du coefficient magnéto-optique, qui peut être différent d'un échantillon à l'autre, et de l'épaisseur des couches minces qui ne sont pas tout à fait identique.

#### IV.6.4 Conclusion sur les conditions de croissance

Une étude de cycles mineurs de bicouche LSMO/STO, déposées dans différentes conditions de croissance a permis de montrer que les variants présents dans le SRO sont très probablement à l'origine des deux forces de couplage présentes à l'interface du LSMO et du SRO. La proportion des variants X et Y contrôle alors la proportion des deux forces de couplage et l'asymétrie du cycle mineur. Les mesures en microscopie Kerr montrent que l'aimantation du SRO se comporte différemment selon les variants en présence. Ceci est cohérent avec les mesures réalisées sur les couches minces qui ont montrées que le comportement magnétique du SRO était fortement modifié par la présence des variants X et Y. L'hypothèse retenue est que le mode de croissance du SRO et les caractéristiques du

substrat (orientation des marches et désalignement) permettent de contrôler la proportion des variants X et Y présents dans le SRO. Pour conclure clairement, la réalisation de cartographie de l'espace réciproque sur ces bicouches est nécessaire afin de déterminer les variants présents dans le film de SRO.

## Conclusion

Nous avons étudié le couplage antiferromagnétique présent à l'interface du LSMO et du SRO dans des bicouches déposées sur STO(001), à l'aide de mesures magnétométriques, de simulations et de mesures de réflectivité de neutrons polarisés. La qualité cristallographique des bicouches est vérifiée par diffraction de RX et par des mesures AFM. Le comportement magnétique du film de LSMO couplé au SRO bloqué est expliqué par la présence d'un couplage non homogène à l'interface qui se traduit par la coexistence de deux types de domaines à force de couplage fort et faible. Le fait que certains domaines soient fortement couplés alors que d'autres le sont faiblement serait notamment à l'origine de l'asymétrie observée sur le cycle mineur du LSMO. Le comportement de l'aimantation du SRO est plus complexe. En effet, des variants cristallographiques sont présents dans les films de SRO et ces variants modifient fortement l'aimantation dans le SRO. Les deux forces de couplage à l'interface entre le LSMO et le SRO semblent être liées à la présence des variants X et Y dans le SRO et à leur proportion. Un couplage différent pourrait être induit par une contrainte différente sur le LSMO à la surface des deux types de variants. Afin de vérifier ces propositions et de mieux comprendre le système, il serait intéressant d'imager l'aimantation du LSMO et son comportement en champ magnétique, par microscopie à force magnétique ou par microscopie Kerr planaire et de combiner cette étude à la réalisation de cartographies de l'espace réciproque par diffraction de RX afin de déterminer les variants en présence dans le SRO. Ces appareils doivent cependant fonctionner à basse température et un champ de 0.5T doit pouvoir être appliqué. L'imagerie des contraintes à l'interface par rayonnement synchrotron pourrait aussi apporter des informations sur l'origine du couplage à l'interface. Pour finir, ce couplage antiferromagnétique à l'interface du LSMO et du SRO devait être utilisé pour piéger une couche de LSMO et créer une couche de référence dans une jonction tunnel à base de LSMO. Cette idée a été validée expérimentalement (cf Annexe I). Ce travail a été réalisé dans le cadre du chapitre suivant dans lequel nous nous sommes intéressés aux propriétés des jonctions tunnel magnétiques à base de LSMO.

### *Le travail présenté dans ce chapitre a fait l'objet des publications suivantes :*

A. Solignac, R. Guerrero, P. Gogol, T. Maroutian, F. Ott, L. Largeau, Ph. Lecoeur, M. Pannetier-Lecoeur, "Dual antiferromagnetic coupling at  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  interfaces" *Physical Review Letters*, vol. 109, p. 027201, 2012.

A. Solignac, R. Guerrero, P. Gogol, T. Maroutian, F. Ott, Ph. Lecoeur, C. Fermon, M. Pannetier-Lecoeur, "Temperature study of the antiferromagnetic coupling at the interface of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and  $\text{SrRuO}_3$  bilayers" *IEEE conference series* accepted.

## Références

- [1] Y. A. Boikov and T. Claeson, "Microstructure and dielectric parameters of epitaxial SrRuO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> heterostructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 9, pp. 5053–5059, 2001.
- [2] T. Morimoto, O. Hidaka, K. Yamakawa, O. Arisumi, H. Kanaya, T. Iwamoto, Y. Kumura, I. Kunishima, and S. Tanaka, "Ferroelectric properties of Pb(Zi/Ti)O<sub>3</sub> capacitor with thin SrRuO<sub>3</sub> films within both electrodes," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. Part 1, No. 4B, pp. 2110–2113, 2000.
- [3] J. Sim, J. S. Zhao, H. J. Lee, K. Lee, G. W. Hwang, and C. S. Hwang, "Characteristics of polycrystalline SrRuO<sub>3</sub> thin-film bottom electrodes for metallorganic chemical-vapor-deposited Pb(Zr<sub>0.2</sub>,Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> thin films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 11, pp. C777–C786, 2006.
- [4] G. L. Yuan and A. Uedono, "Behavior of oxygen vacancies in BiFeO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(100) and DyScO<sub>3</sub>(100) heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 13, p. 132905, 2009.
- [5] J. M. Longo, P. M. Racciah, and J. B. Goodenough, "Magnetic properties of SrRuO<sub>3</sub> and CaRuO<sub>3</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 2, pp. 1327–1328, 1968.
- [6] C. W. Jones, P. D. Battle, P. Lightfoot, and W. T. A. Harrison, "The structure of SrRuO<sub>3</sub> by time-of-flight neutron powder diffraction," *Acta Crystallographica Section C*, vol. 45, pp. 365–367, Mar 1989.
- [7] S. Geller and E. A. Wood, "Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. rare earth orthoferrites and YFeO<sub>3</sub>, YCrO<sub>3</sub>, YAlO<sub>3</sub>," *Acta Crystallographica*, vol. 9, pp. 563–568, Jul 1956.
- [8] *Attention, les articles de Jones et Geller utilisent le groupe de symétrie Pbnm, identique au groupe Pnma (n°62) mais inversé. Il faut inverser les axes b et b pour pouvoir construire la maille à partir des positions atomiques. Ensuite les transformations suivantes sont à faire afin d'obtenir les axes a, b et c utilisés dans les papiers récents : l'axe b devient l'axe c, l'axe a se transforme en b et le c devient l'axe a.*
- [9] L. Capogna, A. P. Mackenzie, R. S. Perry, S. A. Grigera, L. M. Galvin, P. Raychaudhuri, A. J. Schofield, C. S. Alexander, G. Cao, S. R. Julian, and Y. Maeno, "Sensitivity to disorder of the metallic state in the ruthenates," *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 076602, Feb 2002.
- [10] D. J. Singh, "Electronic and magnetic properties of the 4d itinerant ferromagnet SrRuO<sub>3</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 8, pp. 4818–4820, 1996.
- [11] P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, and G. Santi, "Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 53, pp. 4393–4398, Feb 1996.
- [12] M. Tan, X. Tao, and J. He, "First-principles study on the electronic and magnetic properties of perovskite ruthenate SrRuO<sub>3</sub>," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 307, no. 1-4, pp. 22 – 27, 2001.
- [13] A. Kanbayasi, "Magnetocrystalline anisotropy of SrRuO<sub>3</sub>," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 41, no. 6, pp. 1879–1883, 1976.
- [14] A. Callaghan, C. W. Moeller, and R. Ward, "Magnetic interactions in ternary ruthenium oxides," *Inorganic Chemistry*, vol. 5, no. 9, pp. 1572–1576, 1966.
- [15] A. Vailionis, W. Siemons, and G. Koster, "Room temperature epitaxial stabilization of a tetragonal phase in ARuO<sub>3</sub> (A = Ca and Sr) thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 5, p. 051909, 2008.

- [16] B. W. Lee and C. U. Jung, "Modification of magnetic properties through the control of growth orientation and epitaxial strain in SrRuO<sub>3</sub> thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 10, p. 102507, 2010.
- [17] A. Grutter, F. Wong, E. Arenholz, M. Liberati, A. Vailionis, and Y. Suzuki, "Enhanced magnetism in epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 8, p. 082509, 2010.
- [18] S. Kolesnik, Y. Z. Yoo, O. Chmaissem, B. Dabrowski, T. Maxwell, C. W. Kimball, and A. P. Genis, "Effect of crystalline quality and substitution on magnetic anisotropy of SrRuO<sub>3</sub> thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 8, p. 08F501, 2006.
- [19] J. Xia, W. Siemons, G. Koster, M. R. Beasley, and A. Kapitulnik, "Critical thickness for itinerant ferromagnetism in ultrathin films of SrRuO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 79, p. 140407, Apr 2009.
- [20] B. Dabrowski, O. Chmaissem, P. W. Klamut, S. Kolesnik, M. Maxwell, J. Mais, Y. Ito, B. D. Armstrong, J. D. Jorgensen, and S. Short, "Reduced ferromagnetic transition temperatures in SrRu<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> perovskites from Ru-site vacancies," *Physical Review B*, vol. 70, p. 014423, Jul 2004.
- [21] J. C. Jiang, W. Tian, X. Pan, Q. Gan, and C. B. Eom, "Effects of miscut of the SrTiO<sub>3</sub> substrate on microstructures of the epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films," *Materials Science and Engineering B*, vol. 56, no. 2-3, pp. 152 – 157, 1998.
- [22] Q. Gan, R. A. Rao, and C. B. Eom, "Control of the growth and domain structure of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films by vicinal (001) SrTiO<sub>3</sub> substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 15, pp. 1962–1964, 1997.
- [23] J. C. Jiang, X. Q. Pan, and C. L. Chen, "Microstructure of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films on (001) SrTiO<sub>3</sub>," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 8, pp. 909–911, 1998.
- [24] A. F. Marshall, L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, J. W. Reiner, L. Mievilte, L. Antagonazza, A. Kapitulnik, T. H. Geballe, and M. R. Beasley, "Lorentz transmission electron microscope study of ferromagnetic domain walls in SrRuO<sub>3</sub>: Statics, dynamics, and crystal structure correlation," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 8, pp. 4131–4140, 1999.
- [25] Q. Gan, R. A. Rao, C. B. Eom, L. Wu, and F. Tsui, "Lattice distortion and uniaxial magnetic anisotropy in single domain epitaxial (110) films of SrRuO<sub>3</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 5297–5299, Apr 1999.
- [26] M. Ziese, I. Vrejoiu, and D. Hesse, "Structural symmetry and magnetocrystalline anisotropy of SrRuO<sub>3</sub> films on SrTiO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 81, p. 184418, May 2010.
- [27] G. Herranz, F. Sánchez, J. Fontcuberta, M. V. Garc-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, T. Angelova, A. Cros, and A. Cantarero, "Domain structure of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films," *Physical Review B*, vol. 71, p. 174411, May 2005.
- [28] Y. Z. Yoo, O. Chmaissem, S. Kolesnik, A. Ullah, L. B. Lurio, D. E. Brown, J. Brady, B. Dabrowski, C. W. Kimball, M. Haji-Sheikh, and A. P. Genis, "Diverse effects of two-dimensional and step flow growth mode induced microstructures on the magnetic anisotropies of SrRuO<sub>3</sub> thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 12, p. 124104, 2006.
- [29] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, J. W. Reiner, L. Mievilte, T. H. Geballe, M. R. Beasley, and A. Kapitulnik, "Transport and magnetization in the badly metallic itinerant ferromagnet SrRuO<sub>3</sub>," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 8, no. 48, p. 10111, 1996.
- [30] A. Herklotz, *Einfluss reversibler epitaktischer Dehnung auf die ferroische Ordnung dÄ<sup>1/4</sup>anner Schichten*. PhD thesis, Leibniz-Institute, Dresden University, 2011.

- [31] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C. Eom, D. H. A. Blank, and M. R. Beasley, "Structure, physical properties, and applications of SrRuO<sub>3</sub> thin films," *Review of Modern Physics*, vol. 84, pp. 253–298, Mar 2012.
- [32] A. Vailionis, H. Boschker, W. Siemons, E. P. Houwman, D. H. A. Blank, G. Rijnders, and G. Koster, "Misfit strain accommodation in epitaxial ABO<sub>3</sub> perovskites: Lattice rotations and lattice modulations," *Physical Review B*, vol. 83, p. 064101, Feb 2011.
- [33] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, T. Siegrist, R. B. van Dover, A. Asamitsu, and Y. Tokura, "Magnetic anisotropy of doped manganite thin films and crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 11, pp. 7064–7066, 1998.
- [34] P. Lecoeur, P. L. Trouilloud, G. Xiao, A. Gupta, G. Q. Gong, and X. W. Li, "Magnetic domain structures of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> thin films with different morphologies," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 8, pp. 3934–3939, 1997.
- [35] P. Perna, C. Rodrigo, E. Jiménez, F. J. Teran, N. Mikuszeit, L. Méchin, J. Camarero, and R. Miranda, "Tailoring magnetic anisotropy in epitaxial half metallic La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 1, p. 013919, 2011.
- [36] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, and R. B. van Dover, "The role of strain in magnetic anisotropy of manganite thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 1, pp. 140–142, 1997.
- [37] X. Ke, L. J. Belenky, C. B. Eom, and M. S. Rzchowski, "Antiferromagnetic exchange-bias in epitaxial ferromagnetic La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> bilayers," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, p. 10K115, 2005.
- [38] X. Ke, M. S. Rzchowski, L. J. Belenky, and C. B. Eom, "Positive exchange bias in ferromagnetic La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> bilayers," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 26, pp. 5458–5460, 2004.
- [39] P. Padhan, W. Prellier, and R. C. Budhani, "Antiferromagnetic coupling and enhanced magnetization in all-ferromagnetic superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 19, p. 192509, 2006.
- [40] P. Padhan and W. Prellier, "Size effect on magnetic coupling in all-ferromagnetic superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 26, p. 263108, 2011.
- [41] M. Ziese, I. Vrejoiu, E. Pippel, P. Esquinazi, D. Hesse, C. Etz, J. Henk, A. Ernst, I. V. Maznichenko, W. Hergert, and I. Mertig, "Tailoring magnetic interlayer coupling in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 104, p. 167203, Apr 2010.
- [42] M. Ziese, I. Vrejoiu, and D. Hesse, "Inverted hysteresis and giant exchange bias in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 5, p. 052504, 2010.
- [43] M. Ziese, E. Pippel, E. Nikulina, M. Arredondo, and I. Vrejoiu, "Exchange coupling and exchange bias in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> superlattices," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25, p. 254025, 2011.
- [44] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, "Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 51, pp. 14103–14109, May 1995.
- [45] Y. Lee, B. Caes, and B. Harmon, "Role of oxygen 2p states for anti-ferromagnetic interfacial coupling and positive exchange bias of ferromagnetic LSMO/SRO bilayers," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 450, no. 1-2, pp. 1 – 6, 2008.
- [46] G. Cao, S. Chikara, X. N. Lin, E. Elhami, V. Durairaj, and P. Schlottmann, "Itinerant ferromagnetism to insulating antiferromagnetism: A magnetic and transport study of single crystal SrRu<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 71, p. 035104, Jan 2005.

- [47] S. S. Manoharan, H. L. Ju, and K. M. Krishnan, "Unusual substitutional properties of Ru in the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  system," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 11, pp. 7183–7185, 1998.
- [48] M. Ziese, I. Vrejoiu, E. Pippel, E. Nikulina, and D. Hesse, "Magnetic properties of  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 13, p. 132504, 2011.
- [49] D. Esteve, *Développement d'une technique de caractérisation optique appliquée au suivi in situ de la croissance d'oxydes fonctionnels par ablation laser*. PhD thesis, Université Paris-Sud, Ecole doctorale "Science et Technologies de l'Information des Télécommunications et des Systèmes", 2010.
- [50] D. F. Shanno, "Conditioning of quasi-newton methods for function minimization," *Mathematics of Computation*, vol. 24, pp. 647–656, 1970.
- [51] J. Nocedal and S. J. Wright, *Numerical Optimization*. Springer, 1999.
- [52] K. Terai, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Magnetic properties of strain-controlled  $\text{SrRuO}_3$  thin films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, p. 227, Feb. 2004.
- [53] J. Noguès and I. K. Schuller, "Exchange bias," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203 – 232, 1999.
- [54] N. Farag, M. Bobeth, W. Pompe, A. E. Romanov, and J. S. Speck, "Rhombohedral LSMO films - a unique case of ferroelastic domain formation," *physica status solidi (a)*, vol. 202, no. 4, pp. R44–R46, 2005.
- [55] C. Fermon, F. Ott, B. Gilles, A. Marty, A. Menelle, Y. Samson, G. Legoff, and G. Francinet, "Towards a 3D magnetometry by neutron reflectometry," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 267 - 268, no. 0, pp. 162 – 167, 1999.
- [56] D. Esteve, T. Maroutian, V. Pillard, and P. Lecoeur, "Step velocity tuning of  $\text{SrRuO}_3$  step flow growth on  $\text{SrTiO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 83, p. 193401, May 2011.
- [57] P. Gogol, *Mécanismes de renversement de l'aimantation dans des couches couplées par échange direct avec du NiO et dans des jonctions tunnels*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI Orsay, Spécialité Sciences des Matériaux, 2000.

# Chapitre V Les jonctions tunnel

Le LSMO, très attractif pour l'utilisation dans des jonctions tunnel magnétiques, grâce à sa demi-métallicité, a motivé de nombreuses études sur l'interface LSMO/STO. En effet, un point primordial dans les jonctions tunnel magnétiques concerne les propriétés électriques et magnétiques des électrodes à l'interface qui déterminent notamment la TMR et son comportement en température ou en tension. Or une réduction de magnétisme et de conductivité apparaît à l'interface du LSMO avec le STO. Des TMR jusqu'à 2000% ont cependant été mesurées sur des jonctions tunnels à base de LSMO et rendent très attractif ce type de jonction.

Après un rappel sur le transport par effet tunnel à travers une barrière isolante puis de l'effet tunnel dépendant du spin, nous nous intéresserons aux jonctions LSMO/STO/LSMO en présentant un bref état de l'art de la demi-métallicité dans le LSMO et des différentes mesures de TMR réalisées sur ce type de jonctions. Ensuite nous exposerons nos résultats. Des jonctions de type LSMRO/LSMO/STO/LSMO déposées sur STO(001) ont été étudiées. Une caractérisation cristallographique et magnétique a tout d'abord été réalisée. Des jonctions ont ensuite été définies par microfabrication afin de pouvoir étudier le magnéto-transport et pour la première fois le bruit. Enfin, une étude de l'impact des conditions de croissance, de la barrière et du substrat a été réalisée. Le but de cette thèse étant la réalisation d'un capteur magnétique, nous avons aussi travaillé sur l'obtention d'un comportement linéaire des jonctions. Nous finirons par présenter les débuts du développement des capteurs mixtes tout oxyde.

## V.1 Jonctions tunnel magnétiques : étude théorique

### V.1.1 Le transport électronique dans le régime tunnel

La mécanique quantique prédit qu'un électron a une probabilité non nulle de traverser une barrière isolante, séparant deux électrodes métalliques. Ce mécanisme de conduction est appelé transport par effet tunnel [1]. Nous ne traiterons dans ce paragraphe que du courant tunnel cohérent, c'est-à-dire que l'électron à la traversée de la barrière conserve son énergie  $E$  et son vecteur d'onde  $k$ , et nous nous intéresserons à la détermination du courant traversant la barrière par effet tunnel en fonction de la tension  $V_0$  appliquée à ces bornes.

Dans un formalisme semi-classique d'onde plane à une dimension et en considérant la barrière tunnel comme une marche de potentiel de largeur  $d$ , il est possible de déterminer l'expression des fonctions d'onde des électrons dans chaque région de la jonction qui sont les solutions stationnaires ou évanescents de l'équation de Schrödinger à une dimension. Les expressions, présentées Figure V-1, sont applicables lorsque l'énergie de l'onde  $E_z$  dans la direction  $z$  est inférieure au potentiel  $V_0$  de la barrière.

$$\Psi_I = Ae^{ik_z} + Be^{-ik_z} \quad V-1$$

$$\Psi_{II} = Ce^\gamma + De^{-\gamma} \quad V-2$$

$$\Psi_{III} = Ee^{ik_z} \quad V-3$$

$$\text{Avec } k_z = \sqrt{\frac{2mE_z}{\hbar^2}} \text{ et } \gamma = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E_z)}{\hbar^2}} \quad V-4$$

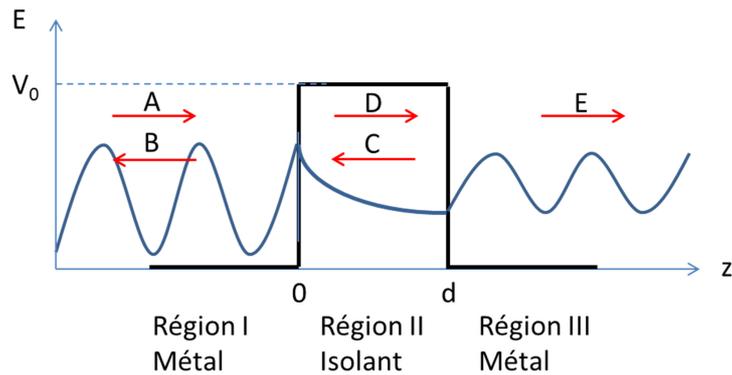


Figure V-1 : Fonctions d'onde émises et réfléchies par une barrière de potentiel.

En écrivant les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en  $z = 0$  et  $z = d$ , et en faisant l'hypothèse que la fonction d'onde pénètre faiblement dans la barrière ( $V_0 \gg E_z$ , ou barrière épaisse, ou encore régime faiblement couplé), le coefficient de transmission de la barrière est estimé par :

$$T(E) \approx e^{-2\gamma d} \quad V-5$$

La transmission de la barrière  $T(E)^2$  dépend donc exponentiellement de la largeur de la barrière, ce qui est une des caractéristiques principales des jonctions tunnel.

Lorsque le coefficient de transmission est faible, notamment dans le régime faiblement couplé ou de barrière épaisse, mais qu'il y a recouvrement des fonctions d'ondes des deux côtés de la barrière, alors il est aussi possible de considérer que l'effet de la barrière est d'introduire une perturbation des états propres de l'Hamiltonien, dans un formalisme quantique. Le coefficient de transmission de la barrière (ou matrice de transfert) est alors calculé grâce à la théorie des perturbations et à la règle d'or de Fermi :  $|T(E)|^2 = |\langle k_1 | H_t | k_2 \rangle|^2$  où  $H_t$  est l'Hamiltonien tunnel.

Considérons maintenant une jonction formée de l'empilement suivant :

électrode métallique 1 / barrière isolante / électrode métallique 2.

Lorsque la tension appliquée est nulle (Figure V-2 (a)), les niveaux de Fermi  $E_{F1}$  et  $E_{F2}$  des deux électrodes sont alignés et le courant moyen est nul puisque qu'il y a autant d'électrons qui traversent la barrière de l'électrode 1 vers l'électrode 2 que de l'électrode 2 vers l'électrode 1. Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes de la jonction tunnel, la barrière se déforme et des états occupés de l'électrode émettrice correspondent à des états libres de l'électrode réceptrice (Figure V-2 (b)). Un courant tunnel peut alors s'établir de l'électrode 1 vers l'électrode 2. Ce courant est calculé grâce au courant de probabilité à partir des fonctions d'onde. Ce courant est proportionnel au nombre d'états pleins de l'électrode 1 d'énergie  $E$ ,  $N_{p1}(E)$ , à la probabilité de transmission à travers la barrière  $T(E)$ , et au nombre d'états d'énergie  $E+eV$  disponibles dans l'électrode, 2  $N_{v2}(E + eV)$ . La densité de courant tunnel s'exprime de la façon suivante en fonction de la tension  $V$  appliquée aux bornes de la jonction:

$$J_{1 \rightarrow 2}(V) = e \int_{-\infty}^{\infty} N_{p1}(E) \cdot |T(E)|^2 \cdot N_{v2}(E + eV) dE \quad V-6$$

Le nombre d'états remplis  $N_{p1}(E)$ , d'énergie  $E$ , est égal à la densité d'état à l'énergie  $E$   $n_1(E)$  multipliée par la probabilité d'occupation de l'état. Cette probabilité est donnée par le facteur d'occupation de Fermi-Dirac  $f_1(E)$ , exprimé ici pour l'électrode 1.

$$f_1(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{F1}}{k_B T}\right)} \quad V-7$$

Le nombre d'états vides  $N_{v2}(E + eV)$  d'énergie  $E$  est égal à la densité d'état à l'énergie  $E$   $n_2(E + eV)$  multipliée par la probabilité d'inoccupation de l'état, c'est-à-dire  $1 - f_2(E + eV)$ .

La densité de courant s'écrit alors sous la forme suivante :

$$J_{1 \rightarrow 2}(V) = e \int_{-\infty}^{\infty} n_1(E) \cdot f_1(E) \cdot |T(E)|^2 \cdot n_2(E + eV) \cdot [1 - f_2(E + eV)] \cdot dE \quad V-8$$

Pour une tension appliquée faible  $eV \approx 0$ , dans le cas d'électrodes métalliques et en prenant l'énergie de Fermi  $E_F$  comme référence des potentiels, il est possible de montrer que le courant  $I$  devient proportionnel à la tension  $V$  :

$$I \propto V \cdot |T(E_F)|^2 \cdot n_1(E_F) \cdot n_2(E_F) \quad V-9$$

La jonction est alors dans un régime ohmique.

L'augmentation de la température entraîne un peuplement des états électroniques au-dessus de l'énergie de Fermi en suivant le facteur d'occupation de Fermi-Dirac. Si une dispersion parabolique de la densité d'état est considérée, le nombre d'états accessibles augmente et donc le courant augmente avec la température. La jonction présente alors un caractère isolant à basse température. Dans d'autres cas moins idéaux, la densité d'état peut aussi dépendre de la T, comme dans le LSMO, et affecter fortement le comportement de la jonction en température.

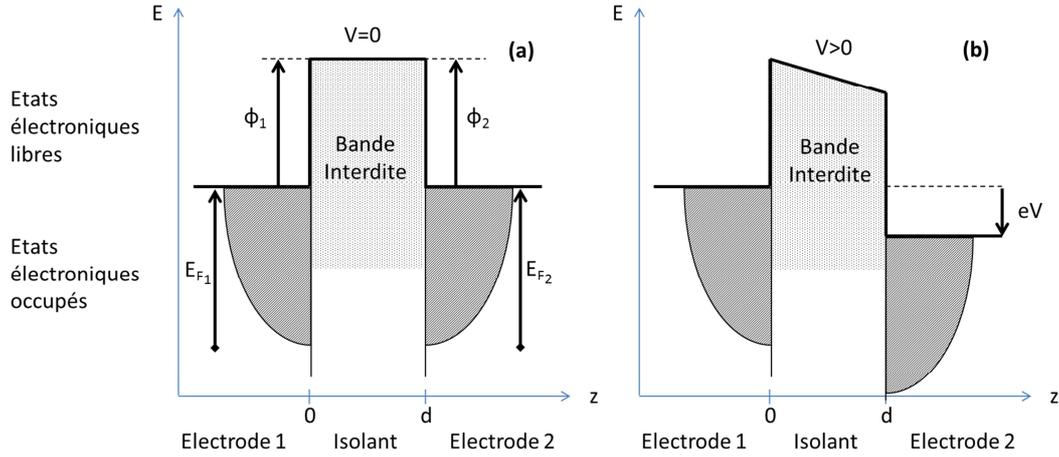


Figure V-2 : Diagramme d'énergie d'une jonction tunnel à tension nulle ( $V = 0$ ) (a) et lorsqu'une tension  $V$  est appliquée (b). La barrière possède une largeur  $d$ .  $\Phi_i$  est la tension de sortie de l'électrode  $i$  et  $E_{F_i}$  son énergie de Fermi.

Les caractéristiques  $I(V)$  des jonctions tunnel ont ensuite été calculées en évaluant l'intégrale de l'équation V-8. Ces calculs ont été réalisés dans le cadre de l'approximation de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) qui considère une barrière dont la hauteur est lentement variable. Ils prévoient une caractéristique ohmique à faible tension, avec un terme correctif cubique qui devient significatif lorsque la tension appliquée n'est plus négligeable devant la hauteur de barrière, et une augmentation exponentielle à forte tension. Alors que Simmons [2] étudie une barrière rectangulaire ( $\Phi_1 \approx \Phi_2$  sur la Figure V-2 (a)), Brinkman et coauteurs [3] s'intéressent à une jonction tunnel trapézoïdale ( $\Phi_1 \neq \Phi_2$  sur la Figure V-2 (a)) et réalisent un développement limité en puissance de  $V$  de la conductance différentielle  $G(V) = dI/dV$ . Dans le modèle de Brinkman, pour des barrières plus larges que 1nm et pour des tensions appliquées faibles, typiquement 10% de la hauteur moyenne de la barrière, la conductance différentielle s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{G(V)}{G(0)} = 1 - \left( \frac{A_0 \Delta \Phi}{16 \bar{\Phi}^{3/2}} \right) eV + \left( \frac{9}{128} \frac{A_0^2}{\bar{\Phi}} \right) (eV)^2 \quad V-10$$

Dans cette équation,  $\Delta \Phi = \Phi_2 - \Phi_1$  est la différence de hauteur de barrière des électrodes 1 et 2 (Figure V-2 (a)),  $\bar{\Phi}$  est la hauteur moyenne des deux électrodes,  $A_0 = 4d\sqrt{2m}/3\hbar$  et la conductance à tension nulle prédite par la théorie de Simmons est  $G(0) = 3.16 \times 10^{-10} \sqrt{\bar{\Phi}}$

$d \cdot \exp(-1,025 \cdot d \cdot \sqrt{\Phi})$ , où  $e$  et  $m$  sont respectivement la charge et la masse de l'électron, et  $d$  la largeur de la barrière. La dépendance exponentielle de la conductance avec la largeur de la barrière est retrouvée ici avec  $G(0)$ .

La hauteur et la largeur de barrière sont les paramètres contrôlant la conductance dynamique de la jonction. Le contrôle de ces deux paramètres sera donc primordial pour les jonctions. Une simulation basée sur le modèle de Brinkman a été réalisée sur nos jonctions afin d'estimer la largeur de la barrière, mais surtout la hauteur de la barrière. Ce modèle a été préféré à celui de Simmons car il considère une barrière asymétrique et que nous mesurons des caractéristiques  $G(V)$  non symétriques.

### V.1.2 Electrodes magnétiques : effet tunnel dépendant du spin

Considérons maintenant que les électrodes métalliques de la jonction tunnel sont aussi magnétiques. La jonction est alors appelée jonction tunnel magnétique. La configuration des aimantations des deux électrodes ferromagnétiques modifie la résistance de la jonction. La magnétorésistance tunnel  $TMR$  est alors définie d'après la résistance  $R_P$  de la jonction possédant une configuration parallèle des aimantations et d'après la résistance  $R_{AP}$  de la jonction possédant une configuration antiparallèle des aimantations.

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad V-11$$

En considérant que le ferromagnétisme des électrodes est un ferromagnétisme de bande et que le spin est conservé pendant l'effet tunnel, il est possible de séparer conceptuellement le courant en deux courants en fonction du spin de l'électron: un courant d'électrons de spin Up et un courant d'électrons de spin Down. La TMR est alors expliquée par un transport tunnel dépendant du spin. D'après l'équation V-8, la densité de courant tunnel dépend des densités d'états des deux électrodes ainsi que de la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière sont les paramètres contrôlant le courant tunnel. La probabilité de transmission est dépendante du spin des électrons seulement dans le cas d'une barrière isolante et magnétique. On parle alors de filtrage de spin [4]. Dans le cas d'une barrière isolante et non magnétique, seule la densité d'état peut dépendre du spin de l'électron et expliquer la TMR. Des modèles ont été développés en se basant sur ce principe.

Le modèle de Jullière [5], utilisé très fréquemment pour sa simplicité, se concentre principalement sur la densité d'état des électrodes et sur leur polarisation en spin, en considérant que le coefficient de transmission est indépendant du spin de l'électron. De plus, Jullière suppose que le spin des électrons est conservé lors du transport tunnel et donc que le courant total peut être séparé en deux canaux de spin indépendants. Le courant est donc la somme du courant dû aux électrons de spin Up et du courant dû aux électrons de spin Down. En fonction de la configuration de l'aimantation dans l'électrode, les électrons Up et Down seront majoritaires ou minoritaires. Ils auront donc dans chaque électrode une densité d'état

au niveau de Fermi différente,  $n_{maj}$  pour les électrons majoritaires et  $n_{min}$  pour les électrons minoritaires (Figure V-3). En se basant sur l'équation V-9, les courants dans la configuration parallèle  $I_P$  et antiparallèle  $I_{AP}$  de la jonction s'expriment de la façon suivante :

$$I_P = I_{P,Up} + I_{P,Down} \propto n_{maj}^1 n_{maj}^2 + n_{min}^1 n_{min}^2 \quad V-12$$

$$I_{AP} = I_{AP,Up} + I_{AP,Down} \propto n_{maj}^1 n_{min}^2 + n_{min}^1 n_{maj}^2 \quad V-13$$

En considérant que la TMR et la polarisation en spin de l'électrode  $i$  sont :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} \text{ et } P_i = \frac{n_{maj}^i - n_{min}^i}{n_{maj}^i + n_{min}^i} \quad V-14$$

Alors, il est possible de montrer que la magnétorésistance peut être exprimée uniquement en fonction des polarisations en spin des électrodes de la jonction :

$$TMR = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad V-15$$

Ainsi, plus la polarisation en spin des électrodes est importante, plus la TMR augmente, d'où l'intérêt pour les matériaux demi-métalliques qui possèdent une polarisation en spin proche de 100%. Le modèle de Jullière fait l'approximation que la TMR dépend uniquement de la polarisation en spin des électrodes, et plus précisément de leurs densités d'état à l'énergie de Fermi de l'interface. De plus, ce modèle n'est applicable que dans le cas de barrières suffisamment épaisses pour lesquelles les fonctions d'ondes des deux électrodes se superposent peu ou pas. Ce modèle néglige complètement par exemple les propriétés de la barrière comme son épaisseur et sa nature ou les défauts présents.

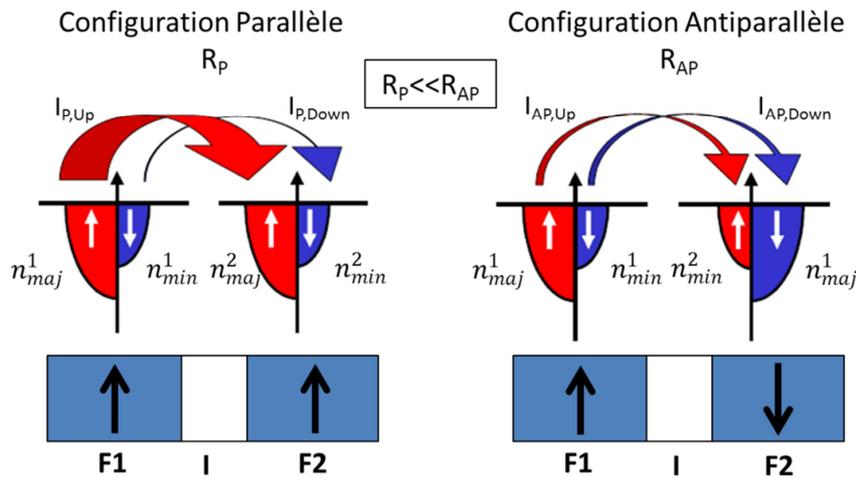


Figure V-3 : Schéma illustrant le modèle de Jullière dans une jonction Ferromagnétique 1 / Isolant / Ferromagnétique 2. Un décalage de bande est présent dans les électrodes ferromagnétiques  $i$ , ce qui induit une densité d'état au niveau de Fermi différentes pour les électrons majoritaires et minoritaires ( $n_{maj}^i$  et  $n_{min}^i$  respectivement) et un transport par effet tunnel polarisé en spin. La résistance dans l'état antiparallèle  $R_{AP}$  est alors beaucoup plus élevée que dans l'état parallèle  $R_P$ .

Dans un modèle quantique plus extensif donné par Slonczewski [6], la conductance dans une jonction tunnel magnétique dépend de l'angle relatif  $\theta$  des aimantations des deux couches magnétiques 1 et 2, et de la polarisation en spin  $P_i$  des électrodes et d'un terme  $G_0$  qui traduit l'influence de la nature de la barrière :

$$G = G_0(1 + P_1 P_2 \cos\theta) \text{ avec } P_i = \frac{k_{up}^i - k_{down}^i K^2 - k_{up}^i k_{down}^i}{k_{up}^i + k_{down}^i K^2 + k_{up}^i k_{down}^i} \quad V-16$$

Les électrons sont traités comme des particules indépendantes qui possèdent un vecteur d'onde  $k_{up}^i$  et  $k_{down}^i$  pour les électrons de spins up et down respectivement dans l'électrode ferromagnétique  $i$ , et qui possèdent le même vecteur d'onde  $K$  dans la barrière.

Dans certain cas, la cristallinité de la barrière peut induire un filtrage de symétrie qui augmente la TMR. Le plus connu des exemples est la barrière Fe/MgO/Fe, pour laquelle la cristallinité de la barrière de MgO induit un filtrage de symétrie qui se rajoute à l'effet de polarisation en spin des électrodes [7]. Pour des épaisseurs de barrière grandes, seuls les électrons majoritaires dans les deux électrodes et possédant une symétrie électronique  $\Delta 1$  peuvent traverser la barrière. Des TMR allant jusqu'à 600% sont alors mesurées à température ambiante dans ce type de jonctions [8-13].

Un dernier point à noter est que l'effet tunnel dépendant en spin est fortement dépendant de la qualité et des propriétés de l'interface de l'électrode avec la barrière, et donc de la rugosité, de la contrainte, de la structure électronique... Par exemple, la polarisation en surface est généralement réduite par rapport à la polarisation du matériau massif.

### V.1.3 Effet tunnel assisté

L'effet tunnel direct élastique que nous avons considéré jusqu'à présent n'est dominant qu'à basse température et basse tension. Lorsque la tension et la température augmentent des effets tunnel inélastiques et des effets tunnel indirects peuvent apparaître. L'effet tunnel élastique est un transport tunnel dans lequel l'énergie et le vecteur d'onde de l'électron sont modifiés par l'absorption ou l'émission d'un phonon ou d'un magnon. L'effet tunnel indirect apparaît lorsque la barrière n'est pas parfaite et que des états d'énergie accessibles sont présents dans la bande interdite de la barrière. Ces états peuvent être induits par du désordre ou la présence d'impuretés. La présence de canaux tunnel assisté rend possible l'effet tunnel vers des états qui ne sont plus à la même énergie et donc diminuent la résistance de la jonction. De plus, la présence d'impuretés à l'interface de la barrière ou dans la barrière crée des densités d'états supplémentaires qui vont aussi ajouter des canaux de conduction tunnel possibles et induire une densité de courant non homogène dans la barrière. Dans les jonctions tunnel magnétiques, les processus qui dépendent du spin ou qui induisent un renversement ou une perte du spin de l'électron, seront responsables d'une diminution de la TMR. Ainsi, l'émission de magnons a été invoquée pour expliquer les anomalies à tension nulle de la conductance et de la magnétorésistance de jonctions tunnel magnétiques [14]. Tous ces processus tunnel assistés

influencent le comportement de la résistance et de la TMR de la jonction en fonction de la tension et de la température, qui contient alors une signature de ces effets assistés.

Ainsi, la TMR obtenue dans une jonction tunnel dépend certes de la polarisation en spin des électrodes mais est aussi intrinsèquement liée à la qualité des interfaces et de la barrière de la jonction tunnel magnétique.

Les modèles présentés dans cette partie ont été développés pour les matériaux métalliques et ferromagnétiques et non pas pour des matériaux oxydes dans lesquels le double échange et le super échange gouvernent le transport et le ferromagnétisme.

## **V.2 Jonctions LSMO/STO/LSMO : étude bibliographique**

Nous avons travaillé avec des jonctions tunnel possédant des électrodes demi-métalliques de LSMO et une barrière isolante de STO. Nous allons dans cette partie réaliser un bref état de l'art sur les propriétés de la barrière de STO sur la demi-métallicité du LSMO et sur les mesures réalisées sur des jonctions tunnel à base de LSMO.

### **V.2.1 Le SrTiO<sub>3</sub>**

Le STO est un oxyde isolant qui possède une structure cristalline de type pérovskite cubique au-dessus de 110K, dont le paramètre de maille est 0.3905nm. En dessous de 110K, la maille devient tétragonale et en dessous de 55K, la symétrie de la maille devient rhomboédrique. Le STO est un isolant de bande et possède une bande interdite de 3.2eV [15]. La structure de bande est complexe dans le STO, bien plus que dans le MgO. Le filtrage de symétrie dans le STO ne sera donc pas aussi efficace que dans le MgO voire inexistant [16, 17].

### **V.2.2 Le LSMO, un matériau demi-métallique en transport**

Le LSMO est généralement considérée comme un matériau demi-métallique, c'est-à-dire qu'il posséderait une polarisation en spin P de 100% (une seule population de spin), ce qui est très recherché pour les applications de l'électronique de spin. Cependant les valeurs de la polarisation en spin théorique [18] et mesurées dans des jonctions tunnel [19-21], par photoémission résolue en spin [22], par des mesures Meservey and Tedrow (spectroscopie tunnel dans un empilement ferromagnétique – isolant - supraconducteur) [23] ou par la technique de la réflexion d'Andreev (spectroscopie à travers une interface directe ferromagnétique - supraconducteur) varient entre 35% et 100% en fonction de la technique utilisée. Nadgorny et coauteurs [24] expliquent ces variations en considérant que le LSMO n'est pas un demi-métal conventionnel, mais est un demi-métal en transport, et que les différentes techniques mesurent différents types de polarisation en spin. A l'aide d'une mesure de réflexion d'Andreev, ils observent la présence d'une bande minoritaire à l'énergie de Fermi en cohérence avec les prédictions théoriques (P=36%). Cependant, ils mesurent, par réflexion d'Andreev, un courant fortement polarisé en spin, entre 58% et 92% (Figure V-4).

La demi-métallicité proviendrait alors, d'après eux, de la grande différence de mobilité entre les électrons de spin majoritaire et les électrons de spin minoritaire, et non pas des densités d'états. Ils proposent une nouvelle définition de la polarisation en spin, pondérée par la vitesse de Fermi :

$$P_n = \frac{\{N_{\uparrow}(E_F).v_{F\uparrow}^n\} - \{N_{\downarrow}(E_F).v_{F\downarrow}^n\}}{\{N_{\uparrow}(E_F).v_{F\uparrow}^n\} + \{N_{\downarrow}(E_F).v_{F\downarrow}^n\}} \quad V-17$$

$N_{\uparrow}(E_F)$  et  $N_{\downarrow}(E_F)$  sont les densités d'état au niveau de Fermi des électrons majoritaires et minoritaires respectivement et  $v_{F\uparrow}$  et  $v_{F\downarrow}$  sont les vitesses de Fermi des électrons majoritaires et minoritaires respectivement. Suivant les mesures réalisées le degré n de l'équation est modifié : degré n=0 pour les calculs de bande théoriques et pour les mesures de photoémission par exemple. Pour les mesures en transport, la vitesse de Fermi doit être prise en compte. Dans les mesures de Nadgorny, la résistivité du LSMO mesuré varie. La résistivité du film, lié au désordre présent dans le film, induit un changement de régime de transport dans le film, d'un régime balistique à un régime diffusif, qui modifie alors le degré de l'équation de 1 à 2 et augmente la valeur de la polarisation en spin, pour une augmentation de résistivité (Figure V-4).

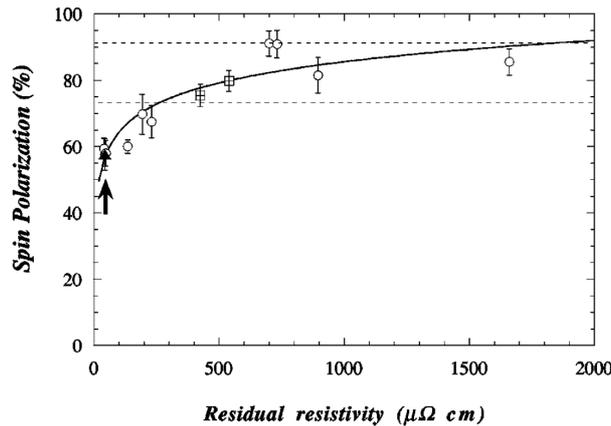


Figure V-4 : Polarisation en spin en fonction de la résistivité résiduelle de films et de monocristaux de LSMO à 1.6K. Les mesures sont réalisées par réflexion d'Andreev. Extrait de [24]

De plus, l'état demi-métallique dans le LSMO semble aussi être associé à une configuration  $Mn^{3+}$  et non pas avec la configuration  $Mn^{4+}$  [25].

### V.2.3 Les jonctions LSMO/STO/LSMO

De nombreuses études ont été réalisées sur des jonctions tunnel magnétiques avec des électrodes de LSMO métalliques et ferromagnétiques [19, 26-37]. La barrière tunnel est généralement du STO, mais des mesures avec des barrières de  $LaAlO_3$  (LAO) et de  $CaTiO_3$  (CTO) ont aussi été réalisées. Les électrodes sont généralement du  $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$ , mais d'autres compositions similaires sont aussi présentes. Les TMRs mesurées varient entre 20% et 2000%, mais la majorité des valeurs est comprise entre 20% et 500%. Un résumé des

TMRs reportées au cours de seize dernières années est présenté Figure V-5. Les deux plus grandes TMRs sont obtenues lorsque la jonction possède une électrode de LSMO durcie par un antiferromagnétique [33, 37].

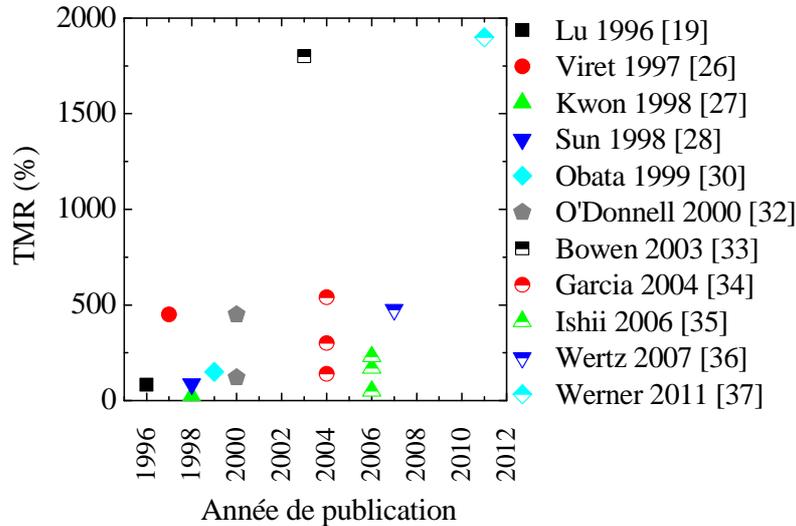


Figure V-5 : Etat de l'art des TMR mesurées à basse température (autour de 5K) dans des jonctions tunnel magnétiques dont les électrodes sont du LSMO ferromagnétique et métallique.

Plusieurs comportements apparaissent dans les jonctions à base de LSMO : une TMR qui disparaît plus vite en température que l'aimantation (exemple Figure V-6 (a) et (b)), une variation de la résistance de la jonction en température non uniforme, d'abord isolant puis conducteur (exemple Figure V-6 (c)), et une chute importante de la conductance à zéro tension, appelée anomalie de « zero bias » (exemple Figure V-6 (d)). De plus la hauteur de la barrière estimée lors des mesures de I(V) est un ordre de grandeur plus faible que le gap du STO de 3.2eV.

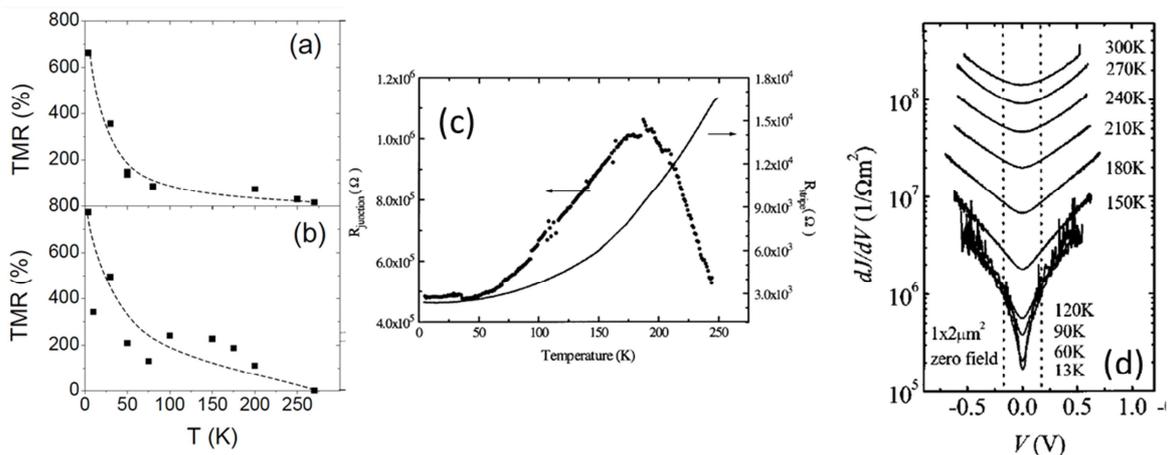


Figure V-6 : (a) et (b) TMR en fonction de la température mesurées avec une tension appliquée de 10mV, et sur deux jonctions CoO/LSMO/STO/LSMO déposée sur STO(100) [33]. (c) Variation de la résistance d'une jonction LSMO/STO/LSMO ( $R_{jonction}$ ) dans l'état parallèle et de l'électrode inférieure ( $R_{stripe}$ ) en fonction de la température [26]. (d) Conductance différentielle en fonction de la tension  $V$  appliquée à la tension, mesurée à différentes températures sur une jonction LSMO/STO/LSMO déposée par PLD sur NGO(110) [28].

Ces comportements inattendus sont attribués à des défauts (lacunes d'O, impuretés magnétiques ou non magnétiques) présents dans la barrière et à l'interface du LSMO avec le STO et à la couche morte du LSMO à l'interface avec le STO. Tout d'abord, l'aimantation en surface du LSMO est réduite par rapport au matériau massif et diminue plus rapidement en température (cf chapitre I), ce qui pourrait expliquer le comportement de la TMR en température [19, 32, 35]. Une autre explication proposée est que la couche morte induise une diffusion de spin qui diminue la TMR [26]. Enfin, un transport tunnel non dépendant du spin dû à des états créés par des impuretés dans la barrière pourrait aussi réduire la TMR en température [28]. Certaines jonctions mesurées ne possèdent pas d'électrode de référence, la non différenciation des champs coercitifs des deux électrodes à haute température est aussi une cause possible du comportement de la TMR en température [27]. De plus, la résistance de la jonction présente une transition isolant-métal, lorsque la température diminue, qui est expliquée par la diminution de la largeur de la barrière quand la couche morte à l'interface devient métallique.

L'anomalie de conductance à zéro tension peut être expliquée par la présence de défauts dans la barrière et à l'interface qui induisent des états dans la barrière et donc des canaux de conduction supplémentaires qui peuvent être non dépendants du spin [32]. Sun et coauteurs ont proposé la création d'un blocage de Coulomb<sup>1</sup> sur des impuretés métalliques aux interfaces de la barrière pour expliquer cette anomalie [28]. Un régime de tunnel inélastique induit par les magnons a aussi été invoqué pour expliquer l'anomalie de tension nulle en conductance qui est alors associée à un pic de TMR à tension nulle [38]. Une dépendance du comportement de la jonction en fonction de l'historique magnétique de la jonction [28, 36] a aussi été observée et a été expliquée par la présence d'instabilité des domaines magnétiques dans le LSMO. La faible hauteur énergétique de la barrière a été justifiée par la présence d'un canal supplémentaire de conduction [35] et par la mauvaise qualité de la barrière [29].

Ces études montrent donc que la qualité de la jonction c'est-à-dire la barrière et l'interface, est primordiale pour les propriétés de la jonction en fonction de la tension et de la température.

---

<sup>1</sup> Un gap de Coulomb ou blocage de Coulomb apparaît lorsque de petits grains métalliques et ferromagnétiques sont séparés par une barrière isolante. L'effet tunnel des électrons qui sont transférés d'un grain à l'autre est bloqué tant que la tension appliquée ou l'énergie thermique n'ont pas atteint l'énergie de charge du grain.

### V.3 Jonctions à électrodes de LSMO : du dépôt au magnéto-transport.

Nous avons tout d'abord commencé à travailler sur des jonctions tunnel LSMRO/STO/LSMO dans lesquelles des mesures encourageantes ont été réalisées (voir Annexe J). Cependant, nous nous sommes aperçus que le Ru à l'interface dégradait la qualité de l'interface entre l'électrode et la barrière, et donc le comportement de la TMR en tension et en température. Nous avons alors ajouté une couche de LSMO entre l'électrode de LSMRO et la barrière de STO afin de conserver la qualité de la barrière tout en ayant une électrode de référence par couplage entre le LSMO et le LSMRO (voir chapitre I). Nous présenterons donc dans cette partie une étude de jonctions LSMRO/LSMO/STO/LSMO déposées sur STO(001), qui est la structure retenue pour l'application capteur. Quatre jonctions identiques (PLD1061-1062-1065-1066) ont été déposées au cours de deux dépôts successifs afin d'obtenir des conditions de dépôt identiques. L'empilement et les épaisseurs approximatives sont les suivants : LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (10nm). Une caractérisation cristallographique par RX et TEM, de composition par SIMS, magnétique, en transport et de bruit a été réalisée sur ces jonctions, afin d'avoir une vision la plus complète possible de leurs propriétés. Enfin, dans une dernière partie, nous avons étudié l'impact des conditions de croissance, du substrat et de la barrière sur les propriétés des jonctions.

#### V.3.1 Etude cristallographique

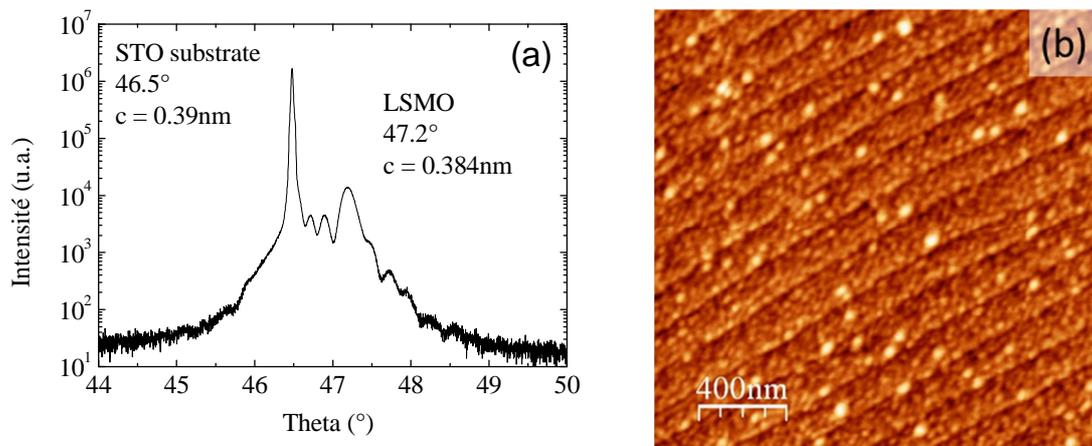
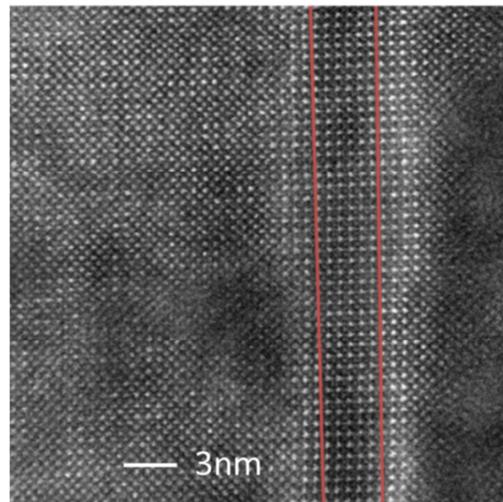


Figure V-7 : (a) Spectre de diffraction de RX  $\theta$ - $2\theta$  réalisé sur une jonction LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (20nm). (b) Image AFM  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  mesurée sur le dessus de la jonction. La rugosité sur les terrasses est de 0.2nm et la hauteur des marches est de 0.4nm.

La présence d'oscillations sur les spectres de RX, dont un exemple est présenté Figure V-7 (a), montre la bonne qualité cristalline des jonctions. Le paramètre de maille hors du plan du LSMO est de 0.384nm. Les marches du substrat d'une maille atomique de hauteur sont visibles sur le dessus de la jonction sur les images AFM (Figure V-7 (b)). Les points blancs présents sur la surface sont des poussières qui se déposent probablement lors du transport de l'échantillon et qui s'enlèvent avec un rinçage à l'acétone et aux ultrasons. En dehors de ces

points, la rugosité sur les terrasses est de 0.2nm. Il semblerait donc que la croissance soit épitaxiale et de type couche par couche pour toute la jonction, ce qui est confirmé par l'étude en microscopie électronique en transmission réalisée ensuite.



*Figure V-8 : Image STEM HAADF d'une jonction tunnel LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (20nm).*

Les images des plans atomiques d'une jonction tunnel LSMRO/LSMO/STO/LSMO sur STO(001) ont été réalisées au laboratoire LMA-INA (Universidad de Zaragoza, Espagne), avec un microscope électronique en transmission Titan par Rodrigo Fernández-Pacheco. Ce microscope possède une correction de l'aberration sphérique et un détecteur en champ sombre annulaire en grand angle (technique dite de STEM-HAADF- Scanning Transmission Electron Microscopy-High Angle Annular Dark Field). La tension d'accélération du faisceau d'électron est de 300kV. La correction de l'aberration sphérique du système de lentilles convergentes permet d'obtenir un faisceau de taille submicronique. Ce faisceau est ensuite balayé sur la surface pour obtenir une image point par point. La résolution spatiale de l'image est ainsi de 0.08nm. De plus, le contraste d'une image STEM-HAADF dépend de l'épaisseur de l'échantillon, mais surtout du nombre atomique Z au carré des éléments présents dans le matériau. Ainsi, pour un échantillon assez fin et uniforme en épaisseur, cette technique permet de sonder l'échantillon à une échelle atomique tout en ayant un contraste dû à la composition. La préparation des échantillons est une étape primordiale. Elle consiste à découper une tranche fine dans la jonction à l'aide un faisceau d'électrons focalisés (FIB-Focused Ion Beam) (JMDT-Helios 650). L'important est d'obtenir un échantillon très mince, homogène en épaisseur et dont la structure cristallographie n'a pas été détériorée par la découpe. Une image obtenue de la jonction est présentée Figure V-8. Les interfaces LSMO/STO de la barrière sont notifiées par des lignes rouges. Ainsi, si la barrière de STO est continue, le transport à travers cette barrière est donc bien réalisé par effet tunnel. L'épaisseur estimée de la barrière tunnel est de 3nm. Le LSMO, à droite de la barrière, est rendu amorphe par le procédé de préparation de l'échantillon. De plus, les structures cristallographiques au niveau de la barrière sont continues et aucun défaut atomique étendu ou dislocation n'est visible. Cette technique ne

permet pas, par contre, de conclure quant à la présence de lacune d'oxygène dans la barrière, car les oxygène sont des éléments petits et légers.

### V.3.2 Etude de la composition (SIMS)

Des mesures de la composition ont ensuite été réalisées à l'aide d'un analyseur ionique ou spectroscopie de masse d'ions secondaire (SIMS). Cette technique permet d'analyser la composition en profondeur d'un matériau ou d'une hétérostructure. Elle consiste à bombarder la surface avec des ions pour graver la structure à analyser. Les atomes du matériau sont alors éjectés dans le gaz de l'enceinte et leur concentration évolue en fonction du niveau dans l'hétérostructure. Après ionisation, les atomes éjectés sont analysés en fonction de leur masse. Le signal SIMS est égal au produit de la densité des espèces dans le matériau, du rendement de pulvérisation et du taux d'ionisation des espèces. Il est ainsi possible d'obtenir un profil en profondeur qualitatif de la concentration de différentes espèces dans l'hétérostructure. Les mesures ont été réalisées au GEMAC à Versailles par François Jomard.

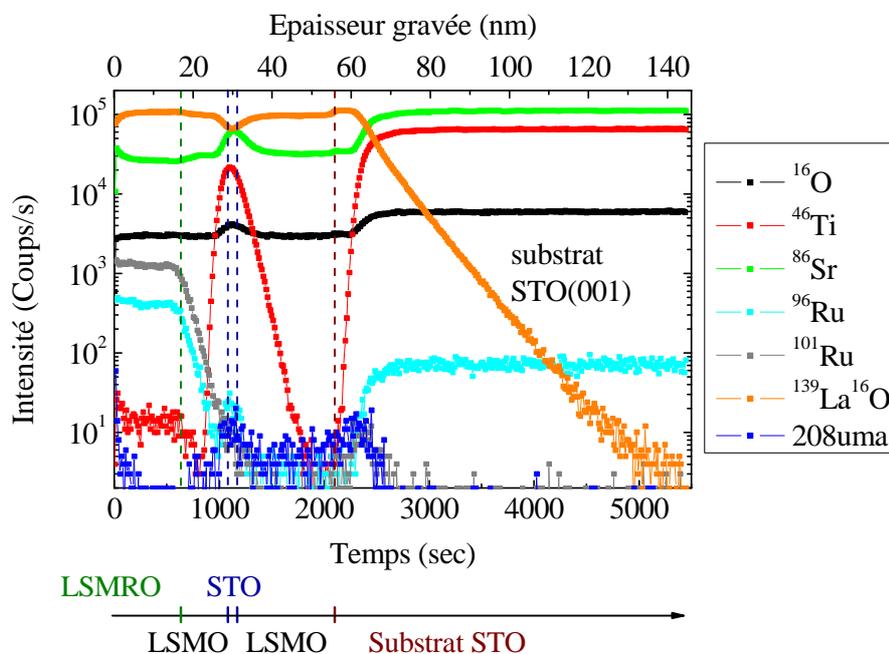


Figure V-9 : Mesure SIMS réalisée sur une jonction LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (20nm) // STO(001). Cette mesure est le profil en épaisseur qualitatif de la concentration de plusieurs espèces dans la jonction. Les nombres avant les espèces dans la légende sont les masses atomiques correspondantes. Les traits pointillés verticaux représentent les interfaces de la jonction.

Des ions O<sup>2-</sup> sont utilisés pour le bombardement primaire et la détection des ions secondaires est réalisée en polarité positive. Une compensation de l'effet de charge sur le substrat isolant est obtenue en envoyant des électrons. Cette compensation supprime l'instabilité du signal qui pourrait apparaître au niveau du substrat isolant. De petits pics sont observés avant toutes les interfaces. Ils sont probablement dus à la différence d'ionisation lors des changements de matériau. De plus, la variation de la concentration des espèces est lente à cause de l'effet de

moyennage du SIMS. De plus, l'échelle des épaisseurs de la Figure V-9 est donnée à titre indicatif. Elle est obtenue en considérant que la vitesse de gravure est la même pour tous les matériaux et à partir de la mesure de la hauteur finale gravée.

Grâce à ces mesures nous voulions tout d'abord étudier la diffusion du Ru de la couche de LSMRO vers la couche de LSMO à l'interface avec le STO. Une baisse de la concentration en Ru est observée lors du passage dans la couche de LSMO. Cependant il est difficile de déterminer si la pente est due à une diffusion du Ru dans le LSMO ou bien à l'effet de moyennage du SIMS. La mesure d'une bicouche de LSMRO/LSMO plus épaisse devrait permettre de lever cette ambiguïté par une mesure plus précise de la pente de la décroissance.

Nous voulions aussi examiner la possibilité d'une contamination au Pb, dont la masse de l'isotope majeur est de 208uma. En effet d'autres matériaux contenant du Pb sont déposés dans le bâti d'ablation laser. Une cross-contamination n'était donc pas à négliger. Le signal mesuré pour une masse de 208uma est très faible et des pics apparaissent principalement aux interfaces. Il est probable que ce signal soit attribuable à une combinaison moléculaire des ions caractéristiques de la matrice. La combinaison  $^{88}\text{Sr}+^{55}\text{Mn}+^{16}\text{O}+^{49}\text{Ti}$  conduit à une masse de 208uma. Cette combinaison permet d'expliquer l'allure non monotone du signal dans la mesure où la présence simultanée des 4 éléments est nécessaire à la formation de l'ion.

De plus, ces mesures apportent une information sur la barrière de STO. La barrière apparaît très clairement. A partir du pic de Ti et en appliquant un modèle de convolution, l'épaisseur de la barrière est estimée à 1.5nm. Ces mesures sont en faveur du fait que les interfaces sont très abruptes et qu'il n'y a pas de diffusion aux interfaces. La dernière remarque est que la composition des couches est constante sur l'épaisseur des films pour tous les matériaux, puisque les intensités sont constantes.

### V.3.3 Etude du magnétisme

La présence d'une couche de référence et d'une couche libre possédant des champs coercitifs de 5mT et 60mT clairement différents est observée (Figure V-10 (a)). L'anisotropie du film est biaxiale puisque les cycles mesurés en appliquant le champ dans des directions à 90° sont superposables. Des cycles mineurs correspondant au reversement de la couche libre, la couche de référence restant bloquée, ont ensuite été mesurés afin de vérifier la possibilité d'un couplage entre les couches magnétiques (Figure V-10 (b)). Deux cycles ont été mesurés l'un après saturation de la jonction à +0.2T et l'autre après une saturation à -0.2T. La couche de référence est alignée vers les champs positifs dans le premier cas et vers les champs négatifs dans l'autre cas. Après soustraction de l'aimantation de la couche de référence, les cycles mineurs sont identiques. Il n'y a donc pas d'effet de couplage de l'aimantation de la couche libre avec celle de la couche de référence. Le décalage du cycle de 0.7mT vers les champs positifs est un artéfact de mesure dû au champ piégé dans les bobines supraconductrices. A partir du cycle mineur de la couche libre de la jonction et de son épaisseur déterminée par RX (32.7nm), le moment magnétique par maille du LSMO peut être calculé et est de 3.5 $\mu\text{B}$  à

basse température. Il est ensuite possible d'estimer le moment magnétique par maille du LSMO dopé Ru à  $2.4\mu\text{B}$ . Ainsi, même si l'aimantation du LSMO dopé Ru est fortement réduite, le film garde cependant un fort champ coercitif.

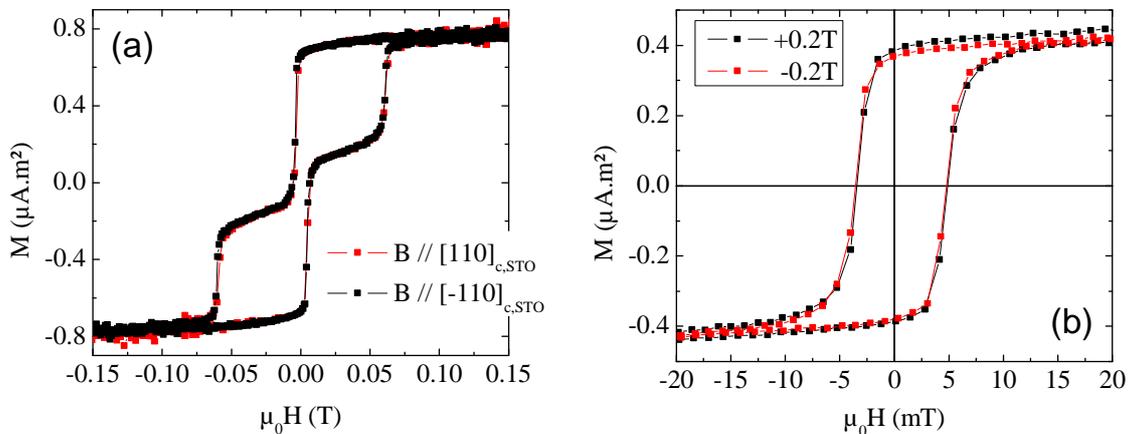


Figure V-10 : Cycles d'aimantation mesurés à 5K d'une jonction LSMRO (21.2nm) / LSMO (10.1nm) / STO (2.9nm) / LSMO (32.7nm) sur STO(001) préparé. (a) Cycles complets de la jonction en appliquant le champ magnétique dans la direction  $[110]_{c,STO}$  et à  $90^\circ$  dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . (b) Cycles mineurs de la couche libre de la jonction après saturation de la bicouche à +0.2T et -0.2T. La composante magnétique de la couche de référence est soustraite afin de centrer les cycles en aimantation.

### V.3.4 Etude du magnéto-transport

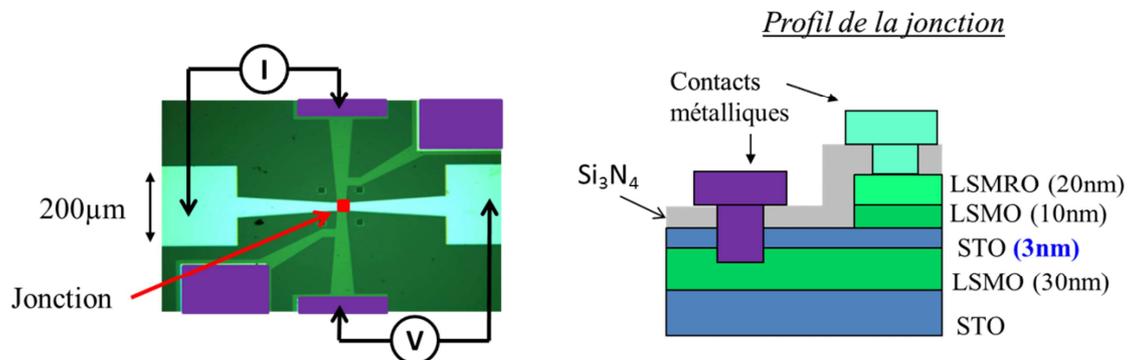


Figure V-11 : Schéma d'une jonction après microfabrication. A gauche vue de dessus et à droite vue de profil de la jonction. Les mesures de transport sont réalisées en quatre points et dans une configuration perpendiculaire par rapport à la jonction.

Des structures (Figure V-11), permettant de mesurer les jonctions tunnel dans une configuration perpendiculaire et en quatre points, ont ensuite été microfabriquées en suivant la méthode présentée au chapitre II, sur un des échantillons (PLD1061). Nous avons réalisés des mesures de transport et magnéto-transport sur quatre jonctions de taille  $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$  et  $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ . Les mesures sont comparables –à la normalisation de résistance près– sur les quatre jonctions. Pour toutes les mesures, un courant est appliqué à la jonction et la tension est

mesurée. Les jonctions sont très robustes et ne sont pas facilement détruites par des décharges électrostatiques par exemple. Il est aussi possible d'appliquer un courant élevé, ce qui est en faveur d'une bonne qualité de barrière et de l'absence de « trous d'épingles » (pinholes) dans la barrière. Nous avons aussi vérifié que la résistance et le bruit dans le LSMO de la couche libre étaient similaires à ceux présentés dans le chapitre III. Cette mesure est possible grâce aux quatre contacts de l'électrode inférieure qui permettent une mesure en quatre pointes (contacts en violet dans la Figure V-11).

#### V.3.4.1 $I(V)$ à température ambiante

Tout d'abord, la caractéristique  $I(V)$  de la jonction est mesurée à 300K. La conductance dynamique  $G_d=dI/dV$  est ensuite calculée à partir de cette mesure. Un exemple est présenté en Figure V-12. Une simulation, utilisant le modèle de Brinkman, est ensuite réalisée et permet d'accéder à une estimation de la hauteur, de la largeur et de l'asymétrie de la barrière. La hauteur de la barrière estimée, dans ce set de jonctions, varie de 0.6eV à 0.8eV, ce qui est bien plus faible que la valeur de la bande interdite du STO (3.2eV) mais plus élevée que les valeurs publiées dans la littérature sur ce type de jonction [26]. Une explication possible est la baisse de qualité du STO dans la barrière par rapport au matériau massif. Des impuretés peuvent être présentes dans la barrière, probablement des lacunes d'oxygène qui sont difficilement visibles sur les techniques de caractérisation utilisées. Enfin, l'asymétrie de la conductance en tension est généralement due à des électrodes différentes à droite et à gauche de la barrière. Une différence entre les deux interfaces à cause de la croissance, de la terminaison ou d'une diffusion du Ru pourrait expliquer l'asymétrie mesurée dans nos jonctions.

Le produit Résistance x Aire (RA) de la jonction à température ambiante et à tension nulle est compris entre 10 et 15M $\Omega$ . $\mu$ m<sup>2</sup>. Cette valeur est élevée mais la barrière de STO est aussi relativement épaisse et la dépendance de la résistance la jonction avec la largeur de la barrière est exponentielle.

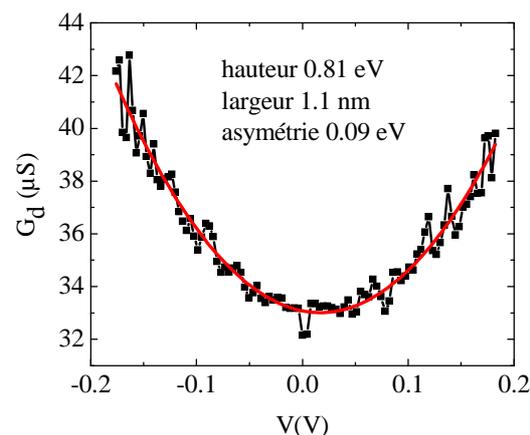


Figure V-12 : Conductance dynamique  $G_d=dI/dV$  mesurée à 300K sur une jonction LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (20nm). La ligne rouge est la simulation basée sur le modèle de Brinkman. Les paramètres de simulation que sont la hauteur, la largeur et l'asymétrie de la barrière sont inscrits sur la figure.

### V.3.4.2 TMR à basse température

Ensuite, les jonctions sont refroidies à basse température et la variation de résistance est mesurée en fonction du champ magnétique afin de déterminer la TMR qui est définie par  $TMR = (R_{AP} - R_P)/R_P$ , où  $R_A$  et  $R_{AP}$  sont les résistances dans l'état parallèle et antiparallèle respectivement. Les TMR mesurées sont comprises entre 60 et 150%. Un exemple de mesure sur une jonction  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  est présenté en Figure V-13. Le champ coercitif de la couche libre est d'environ 10mT. Il est augmenté par rapport aux mesures magnétométriques faites sur l'échantillon avant microfabrication (Figure V-10) alors que celui de la couche de référence est réduit. Le fait que l'état antiparallèle ne soit pas très stable et que la couche de référence se retourne assez rapidement pourrait expliquer que les TMR mesurées ne soient pas plus élevées. Réduire l'épaisseur de la couche de LSMO entre le LSMRO et le STO permettrait d'améliorer la qualité de la couche de référence, cependant, la diffusion du Ru serait alors plus importante à l'interface du STO et risquerait de détériorer les propriétés de la jonction. De plus, une asymétrie de la TMR en champ est observée. Une asymétrie de ce type est généralement associée à une couche de référence piégée par couplage d'échange. Cependant, le champ coercitif de la couche de référence est alors aussi réduit du côté du champ où la TMR est réduite, ce qui n'est pas le cas ici. Une autre possibilité est que le renversement de la couche libre est non uniforme ou non complet à cause d'un couplage à l'interface par effet peau d'orange ou par les électrons tunnel. Ceci pourrait aussi expliquer que les TMR mesurées ne se soient pas plus élevées et que le renversement de la couche libre soit non abrupt. Cependant, ce couplage serait seulement présent à l'interface, sur les premières monocouches du LSMO puisque la couche libre avant microfabrication ne présente pas de couplage (voir Figure V-10).

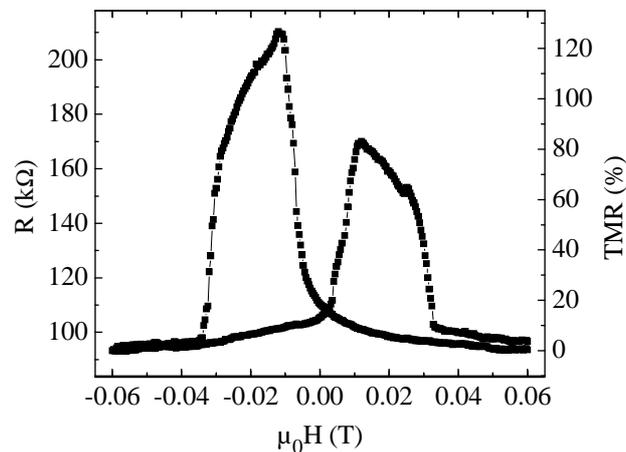


Figure V-13 : Variation de la résistance ou TMR, en fonction du champ magnétique, mesurée à 5K et sous  $1\mu\text{A}$ , dans une jonction tunnel  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (20nm). Le champ est appliqué dans le plan de l'échantillon.

### V.3.4.3 Etude en fonction de la tension à basse température

La caractérisation des jonctions par la mesure des caractéristiques  $I(V)$  dans l'état parallèle et antiparallèle est réalisée à basse température afin de déterminer le comportement de la TMR en fonction de la tension (Figure V-14). Puisque nous appliquons un courant et mesurons la tension, il est important lors de ces mesures de varier le courant sur des gammes adéquates afin d'obtenir la même plage de tension en sortie dans l'état parallèle et dans l'état antiparallèle lors des  $I(V)$ .

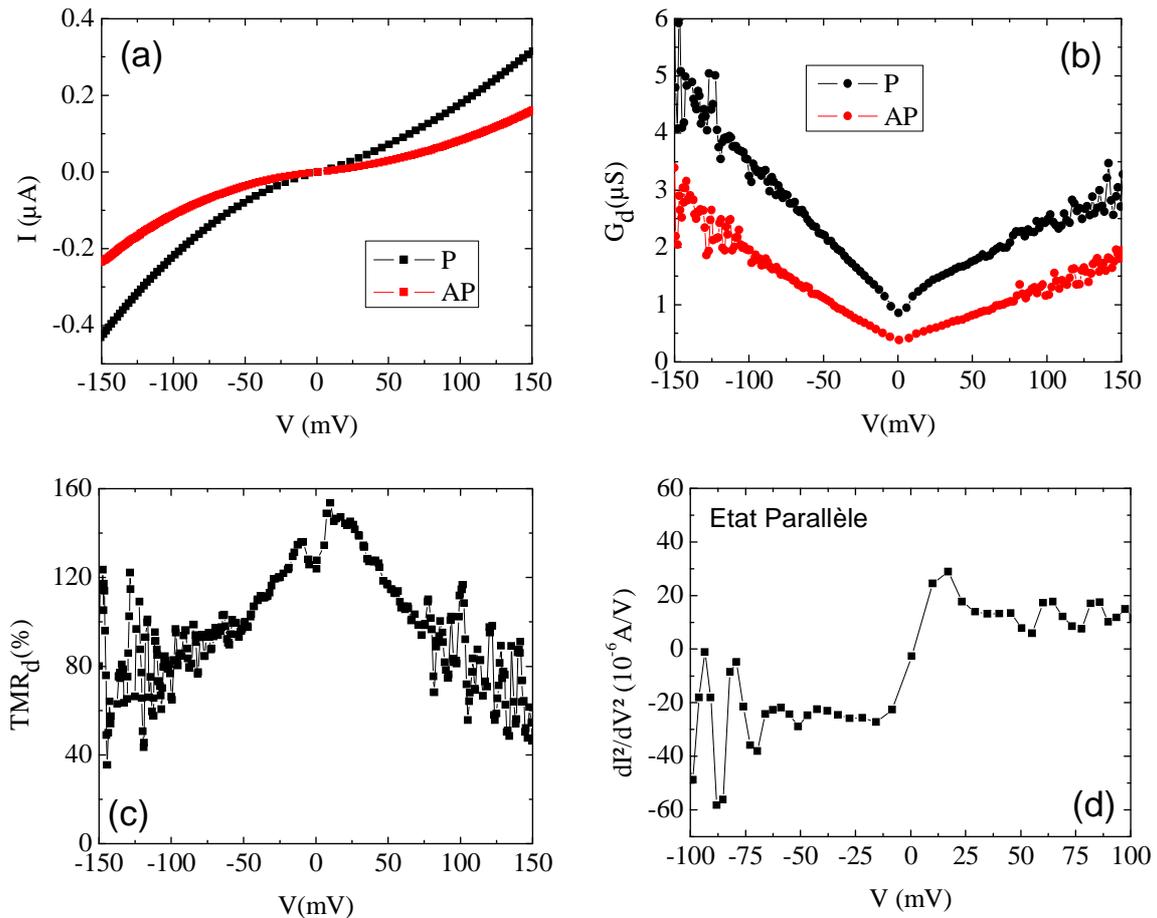


Figure V-14 : Mesures réalisées sur une jonction tunnel  $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$  LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (20nm) à 5K. (a) Caractéristique  $I(V)$  dans l'état parallèle P (sous 100mT) et antiparallèle AP (sous -15mT). (b) Conductance dynamique  $dI/dV$  dans l'état parallèle P et antiparallèle AP calculée à partir des courbes  $I(V)$  présentées en (a). (c) TMR calculé à partir de la conductance dynamique dans les états parallèles  $G_{d-P}$  et antiparallèles  $G_{d-AP}$  de la jonction, en fonction de la tension :  $\text{TMR}_d = (G_{d-P} - G_{d-AP})/G_{d-P}$ . (d) Dérivée seconde de la caractéristique  $I(V)$  dans l'état parallèle.

Les  $I(V)$  sont très fortement non linéaires à basse température. Les conductances ne sont plus paraboliques en fonction de la tension, mais une baisse importante de conductance ou « anomalie de zéro bias » est observée à tension nulle. L'anomalie à zéro tension peut être

expliquée par la présence d'impuretés métalliques dans la barrière et à l'interface qui induisent des canaux de conduction supplémentaires [32] ou un gap de Coulomb [28]. L'étude de la qualité cristallographique de la barrière par TEM a montré que la qualité de la barrière et de l'interface est bonne, qu'il n'y a pas d'inclusion ou de défauts étendus. Par contre la présence de lacunes d'oxygène dans la barrière ou à l'interface ainsi, qu'un peu de ségrégation du Sr dans le LSMO à l'interface, difficilement détectable par cette technique, est possible. La présence de ces défauts pourrait alors expliquer le comportement de la jonction. En effet des lacunes d'oxygène dans la barrière pourraient créer des états d'énergie dans la barrière. Les défauts à l'interface conduiraient plutôt à une inhomogénéité de la conduction du LSMO à l'interface.

Deux comportements apparaissent dans le comportement de la TMR en fonction de la tension. Le premier à forte tension est une baisse de la TMR lorsque que la tension augmente. Le deuxième comportement est une baisse de la TMR mais à tension nulle.

La baisse de la TMR à forte tension est un comportement habituel dans les jonctions tunnel magnétiques. Plusieurs processus peuvent expliquer cette décroissance : un effet tunnel inélastique dû à une interaction avec les magnons dans les électrodes magnétiques ou bien avec les phonons dans la barrière [39], l'interaction avec des défauts dans la barrière [40], ou bien la dépendance de la polarisation en spin avec l'énergie [41]. L'effet tunnel assisté par les magnons ou les phonons se traduit par des pics dans la dérivée seconde des caractéristiques  $I(V)$  lorsque la tension devient plus grande que l'énergie des phonons ou des magnons [42, 38]. Ces processus inélastiques ne sont pas prépondérants dans nos jonctions puisque nous n'observons pas ces pics dans les courbes  $d^2I/dV^2$  (Figure V-14 (d)). La présence de défauts dans la barrière induit des canaux de conduction supplémentaires à travers des états localisés dans la barrière. La conductance varie alors de façon polynomiale avec la tension [43], ce que nous n'observons pas non plus. Cependant un processus plus complexe n'est pas à exclure. La dernière explication possible de la décroissance de la TMR à forte tension est la dépendance en énergie de la polarisation en spin [29]. L'origine exacte de la décroissance de la TMR avec la tension est donc pour l'instant non connue. Des mesures supplémentaires de spectroscopie tunnel en utilisant une structure plus simple, LSMO/STO/Au par exemple, pourraient permettre de mieux comprendre les processus en jeu.

Malgré cette diminution de la TMR, la tension peut être augmentée dans les jonctions à 150mV, tout en gardant plus de la moitié de la TMR maximale, ce qui est très intéressant pour les applications capteurs. Ainsi, il est possible d'augmenter la tension de sortie de la jonction et donc d'augmenter la sensibilité.

Enfin, la baisse de la TMR observée autour de la tension nulle est complètement inhabituelle et inattendue dans les jonctions tunnel magnétiques. Nous n'avons pour l'instant pas d'explication claire.

#### V.3.4.4 Etude en fonction de la température

Nous avons ensuite étudié le comportement de la jonction en température (Figure V-15). Nous avons donc mesuré la résistance en fonction de la température dans l'état parallèle puis dans l'état antiparallèle, en saturant la jonction à 100mT puis en retournant la couche libre à l'aide d'un champ de -15mT. La résistance de la jonction commence par augmenter lorsque la température décroît puis autour de 150K, une transition isolant – métal apparaît, et la résistance de la jonction diminue. Cette transition est généralement expliquée par une couche morte présente dans le LSMO à l'interface avec le STO. En dessous de 150K, le LSMO à l'interface devient conducteur, ce qui diminue la largeur de la barrière tunnel et donc la résistance de la jonction. La transition isolant – métal peut aussi être attribuée à l'augmentation de la densité d'état aux interfaces lorsque le LSMO devient conducteur.

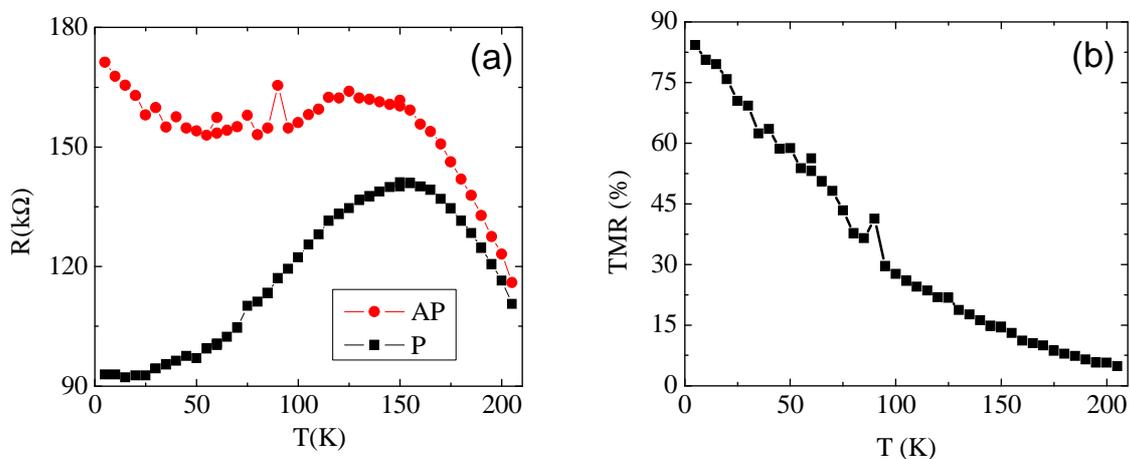


Figure V-15 : Variation en température (a) de la résistance dans l'état parallèle  $R_P$  (100mT) et dans l'état antiparallèle  $R_{AP}$  (-15mT) et (b) de la TMR d'une jonction tunnel  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (30nm). Les mesures sont réalisées en appliquant un courant de  $1\mu\text{A}$ .

La variation de la TMR en température est ensuite calculée. La TMR décroît lorsque la température augmente et disparaît autour de 200K, qui est une température inférieure à la température de Curie du LSMO. La TMR dans des jonctions tunnels magnétiques peut être réduite en température à cause de deux mécanismes : soit une réduction de l'aimantation de surface due aux magnons qui obéit à une loi en  $T^{3/2}$ , soit un spin flip induit par la diffusion des électrons tunnels sur des impuretés magnétiques dans la barrière [44]. Dans le cas des jonctions LSMO/STO/LSMO, il a été montré que l'aimantation et la température de Curie du LSMO sont réduites à l'interface avec le STO. Cette couche morte pourrait plus simplement expliquer le comportement de la TMR en température puisque la variation de l'aimantation à l'interface lui est très similaire [22]. Il n'est cependant pas possible d'exclure le spin flip induit par la diffusion des électrons tunnel sur les lacunes d'oxygène qui pourraient être présentes dans la barrière. De plus, le LSMO massif au-dessus de 200K devient un mauvais métal. La disparition de la TMR est finalement peut être seulement intrinsèque au matériau et

non pas à l'interface. En effet, le LSMO est un matériau demi-métallique en transport. Or le transport est dégradé en dessus de 200K, ce qui peut induire une diminution de la polarisation en spin.

En conclusion, ces mesures sont en faveur de la présence d'une couche morte possédant un magnétisme et une conductivité réduite dans le LSMO à l'interface avec le STO.

Le comportement de la jonction présenté dans cette partie a été reproduit sur plusieurs échantillons. Les valeurs et les comportements de la résistance et de la TMR sont similaires et restent dans le même ordre de grandeur. Une décroissance de la TMR à tension nulle plus ou moins importante a été observée sur la plupart des échantillons.

### V.3.5 Etude du bruit

Nous avons ensuite réalisé une étude du bruit dans ces jonctions. Ces mesures sont les premières mesures jamais réalisées dans des jonctions à base de LSMO. Dans les jonctions tunnels magnétiques métalliques, le bruit possède généralement une contribution en  $1/f$  et une contribution Lorentzienne qui peuvent provenir de plusieurs origines (voir par exemple [45]): défauts dans la barrière, domaines magnétiques et état magnétique de la jonction. La qualité de la barrière est importante puisque le bruit en  $1/f$  est fortement diminué dans des jonctions possédant une barrière cristalline. Cependant dans les jonctions tunnel magnétiques, le bruit est généralement principalement d'origine magnétique dès lors que la jonction n'est plus dans un état magnétique saturé.

Nous avons tout d'abord vérifié que le bruit dans la couche libre de LSMO, c'est-à-dire dans les électrodes, était identique à celui mesuré dans les films minces et ne contribuait pas au bruit des jonctions. Un paramètre  $\alpha$  de  $8.9 \times 10^{-29} \text{ m}^3$  a été mesuré. En multipliant par l'épaisseur de l'électrode, un bruit de  $2.9 \times 10^{-9} \mu\text{m}^2$  est obtenu. Ce bruit est trois ordres de grandeur plus faible que le bruit dans les jonctions.

Nous avons ensuite étudié le bruit dans l'état saturé de la jonction (Figure V-16), c'est-à-dire dans l'état parallèle, sous 60mT. Dans cet état magnétique, le bruit n'est normalement pas d'origine magnétique, mais est purement électrique. La densité spectrale mesurée en fonction de la tension Figure V-16 (a)) montre que le bruit basse fréquence dans nos jonctions n'est pas exclusivement du bruit en  $1/f$ . Une contribution Lorentzienne due à du bruit télégraphique apparaît aussi dans nos jonctions et dépend de la tension. Ce bruit est donc d'origine électrique. Une première origine pourrait être la présence d'inhomogénéités dans la barrière. Cependant les mesures TEM ont montrées que ce n'était pas le cas dans nos jonctions. L'autre origine possible et plus probable est l'interaction des électrons tunnel avec la barrière et l'interface LSMO/STO [46]. De plus, même si la relation phénoménologique de Hooge n'est pas vérifiée dans nos jonctions à cause de la présence du RTN, nous nous servons de cette formule pour calculer le paramètre  $\alpha$ , qui sera moyenné sur une bande de fréquence, afin de

comparer le bruit dans des conditions différentes. Une composante RTN pourra alors être présente en plus du bruit en  $1/f$  dans le paramètre  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{S_V(f) \cdot f \cdot A}{V_{DC}^2} \quad V-18$$

$S_V(f)$  est la densité spectrale de bruit,  $f$  la fréquence,  $A$  l'aire de la jonction et  $V_{DC}$  la tension aux bornes de la jonction.

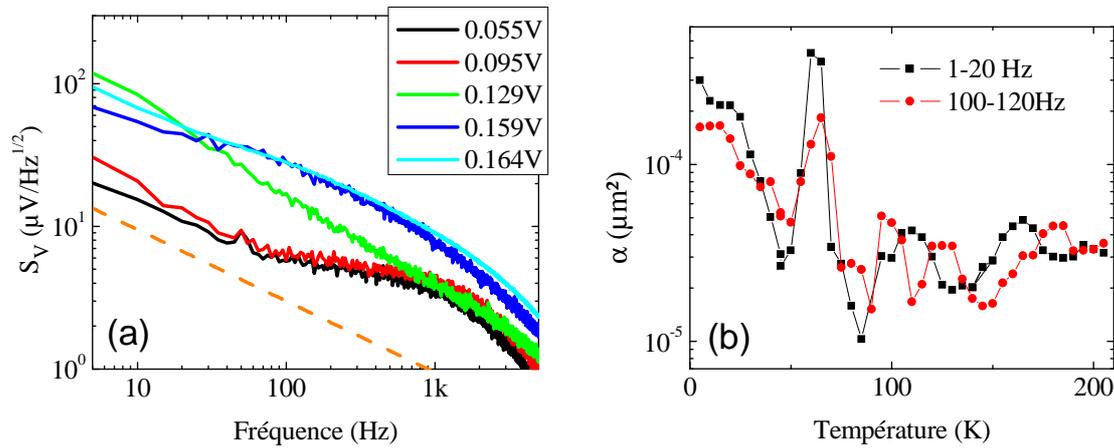


Figure V-16 : (a) Densité spectrale de bruit  $S_V$  donc une jonction tunnel  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (30nm) // STO(001) mesurée dans l'état parallèle sous 60mT et à 5K à plusieurs tensions. La ligne en pointillés orange est la densité spectrale théorique d'un bruit en  $1/f$ . (b) Paramètre  $\alpha$  en fonction de la température, moyenné sur deux bandes de fréquence 1Hz - 20Hz et 100Hz - 120Hz. La mesure est réalisée sous un courant fixe de  $1\mu\text{A}$  et dans l'état parallèle sous 60mT.

Le paramètre  $\alpha$  a ensuite été déterminé en fonction de la température et sur deux bandes de fréquence (Figure V-16 (b)). Le bruit possède plusieurs pics en température autour de 170K, 110K et 60K, et augmente à basse température à partir de 50K. Ce comportement à basse température est très inattendu puisque dans les jonctions tunnel métalliques, le bruit diminue à basse température [47]. Les pics de bruit sont décalés vers des températures plus élevées lorsque la fréquence augmente. L'origine de ces pics est donc probablement due à des processus thermiquement activés. Le pic autour de 60K est très important et peut être attribué à une transition cristalline dans le STO. En effet, le STO massif possède deux transitions cristallographiques : une à 110K lors du passage de la symétrie cubique à la symétrie tétragonale et une à 55K lors de la transition vers une symétrie rhomboédrique. La deuxième transition à 55K semble donc fortement affecter la figure de bruit de la jonction en température, en induisant un pic important de bruit télégraphique. Les deux autres pics de bruit et notamment celui autour de 110K peuvent aussi être induits par la première transition élastique du STO, mais de façon moins intense. Il a d'ailleurs déjà été montré que les transitions cristallographiques pouvaient modifier le transport [48] et le bruit [49] dans des structures à base de STO. Les transitions cristallographique du STO induisent probablement

une contrainte différente à l'interface LSMO/STO, et peuvent aussi introduire des défauts dans la barrière. De tels changements peuvent expliquer l'augmentation du bruit et la présence du RTN dans nos jonctions. Une troisième transition cristallographique, à 10K, a été reportée dans le STO massif [50, 51] et pourrait expliquer l'augmentation inhabituelle du bruit à basse température. Les transitions du STO semblent donc expliquer le comportement du bruit dans la jonction. Cependant, il n'est pas possible d'exclure une inhomogénéité de conduction du LSMO à l'interface avec le STO, comme source de bruit RTN. En effet, d'après les mesures précédentes, le LSMO à l'interface présente un magnétisme et une conductivité réduite, voire inhomogène à l'interface avec le STO, à cause de la présence de lacunes d'oxygènes ou bien d'une petite ségrégation du Sr. De plus, la conductance tunnel et donc le bruit sont fortement affectés par ces phénomènes d'interface. Cette source de bruit expliquerait le comportement du bruit en tension et en température.

Nous nous sommes ensuite intéressés au bruit magnétique. Pour cela, le paramètre  $\alpha$  a été déterminé en fonction du champ magnétique appliqué et a été comparé à la TMR (Figure V-17).

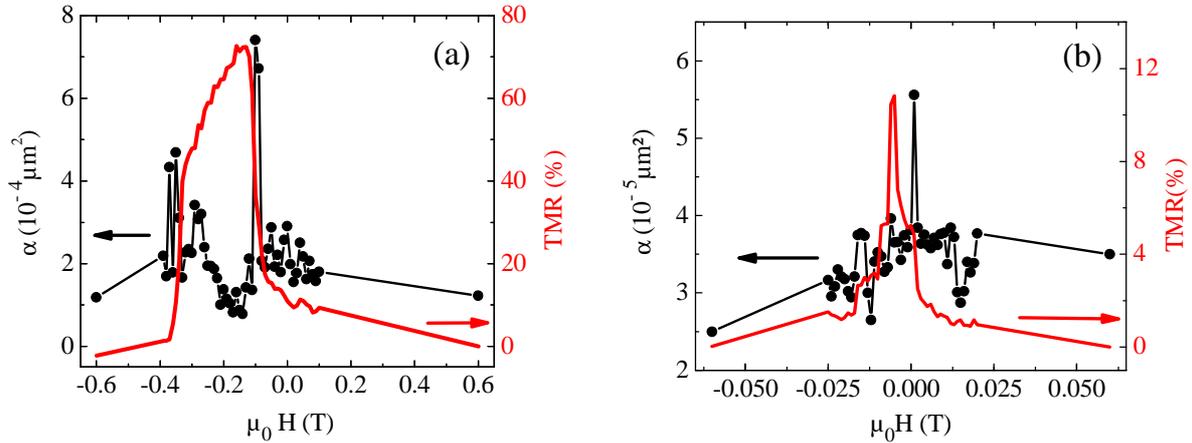


Figure V-17 : Paramètre  $\alpha$  (point noirs) moyenné sur l'intervalle 1-20Hz et TMR (lignes rouges) en fonction du champ magnétique appliqué mesuré à 5K (a) et à 165K (b). Le bruit et la TMR sont mesurés en même temps et en partant des champs positifs. Un pic de bruit apparaît lors des transitions de l'état parallèle à l'état antiparallèle de la jonction et vice versa.

Des pics de bruit apparaissent lors du retournement de l'aimantation des électrodes de la jonction, c'est-à-dire lors du passage de l'état parallèle à antiparallèle et vice versa, et donc lors du changement de résistance. Ces pics dépendent de l'amplitude de la TMR et sont donc plus importants à basse température. Ces pics peuvent être attribués à des fluctuations magnétiques [52-54]. En effet, dans un matériau magnétique, les fluctuations magnétiques induisent un bruit magnétique, qui d'après le théorème de fluctuation dissipation, est proportionnel aux pertes magnétiques :

$$S_M(f) = \frac{2}{\pi} \frac{\chi''(f) k_B T}{\Omega} \quad \text{V-19}$$

Où  $\chi''$  est la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique,  $k_B T$  est l'énergie thermique et  $\Omega$  le volume de l'échantillon. Dans le cas des éléments magnétorésistifs, le bruit de résistance est relié au bruit magnétique via la magnétorésistance. Le paramètre alpha devient alors dépendant de la sensibilité de l'élément magnétorésistif.

$$\alpha \propto dR/dH$$

V-20

La baisse de magnétisme du LSMO à l'interface avec le STO pourrait être à l'origine des fluctuations magnétiques importantes présentes et qui induisent un bruit magnétique important.

Ainsi, le bruit dans nos jonctions possède une origine électrique et une origine magnétique qui peuvent être expliquées par l'interaction des électrons avec la barrière et l'interface LSMO/STO et la présence de fluctuations magnétiques importantes. L'origine du bruit pourrait être la présence d'une couche de LSMO de conductivité et de magnétisme réduit et non homogène à l'interface avec le STO. La deuxième source de bruit possible est la barrière de STO et notamment ses transitions cristallographiques.

Cependant, ces différentes sources de bruit font qu'en dépit d'une bonne qualité cristallographique de la jonction, le bruit dans les jonctions à base de LSMO est plus élevé que dans les jonctions métalliques possédant des barrières cristallines de MgO (Figure V-18). Une réduction de l'épaisseur de la barrière et donc du produit RA pourrait permettre dans un premier temps de réduire le bruit dans les jonctions. Dans un deuxième temps, il semble important de travailler sur l'interface de la jonction et de changer le STO de la barrière par un autre matériau, du LAO par exemple pour vérifier les hypothèses faites ici.

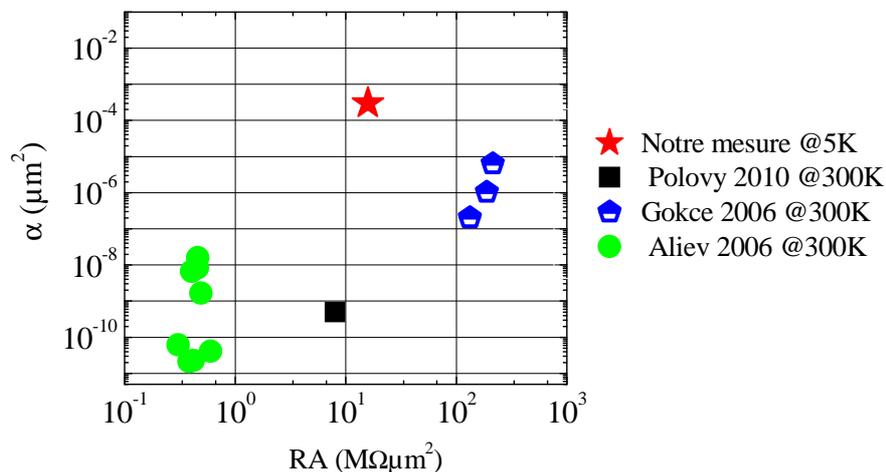


Figure V-18 : Comparaison du paramètre  $\alpha$  mesuré dans nos jonctions avec le bruit mesuré dans des jonctions métalliques à barrière de MgO, en fonction du produit RA (Résistance x Aire). Les deux premières références - Polovy 2010 [55] et Gokce 2006 [47]- concernent des jonctions polycristallines et recuites, la dernière référence -Aliev 2006 [56]- concerne des jonctions épitaxiées.

### V.3.6 Etude de l'effet de la qualité de la barrière, de l'interface et des électrodes sur les propriétés des jonctions

Afin d'essayer de déterminer les paramètres importants pour la qualité des jonctions, nous avons déposé des jonctions sous différentes conditions et avec différents matériaux. Les échantillons et leurs conditions de croissance sont listés dans le Tableau V-1. Pour chaque échantillon un paramètre est changé par rapport à l'échantillon de référence (PLD1350) déposé dans des conditions « standard » qui ont été utilisées pour toutes les jonctions jusqu'à présent. L'empilement des jonctions et les épaisseurs des films sont constants pour tous les échantillons. Ils sont les suivant : LSMRO (20nm) /LSMO (10nm) /Barrière (3nm) /LSMO (30nm) // substrat. Avec cette série de jonctions, nous avons voulu tester l'effet :

- De l'interface avec la barrière, en changeant le STO par du LAO et en utilisant un substrat de STO(110). Les jonctions correspondantes devraient posséder une couche morte de LSMO à l'interface avec la barrière réduite.
- De la qualité de la barrière en réalisant un dépôt de la barrière de STO sous pression plus faible suivi d'un recuit sous oxygène. Ces conditions de dépôt sont les conditions optimales pour le STO dans le bâti. La deuxième possibilité est d'utiliser une cible de STO cristalline et non plus frittée pour laquelle les dépôts possèderaient un réseau de phonons plus organisés [57]. La cible monocristalline de STO est un substrat de STO de 30mm de diamètre acheté chez Crystec.
- De la qualité des électrodes de LSMO en déposant celles-ci à plus forte pression et à plus haute basse température.

N°	Composition de la jonction	T de dépôt	Pression d'O <sub>2</sub> durant le dépôt	Pression d'O <sub>2</sub> après le dépôt
<b>PLD1350</b>	<b>LSMO(Ru)/LSMO/STO(mono)/LSMO sur STO(100) (marches 250nm)</b>	<b>583°</b>	<b>120mTorr</b>	<b>300 Torr</b>
PLD1348	LSMO(Ru)/LSMO/STO(mono)/LSMO sur STO(100) (marches 320nm)	586°	<i>1.5.10<sup>-2</sup> mTorr (STO)</i> 120mTorr (reste)	<i>1h à 500°</i> sous 300 Torr
PLD1349	LSMO(Ru)/LSMO/ <i>LAO</i> /LSMO sur STO(100) (marches 320nm)	583°	<i>2.2.10<sup>-4</sup> mTorr (STO)</i> 120mTorr (reste)	<i>1h à 500°</i> sous 300 Torr
PLD1351	LSMO(Ru)/LSMO/STO(mono)/LSMO sur STO(100) (marches 320nm)	590°	<i>250mTorr (LSMO)</i> 120mTorr (reste)	300 Torr
PLD1353	LSMO(Ru)/LSMO/STO(mono)/LSMO sur STO(100) (marches 480nm)	<i>550°</i>	120mTorr	300 Torr
PLD1354	LSMO(Ru)/LSMO/STO(mono)/LSMO sur <i>STO(110)</i>	585°	120mTorr	300 Torr
PLD1355	LSMO(Ru)/LSMO/ <i>STO(frittée)</i> /LSMO sur STO(100) (marches 365nm)	<i>550°</i>	120mTorr	300 Torr

Tableau V-1 : Récapitulatif des conditions de dépôt des jonctions. Les paramètres en rouge sont les paramètres modifiés par rapport au dépôt « standard » **PLD1350**. Les épaisseurs des jonctions sont identiques : LSMRO (20nm) /LSMO (10nm) /Barrière (3nm) /LSMO (30nm) // substrat. La cible de STO monocristalline est dénommée « STO (mono) » et celle frittée « STO (frittée) ».

Les images AFM réalisées sur le dessus de toutes les jonctions après dépôt sont similaires à celles présentée en Figure V-7 (b). Les marches des substrats sont reproduites sur le dessus de toutes les jonctions, et la rugosité sur les terrasses est inférieure à 0.2nm. La seule exception est la jonction PLD 1354 déposée sur STO(110), qui possède une rugosité en surface de 1.3nm. Après microfabrication, deux jonctions de 10µm x 10µm ont été mesurées sur chaque échantillon. Toutes les mesures ne seront pas exposées mais des tableaux présentés en Figure V-19 résumant les résultats obtenus.

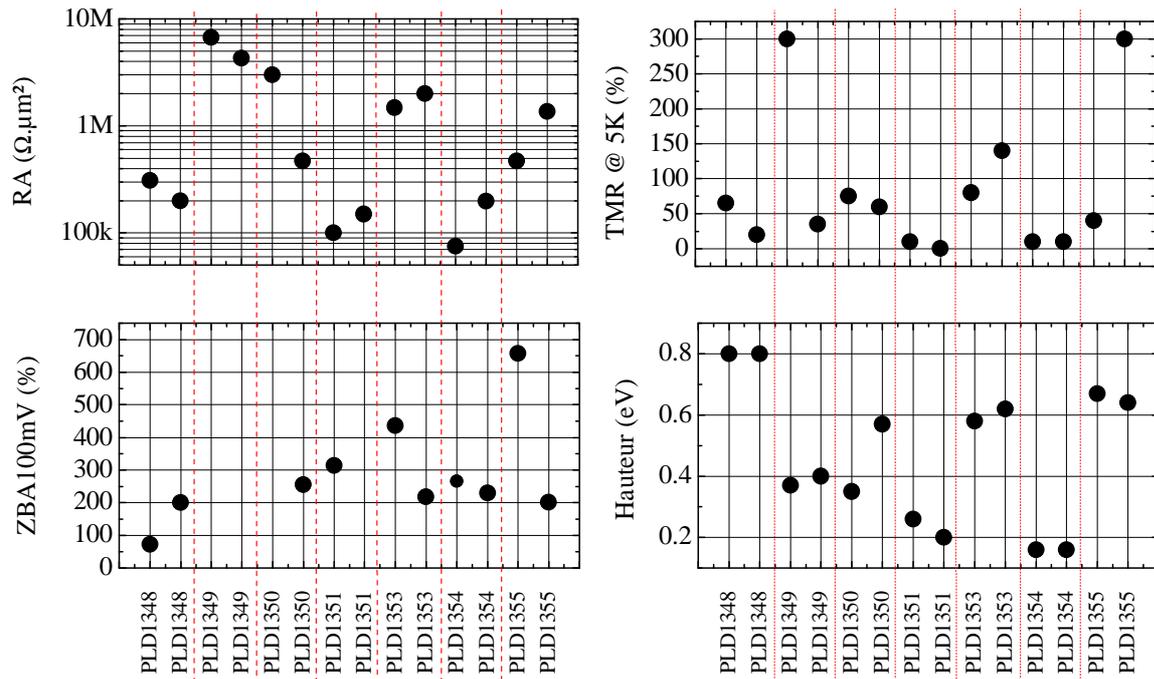


Figure V-19 : Résumé des mesures faites sur les jonctions : produit résistance x aire RA, TMR à 5K et à tension nulle, anomalie de conductance (ZBA) à tension nulle et à 5K

$ZBA = (G_{0mV} - G_{100mV})/G_{100mV}$ . Les valeurs de hauteur de la barrière tunnel sont celles obtenues grâce au fit de Brinkman réalisé à 300K sur les caractéristiques I(V).

La comparaison des échantillons PLD1353 et PLD1355 montrent que le changement de la cible de STO ne semble pas avoir d'influence notable sur les propriétés des jonctions.

Les conditions optimales du dépôt du STO dans le bâti sont celles utilisées lors du dépôt PLD1348. L'échantillon est recuit pendant une heure sous oxygène juste après le dépôt afin de ré-oxygéner la structure. La qualité de la barrière semble améliorée puisque les hauteurs de barrière des jonctions PLD1348 sont plus grandes que pour l'échantillon PLD1350 déposés dans les conditions « standards ». L'anomalie de conductance autour de la tension nulle (ZBA) est aussi réduite. L'origine de cette anomalie semble donc liée à la qualité de la barrière. Cependant, la TMR n'est pas plus importante. Ainsi, la limitation de la TMR est probablement due aux électrodes de LSMO et aux interfaces, plutôt qu'à la qualité de la barrière.

Les jonctions possédant une barrière de LAO (PLD1349) présentent une résistance très grande qui les rend difficiles à mesurer. En effet, cette grande résistance induit un effet capacitif important et un temps de réponse de la jonction très grand. Les caractéristiques I(V) n'ont ainsi pas pu être mesurées à 5K. La barrière de LAO déposée est donc très probablement plus épaisse que 3nm. Nous devons donc déposer une jonction avec une

barrière de LAO plus fine afin de tester l'origine du bruit dans les jonctions et si les TMRs sont améliorées.

La jonction sur substrat de STO(110) (PLD1354) possède une rugosité importante, aucune TMR n'est mesurée et le produit RA est faible. Une fuite à travers la barrière induite par la rugosité pourrait expliquer la baisse de résistance et la perte de la TMR. Un travail sur la croissance du LSMO du STO(110) semble donc nécessaire.

La température de dépôt des films de LSMO semble avoir peu d'influence sur les caractéristiques de la jonction. En effet, les mesures réalisées sur les jonctions PLD1350 et PLD1353, pour lesquelles seule la température de dépôt du LSMO change, sont très similaires même si la TMR et la hauteur de la barrière semble être légèrement améliorées par la baisse de la température de dépôt. Par contre l'augmentation de la pression d'oxygène lors du dépôt du LSMO dégrade les propriétés de la jonction. Ainsi, la TMR et la hauteur de barrière des jonctions PLD1351 sont très faibles. Le faible produit RA serait en faveur de la présence de « trous d'épingle » dans la barrière. Cependant la rugosité en surface de la jonction est inférieure à 0.2nm ce qui est contradictoire avec l'hypothèse précédente. Une explication pourrait être que le LSMO déposé à forte pression peut croître dans un mode colonnaire et non plus 2D. Le STO de la barrière pourrait être alors formé de petits grains suivant la structure colonnaire du LSMO et des fuites dues à des lacunes d'oxygène pourraient alors apparaître sur les bords de ces grains.

Pour finir, nous présentons les mesures réalisées sur l'échantillon PLD1355 en Figure V-20. Aucune anomalie de TMR à tension nulle n'est observée contrairement aux mesures présentées précédemment, bien que les conditions de dépôt soient similaires. En effet seule la température de dépôt et la cible de STO diffère des jonctions présentées dans la partie précédente. Or, comme nous l'avons vu, la température et la cible monocristalline ou frittée n'ont que peu d'influence sur les propriétés de la jonction. L'anomalie de la conductance reste présente. L'état antiparallèle est plus stable dans cette jonction ce qui peut expliquer la TMR plus importante. De plus, les mesures de bruit réalisées (Figure V-20 (e) et (f)) sont similaires à celles présentées dans la partie précédente, en tension, en champ magnétique et en température. Des pics de bruit apparaissent à 90K et 55K, le bruit augmente à basse température et est du même ordre de grandeur, outre un pic présent à 10K. La résistance de la jonction dans l'état parallèle augmente à basse température et peut être expliqué par un retour au comportement normal de la jonction.

En conclusion cette étude montre l'importance de la qualité des électrodes pour les propriétés de la jonction.

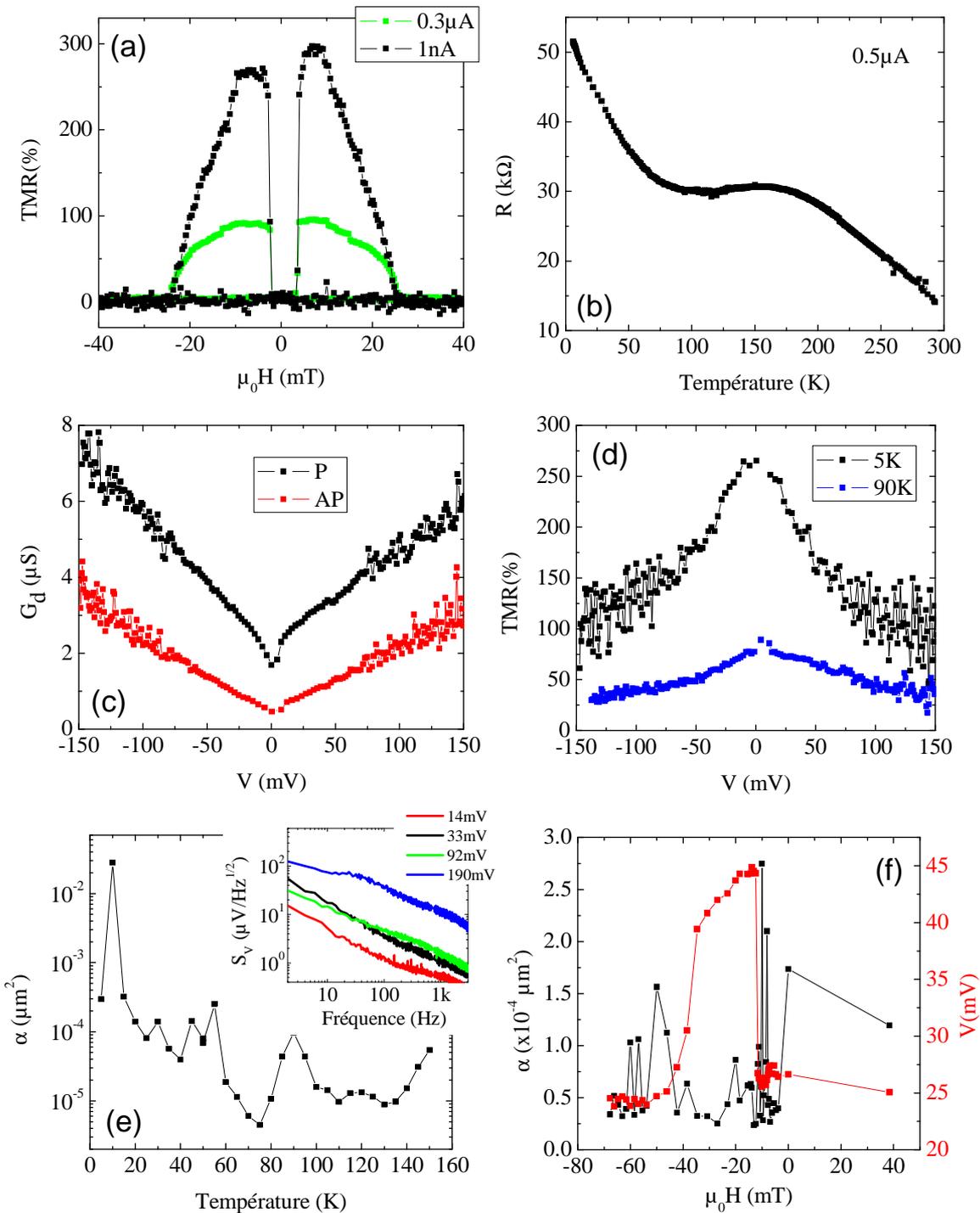


Figure V-20 : Mesures réalisées sur une jonction  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  de l'échantillon PLD 1355. (a) TMR en fonction du champ magnétique mesurée sous différents courants à 5K. (b) Résistance en fonction de la température dans l'état parallèle et sous  $0.5\mu\text{A}$ . (c) Conductance dynamique en fonction de la tension à 5K dans l'état parallèle et dans l'état antiparallèle. (d) TMR en fonction de la tension à deux température. (e) Paramètre  $\alpha$  (moyenné sur 1Hz-20Hz) en fonction de la température mesuré à  $0.4\mu\text{A}$  et 200mT (état parallèle). En encart, densité spectrale de bruit à 5K en fonction de la tension de bias. (f) Paramètre alpha (moyenné sur 1Hz-20Hz) (en noir) et tension aux bornes de la jonction (en rouge) en fonction du champ magnétique à 5K.

### V.3.7 Conclusion et la suite de ce travail

La qualité des jonctions semble bonne d'après l'étude cristallographique. Des TMRs de 300% ont été mesurées et ces TMRs diminuent faiblement lorsque la tension augmente, ce qui est intéressant pour les applications capteurs. Cependant, les mesures en transport et notamment le comportement de la TMR en tension et en température et le bruit sont en faveur d'un magnétisme et d'une conductivité du LSMO réduits à l'interface probablement à cause de lacunes d'oxygènes, mais aussi de la présence d'impuretés dans la barrière qui peuvent être des lacunes d'oxygène ou bien des impuretés de Cr. Un couplage aux interfaces ou un état antiparallèle pas assez stable pourraient aussi expliquer que les TMR mesurées ne soient pas plus élevées.

Afin de pouvoir comparer les performances de ces jonctions à base de LSMO avec les systèmes existants (GMR), il est important d'estimer leur détectivité. La sensibilité des jonctions est donnée par la pente maximale de la TMR en fonction du champ. Elle est de 200%/mT à 50mV soit 100V/T. La détectivité est ensuite déterminée à l'aide du bruit. Dans le bruit thermique, des détectivités de l'ordre de 20pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$  sont attendues, ce qui est largement meilleur que pour une GMR à consommation comparable. Cependant, à basse fréquence, la tendance s'inverse. Ainsi, à 100Hz, le bruit mesuré dans nos jonctions est de 5 $\mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ . La détectivité est alors de 50nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ . Cette détectivité est un ordre de grandeur supérieure à celle d'une GMR (6nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ ). Le bruit est donc actuellement un facteur particulièrement limitant pour l'application en magnétométrie.

		GMR	TMR oxyde
Sensibilité @5K		5%/mT	200%/mT
Sensibilité @5K pour une résistance et une consommation identique (50mV, R=10k $\Omega$ )		2.5V/T	100V/T
Détectivité @ 5K dans le bruit blanc Sv(f)=1.7nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$		680pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$	17pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$
@ 5K et @100Hz	Densité spectrale de bruit	15nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$	5 $\mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$
	Détectivité	6nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$	50nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$

*Figure V-21 : Comparaison des sensibilités et détectivités de GMRs, et de TMRs oxyde pour une résistance et une consommation identique.*

Plusieurs pistes peuvent être suivies pour continuer ce travail sur les jonctions à base de LSMO. Un travail sur l'interface et la qualité des jonctions peut tout d'abord être réalisé. Nous avons envisagé de déposer des jonctions par laser MBE afin de tester la technique de dépôt sur la qualité des jonctions. Nous pourrions aussi travailler sur l'interface en rajoutant une couche de LaMnO<sub>3</sub> entre le LSMO et le STO. Le dépôt de jonctions possédant une barrière de LAO moins épaisse permettrait aussi de continuer l'étude sur les origines du bruit. Enfin, afin de diminuer le bruit et la résistance pour les applications capteurs, des jonctions avec une barrière de STO plus fine, de 2nm ou moins pourraient être déposées. Une

stabilisation des domaines magnétiques pourrait aussi être obtenue en structurant la couche libre sous forme de yoke. Ceci permettrait probablement de diminuer le bruit magnétique dans les jonctions. Enfin, le bruit dans les jonctions tunnel est bien plus élevé que dans des éléments à magnétorésistance géante à cause de la barrière tunnel, même si la magnétorésistance est diminuée. L'idée serait donc d'utiliser une barrière conductrice au lieu d'une barrière isolante afin de diminuer le bruit dans le système. Tout d'abord, un film de SRO pourra être utilisé puisque la croissance du SRO est contrôlée. La jonction devra alors être étudiée à des températures supérieures à la température de Curie du SRO. Le SRO sera alors paramagnétique et les effets de couplage entre le LSMO et le SRO seront supprimés.

## V.4 Vers un comportement de type capteur

Suite à cette étude sur les jonctions tunnel, nous nous sommes intéressés au comportement des jonctions en vue d'obtenir une réponse de type capteur. En effet, une jonction tunnel, pour être utilisée comme capteur magnétique doit avoir une réponse linéaire avec le champ magnétique. Pour cela, la couche libre peut posséder une anisotropie uniaxiale orientée à  $90^\circ$  de la direction de blocage de la couche de référence. Le champ magnétique doit aussi être appliqué dans la direction difficile de la couche libre. Ainsi, la couche libre se retourne linéairement avec le champ magnétique. Une autre solution est d'utiliser un champ fixe créé par un aimant permanent par exemple pour décaler le cycle d'hystérésis de la jonction. De nombreuses études ont été réalisées afin de linéariser le signal d'éléments magnétorésistifs. Nous ne les détaillerons pas ici. Nous présenterons seulement le comportement actuel en cycle mineur de nos jonctions puis qu'il est possible d'induire une anisotropie uniaxiale dans des films de LSMO.

### V.4.1 Cycles mineurs de TMR sur nos jonctions

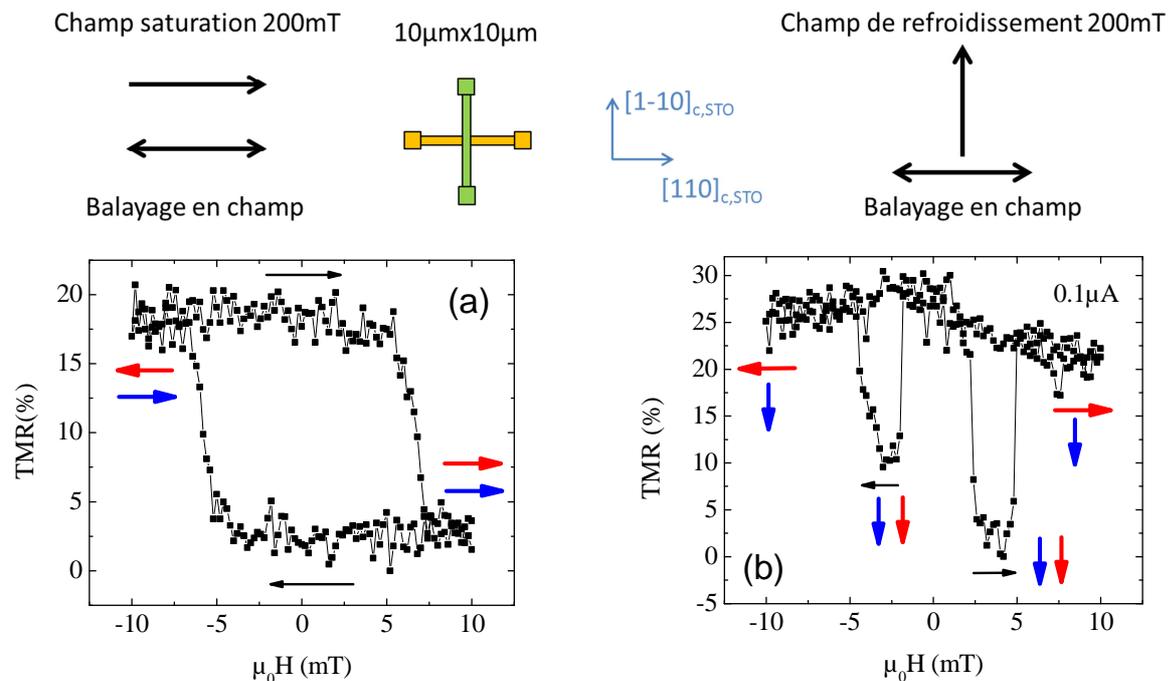


Figure V-22 : Cycles mineurs réalisées sur une jonction  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  LSMRO/LSMO/STO/LSMO déposée sur STO(001), à 5K, sans refroidissement sous champ (a) et avec refroidissement sous champ (b). Les flèches noires indiquent la direction de balayage en champ. Les flèches rouge et bleu représentent les aimantations de la couche libre et de la couche de référence respectivement. La direction d'application du champ de saturation de la couche de référence, de refroidissement et de balayage, par rapport à l'orientation des couches de référence et libre de la jonction est présentée sur le schéma au-dessus des graphiques. La couche libre est représentée en jaune, et l'électrode métallique supérieure est représentée en vert.

Nous avons tout d'abord testé le comportement en cycle mineur des jonctions présentées précédemment (Figure V-20). Une jonction de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  a été mesurée. La couche libre de la jonction, gravée en forme de ligne, est orientée selon un axe de facile aimantation du LSMO. A basse température, nous avons tout d'abord saturé la couche de référence à l'aide d'un champ de 200mT avant de réaliser un cycle mineur, c'est-à-dire que seule l'aimantation de la couche libre se retourne. Le cycle mineur en TMR obtenus est présenté dans la Figure V-22 (a). Ce cycle est de forme rectangulaire. Le retournement de la couche libre est donc abrupt, d'un axe de de facile aimantation vers la direction opposée. Afin de bloquer la couche dure à  $90^\circ$  de la couche libre et d'induire un comportement linéaire du cycle mineur, nous avons réalisé un refroidissement sous 200mT. Ensuite nous avons mesuré un cycle mineur en balayant le champ perpendiculairement à la direction précédente, comme présenté dans le schéma de la Figure V-22 (b). L'aimantation de la couche libre se retourne alors en passant par un état intermédiaire dû à l'anisotropie biaxiale du LSMO.

Il est ainsi important que la couche libre de LSMO possède une anisotropie uniaxiale afin que les cycles mineurs puissent être linéaires. Nous avons donc alors déposé des jonctions sur des substrats de  $\text{NdGaO}_3(110)$ . En effet la contrainte en compression induite par le NGO entraine la suppression d'un axe de facile aimantation et favorise le second.

#### V.4.2 Jonctions sur $\text{NdGaO}_3$

Les conditions de dépôt des jonctions sur NGO sont les mêmes que celles pour le  $\text{STO}(001)$ . Les substrats de NGO ont été préparés en suivant la méthode présentée dans le chapitre II, afin d'obtenir une terminaison unique en surface (Figure V-24 (a)).

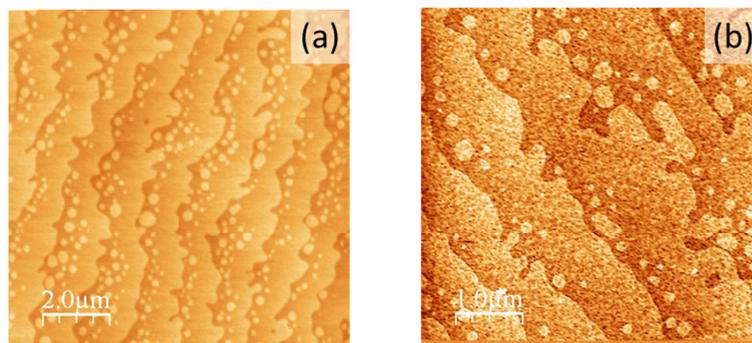


Figure V-23 : (a) Image AFM  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  du substrat de  $\text{NGO}(110)$  après traitement. (b) Image AFM  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  du dessus de la jonction après dépôt.

D'après les images AFM, le dépôt des jonctions est réalisé dans un mode 2D puisque les marches du substrat sont présentes sur le dessus de la jonction et que la rugosité sur les terrasses est de 0.2nm (Figure V-23).

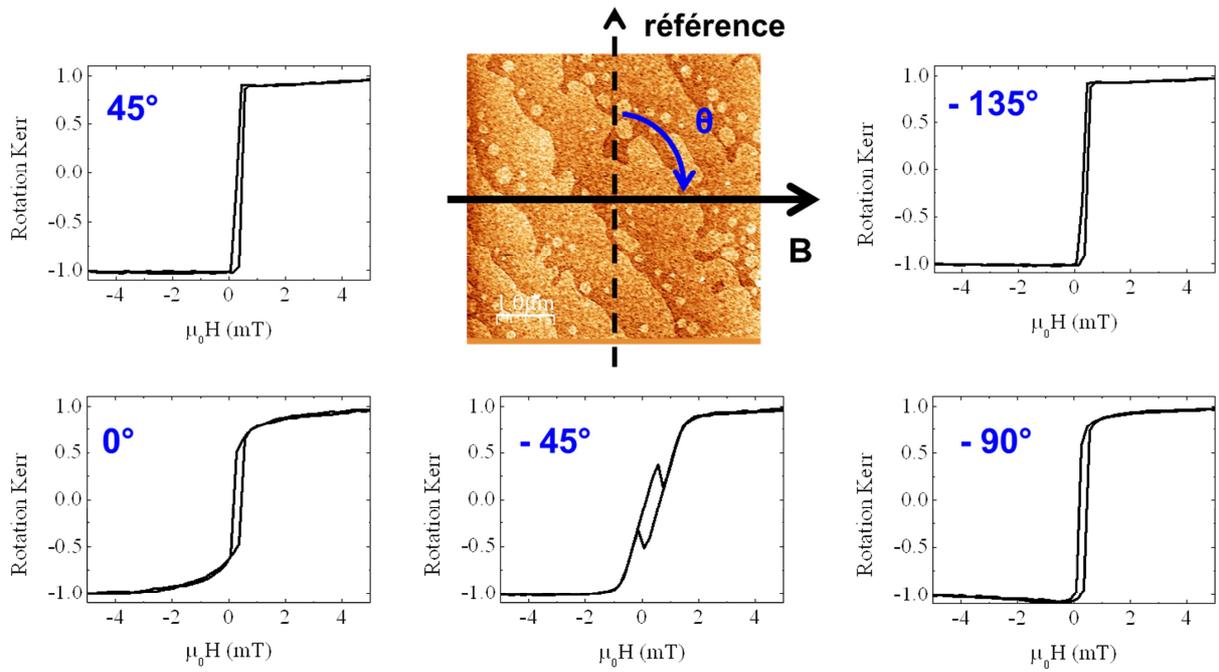


Figure V-24 : Cycles d'hystérésis à 300K d'une jonction déposée sur NGO(110) réalisée par magnétométrie Kerr. Le champ magnétique est appliqué dans différentes directions. La référence des angles est un bord du substrat, comme présenté sur le schéma.

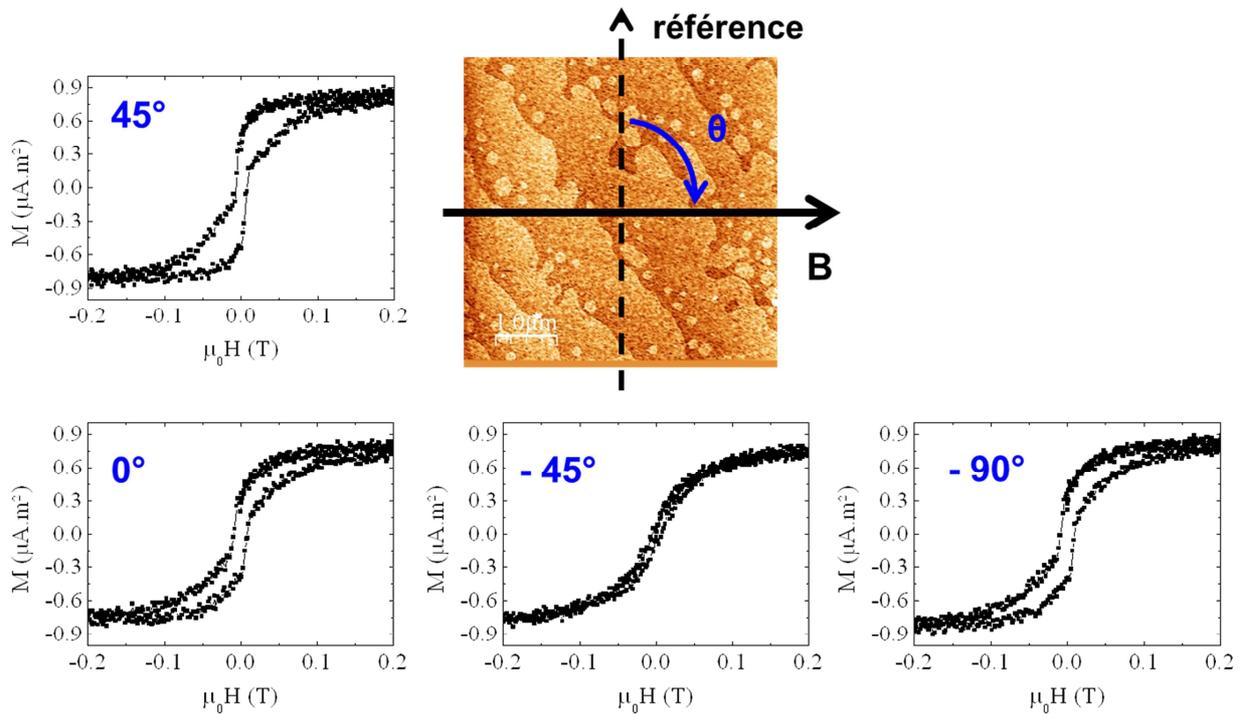


Figure V-25 : Cycles d'hystérésis à 80K d'une jonction déposée sur NGO(110) mesurés en appliquant le champ magnétique selon différentes directions. La référence des angles est un bord du substrat. La composante paramagnétique du NGO a été soustraite afin de faire apparaître l'aimantation de la jonction.

Nous avons ensuite réalisé des mesures par magnétométrie Kerr à température ambiante, en appliquant le champ magnétique selon différentes directions du plan (Figure V-24). Les cycles d'hystérésis montrent que le LSMO déposé sur NGO possède une anisotropie uniaxiale à 300K. La direction de facile aimantation est à  $45^\circ$ . La direction difficile à  $-45^\circ$ . Les cycles sont ceux d'un film mince magnétique et non pas d'une jonction. Cela peut être expliqué de deux façons : soit le film mince de LSMRO n'est plus ferromagnétique à 300K, soit les films de LSMO et de LSMRO possèdent le même champ coercitif. De plus, le cycle d'hystérésis dans la direction facile présente un décrochement autour des champs nuls. Il semblerait qu'une couche se retourne vers les champs positifs, peut-être à cause d'un couplage antiferromagnétique à l'interface. Les mesures réalisées à basse température (Figure V-25) montrent que la couche de référence ne fonctionne pas correctement, même si un comportement uniaxial global est toujours observé. Enfin, aucune TMR n'est mesurée après microfabrication des jonctions, probablement à cause de la couche de référence qui n'est pas bien définie.

Ainsi, la contrainte induite par le NGO(110) permet d'obtenir une anisotropie uniaxiale dans le LSMO nécessaire pour une application capteur. Cependant, une étude du transport dans le LSMO semble nécessaire afin de vérifier ces propriétés. L'amélioration de la couche de référence dans ces jonctions est aussi primordiale afin de faire apparaître un état antiparallèle stable et donc que la TMR soit mesurable.

Pour finir, un travail doit être réalisé afin de diminuer la coercivité de la couche libre de LSMO. L'augmentation de l'épaisseur de la couche libre permettrait dans un premier temps de diminuer la coercivité. L'utilisation d'une structure en forme de yoke pour la couche libre permettrait aussi de supprimer la présence de domaines magnétiques et donc du retournement sous forme de sauts de résistance.

## **V.5 Vers les premiers capteurs mixtes tout oxyde**

La dernière étape de ce travail de thèse consiste en la réalisation d'un capteur mixte à base de matériau tout oxyde. Nous allons dans ce paragraphe présenter le travail réalisé. Nous avons travaillé sur deux types de capteurs mixtes, l'un possédant une boucle de Nb déposée sur la jonction, l'autre basé sur une boucle supraconductrice d'YBCO.

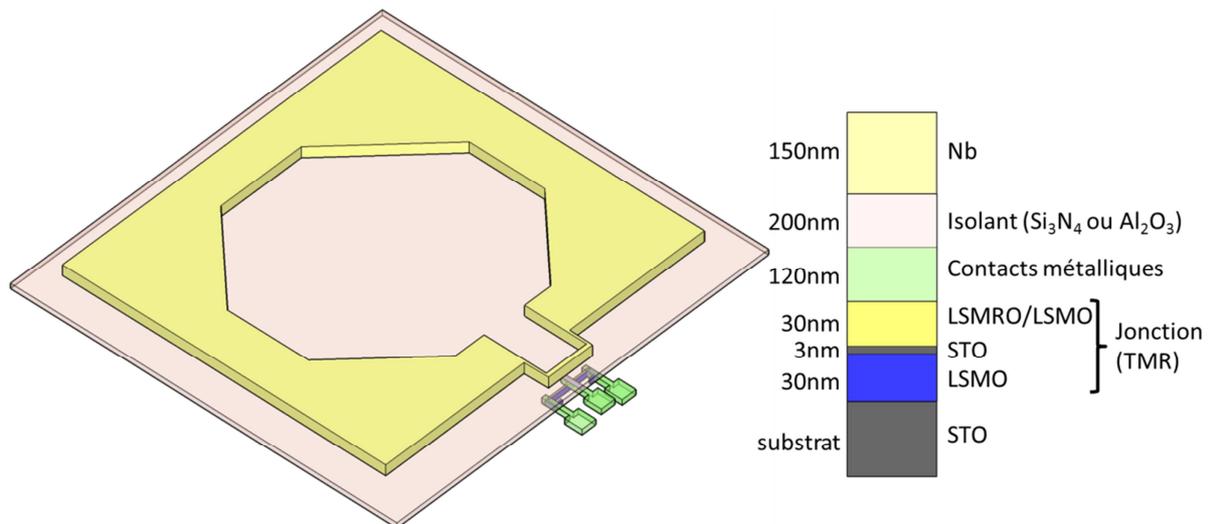


Figure V-26 : Schéma d'un capteur mixte composé d'un transformateur de flux en Nb et d'une jonction tunnel à base de LSMO. La jonction est d'abord microfabriquée puis une couche de passivation est déposée et enfin la boucle de Nb.

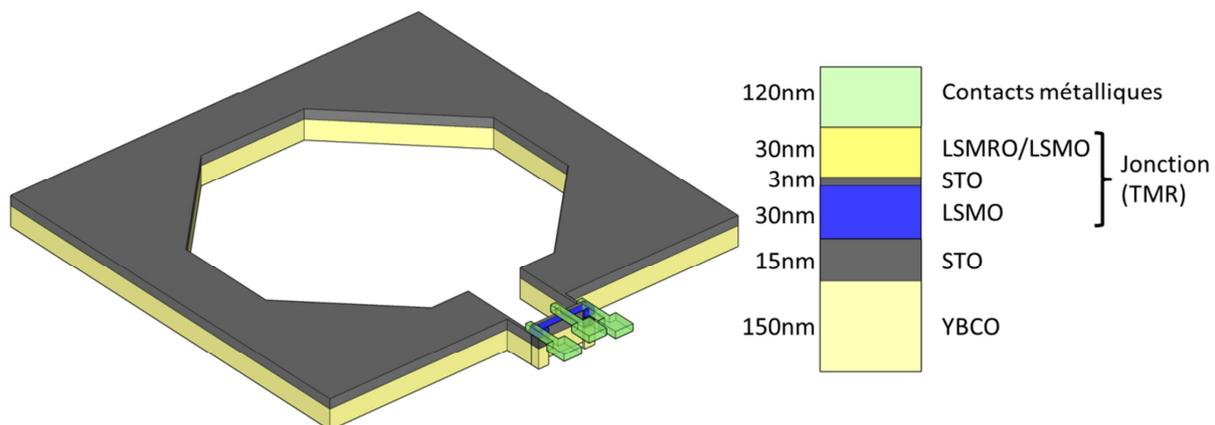


Figure V-27 : Schéma d'un capteur mixte tout oxyde composé d'un transformateur de flux en YBCO et d'une jonction tunnel à base de LSMO.

### V.5.1 Boucle de Niobium

Nous avons tout d'abord travaillé sur un capteur avec boucle de Nb. Nous avons utilisé les jonctions microfabriquées et mesurées dans la partie précédente. Puis nous avons déposé un film de 200nm d'isolant ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) par pulvérisation cathodique, sur tout l'échantillon sauf sur les contacts métalliques de la jonction. Une boucle de Nb de 150nm est déposée sur la jonction par évaporation. La constriction de la boucle est superposée avec la couche libre. Cette étape de photolithographie est réalisée à l'aide d'un appareil à lithographie laser qui permet de créer les motifs voulus. L'étape de passivation est primordiale puisque au départ nous avons eu un problème de fuites à travers l'isolant. Ainsi, les contacts métalliques ne permettaient plus de mesurer la jonction mais seulement la boucle supraconductrice. Actuellement, nous travaillons sur le dépôt des boucles de Nb afin d'obtenir une constriction

supraconductrice. En effet, jusqu'à présent, la boucle de Nb est ouverte et ne permet donc pas la mesure des performances du capteur mixte.

### V.5.2 Boucle en YBCO

Dans un deuxième temps, des jonctions ont été déposées sur des substrats commerciaux d'YBCO de chez Theva. Ces substrats sont composés d'un substrat de saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - r-cut) sur lequel un film d'YBCO est déposé par pulvérisation cathodique. Un film buffer de  $\text{CeO}_2$  permet de diminuer la contrainte dû au désaccord de paramètre de maille entre l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'YBCO. Les jonctions sont déposées par ablation laser dans les conditions standards et avec les épaisseurs standards. Une couche de 15nm de STO est utilisée comme séparateur isolant entre l'YBCO et la jonction. L'empilement de l'échantillon est donc le suivant : LSMRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (30nm) / STO (15nm) // YBCO / substrat.

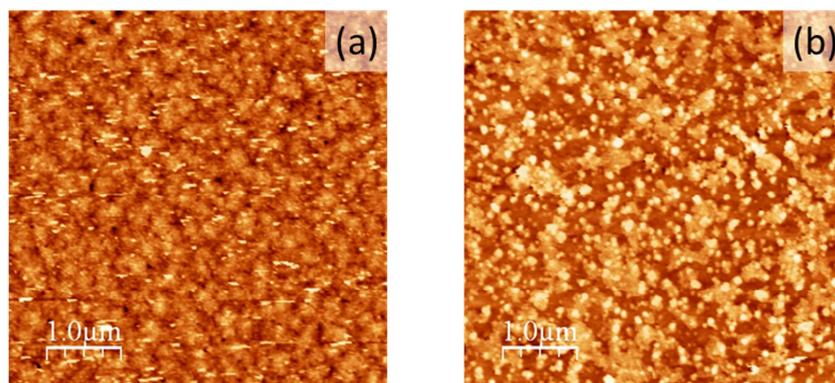


Figure V-28 : (a) Image AFM  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  du substrat d'YBCO avant dépôt. La rugosité est de 1.6nm rms. (b) Image AFM  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  du dessus de la jonction après dépôt. La rugosité est de 5.6nm rms.

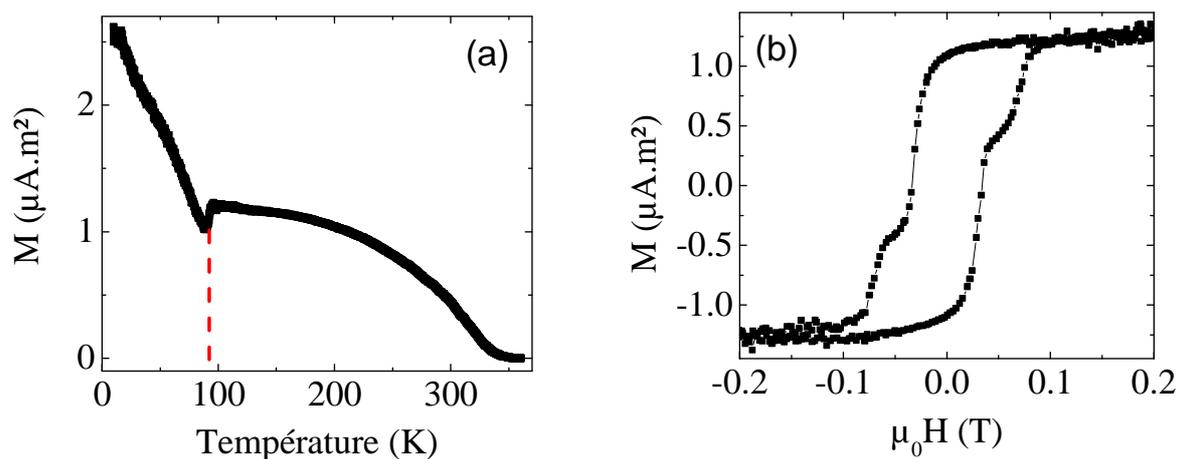


Figure V-29 : Mesures magnétométriques réalisées sur une jonction déposée sur un substrat d'YBCO. Le champ magnétique est appliqué dans le plan des films. (a) Aimantation en fonction de la température sous un champ de 50mT. Le trait en pointillé rouge correspond à la température critique de l'YBCO.  $T_c=90\text{K}$ . (b) Cycles d'hystérésis à 100K.

La surface d'YBCO, observée par AFM (Figure V-28 (a)), est au départ plus rugueuse que celle des substrats de STO. La rugosité est augmentée lors du dépôt pour atteindre 5.6nm sur le dessus de la jonction. Le risque est que la barrière de STO ne soit pas continue. Cependant, en réalisant plusieurs jonctions sur l'échantillon, les chances d'obtenir une jonction à barrière continue sont grandes. Les mesures magnétométriques sont aussi encourageantes. En effet, la température critique de l'YBCO semble conservée après le dépôt de la jonction. La jonction possède aussi le comportement attendu, avec deux renversements de l'aimantation à deux champs coercitifs différents correspondant à la couche de référence et à la couche libre. La microfabrication de ces jonctions est en cours.

## Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons réalisé une étude cristallographique, magnétique et en transport de jonction LSMRO/LSMO/STO/LSMO déposée sur des substrats de STO(001). La bicouche LSMRO/LSMO est la couche de référence de la jonction. L'étude montre que la qualité de nos jonctions est bonne. Les TMR mesurées, jusqu'à 300%, sont du même ordre de grandeur que la plupart des résultats publiés dans des jonctions à base de LSMO.

Dans nos jonctions, la TMR peut être limitée par une interface non parfaite qui dégrade les propriétés du LSMO à l'interface avec le STO : des lacunes d'oxygène peuvent être présentes dans la barrière et à l'interface et une ségrégation du Sr à l'interface n'est pas exclue. De plus, l'état antiparallèle peut ne pas être complètement stabilisé soit à cause de la couche de référence non assez stabilisante ou bien d'un couplage aux interfaces. La TMR diminue faiblement en fonction de la tension et de la température, ce qui encourageant pour l'application capteur à 77K. Nous avons aussi réalisé la première étude de bruit sur ce type de jonction. Le bruit est d'origine électrique et magnétique et probablement cristallographique. En effet, il semblerait que la barrière de STO soit responsable du bruit important mesuré dans ces jonctions. Le bruit est plus élevé que dans les jonctions tunnels magnétiques métalliques, mais peut sûrement être amélioré par une diminution de l'épaisseur de la barrière et donc de la résistance de la jonction, une structuration de la couche libre. Le remplacement de la barrière de STO par du LAO ou par une barrière métallique est aussi une voie à explorer afin de mieux comprendre l'origine du bruit mais aussi afin de le réduire.

Afin d'utiliser ces jonctions comme capteur il est aussi important de linéariser le signal. Ceci pourra être réalisé en induisant une anisotropie uniaxiale dans le LSMO à l'aide de la contrainte en compression créée par le substrat NGO par exemple. Pour les jonctions sur YBCO, l'utilisation d'une couche séparatrice en NGO entre la jonction et l'YBCO permettrait d'obtenir le même effet. De nouveaux masques ont été développés pour les capteurs à boucle de Nb et d'YBCO. Sur ces masques, la couche libre de LSMO est sous forme de yoke afin de stabiliser les domaines magnétiques sur les prochaines jonctions. Enfin, la fabrication du premier capteur mixte tout oxyde est en cours.

***Le travail présenté dans ce chapitre a fait l'objet des publications suivantes :***

A. Solignac, R. Guerrero, G. Agnus, C. Fermon, M. Pannetier-Lecoeur, Ph. Lecoeur, "Magnetic tunnel junctions for all-oxide spin valves devices," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 303, pp. 012063(1)-012063(6), 2010.

A. Solignac, R. Guerrero, G. Agnus, Ph. Lecoeur, M. Pannetier-Lecoeur, "All-oxide magnetic field sensor," *ICST Conference Proceedings*, 2011.

R. Guerrero, A. Solignac, C. Fermon, M. Pannetier-Lecoeur, Ph. Lecoeur, R. Fernández-Pacheco, "Low frequency noise in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  based magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 142402, 2012.

## **Références**

- [1] E. L. Wolf, *Principles of Electrons Tunneling Spectroscopy*. Oxford University Press, 1985.
- [2] J. G. Simmons, "Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 6, pp. 1793–1803, 1963.
- [3] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and J. M. Rowell, "Tunneling conductance of asymmetrical barriers," *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 5, pp. 1915–1921, 1970.
- [4] J. S. Moodera, T. S. Santos, and T. Nagahama, "The phenomena of spin-filter tunnelling," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 16, p. 165202, 2007.
- [5] M. Julliere, "Tunneling between ferromagnetic films," *Physics Letters A*, vol. 54, no. 3, pp. 225 – 226, 1975.
- [6] J. C. Slonczewski, "Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier," *Physical Review B*, vol. 39, pp. 6995–7002, Apr 1989.
- [7] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, "Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches," *Physical Review B*, vol. 63, p. 054416, Jan 2001.
- [8] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. M. Boubeta, J. L. Costa-Krämer, J. V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J. M. de Teresa, L. Morellón, M. R. Ibarra, F. Güell, F. Peiró, and A. Cornet, "Large magnetoresistance in Fe/MgO/FeCo(001) epitaxial tunnel junctions on GaAs(001)," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 11, pp. 1655–1657, 2001.
- [9] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, E. Jouguelet, F. Canet, M. Sajieddine, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "High tunnel magnetoresistance in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 25, pp. 4507–4509, 2003.
- [10] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S. H. Yang, "Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers," *Nature Materials*, vol. 3, pp. 862 – 867, 2004.
- [11] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, "Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions," *Nature Materials*, vol. 3, pp. 868 – 871, 2004.

- [12] S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, and K. Ando, "Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 4, p. 042505, 2006.
- [13] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno, "Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 8, p. 082508, 2008.
- [14] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley, and S. S. P. Parkin, "Quenching of magnetoresistance by hot electrons in magnetic tunnel junctions," *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 3744–3747, Nov 1997.
- [15] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, "Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 12, pp. 6156–6164, 2001.
- [16] M. Bowen, A. Barthélémy, V. Bellini, M. Bibes, P. Seneor, E. Jacquet, J.-P. Contour, and P. H. Dederichs, "Observation of fowler - nordheim hole tunneling across an electron tunnel junction due to total symmetry filtering," *Physical Review B*, vol. 73, p. 140408, Apr 2006.
- [17] J. P. Velev, K. D. Belashchenko, D. A. Stewart, M. van Schilfgaarde, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsybal, "Negative spin polarization and large tunneling magnetoresistance in epitaxial Co/SrTiO<sub>3</sub>/Co magnetic tunnel junctions," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 216601, Nov 2005.
- [18] W. E. Pickett and D. J. Singh, "Electronic structure and half-metallic transport in the La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> system," *Physical Review B*, vol. 53, pp. 1146–1160, Jan 1996.
- [19] Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, "Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> tunnel junctions," *Physical Review B*, vol. 54, pp. R8357–R8360, Sep 1996.
- [20] J. Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, P. R. Duncombe, A. Gupta, and R. B. Laibowitz, "Temperature dependent, non-ohmic magnetoresistance in doped perovskite manganate trilayer junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 13, pp. 1769–1771, 1997.
- [21] M. Bowen, A. Barthélémy, M. Bibes, E. Jacquet, J.-P. Contour, A. Fert, F. Ciccacci, L. Duò, and R. Bertacco, "Spin-polarized tunneling spectroscopy in tunnel junctions with half-metallic electrodes," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 137203, Sep 2005.
- [22] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, "Magnetic properties at surface boundary of a half-metallic ferromagnet La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>," *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 1953–1956, Aug 1998.
- [23] D. C. Worledge and T. H. Geballe, "Spin-polarized tunneling in La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 7, pp. 900–902, 2000.
- [24] B. Nadgorny, I. I. Mazin, M. Osofsky, R. J. Soulen, P. Broussard, R. M. Stroud, D. J. Singh, V. G. Harris, A. Arsenov, and Y. Mukovskii, "Origin of high transport spin polarization in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>: Direct evidence for minority spin states," *Physical Review B*, vol. 63, p. 184433, Apr 2001.
- [25] G. Banach, R. Tyer, and W. Temmerman, "Study of half-metallicity in LSMO," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272-276, Part 3, no. 0, pp. 1963 – 1964, 2004.
- [26] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, and A. Fert, "Low-field colossal magnetoresistance in manganite tunnel spin valves," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 39, no. 5, p. 545, 1997.

- [27] C. Kwon, Q. X. Jia, Y. Fan, M. F. Hundley, D. W. Reagor, J. Y. Coulter, and D. E. Peterson, "Large magnetoresistance in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ramp-edge junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 4, pp. 486–488, 1998.
- [28] J. Z. Sun, D. W. Abraham, K. Roche, and S. S. P. Parkin, "Temperature and bias dependence of magnetoresistance in doped manganite thin film trilayer junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 7, pp. 1008–1010, 1998.
- [29] M. Viret, J. Nassar, M. Drouet, J. Contour, C. Fermon, and A. Fert, "Spin polarised tunnelling as a probe of half metallic ferromagnetism in mixed-valence manganites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 198 - 199, no. 0, pp. 1 – 5, 1999.
- [30] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, and Y. Kubo, "Tunneling magnetoresistance at up to 270 K in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  junctions with 1.6nm thick barriers," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 2, pp. 290–292, 1999.
- [31] M.-H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, "Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions," *Physical Review B*, vol. 61, pp. R14905–R14908, Jun 2000.
- [32] J. O'Donnell, A. E. Andrus, S. Oh, E. V. Colla, and J. N. Eckstein, "Colossal magnetoresistance magnetic tunnel junctions grown by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 14, pp. 1914–1916, 2000.
- [33] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, "Nearly total spin polarization in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  from tunneling experiments," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 2, pp. 233–235, 2003.
- [34] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Bowen, E. Jacquet, J.-P. Contour, and A. Fert, "Temperature dependence of the interfacial spin polarization of  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 69, p. 052403, Feb 2004.
- [35] Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, Y. Ogawa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Improved tunneling magnetoresistance in interface engineered (La,Sr) $\text{MnO}_3$  junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 4, p. 042509, 2006.
- [36] E. T. Wertz and Q. Li, "Magnetoresistance after initial demagnetization in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 14, p. 142506, 2007.
- [37] R. Werner, A. Y. Petrov, L. A. M. no, R. Kleiner, D. Koelle, and B. A. Davidson, "Improved tunneling magnetoresistance at low temperature in manganite junctions grown by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 16, p. 162505, 2011.
- [38] M. Bowen, J.-L. Maurice, A. Barthélémy, M. Bibes, D. Imhoff, V. Bellini, R. Bertacco, D. Wortmann, P. Seneor, E. Jacquet, A. Vaurès, J. Humbert, J.-P. Contour, C. Colliex, S. Blügel, and P. H. Dederichs, "Using half-metallic manganite interfaces to reveal insights into spintronics," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 31, p. 315208, 2007.
- [39] A. M. Bratkovsky, "Assisted tunneling in ferromagnetic junctions and half-metallic oxides," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 18, pp. 2334–2336, 1998.
- [40] Y. Lu, M. Tran, H. Jaffrès, P. Seneor, C. Deranlot, F. Petroff, J.-M. George, B. Lépine, S. Ababou, and G. Jézéquel, "Spin-polarized inelastic tunneling through insulating barriers," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 176801, Apr 2009.
- [41] C. Tiusan, J. Faure-Vincent, C. Bellouard, M. Hehn, E. Jouguelet, and A. Schuhl, "Interfacial resonance state probed by spin-polarized tunneling in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 106602, Sep 2004.

- [42] J. S. Moodera, J. Nowak, and R. J. M. van de Veerdonk, "Interface magnetism and spin wave scattering in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions," *Physical Review Letters*, vol. 80, pp. 2941–2944, Mar 1998.
- [43] Y. Xu, D. Ephron, and M. R. Beasley, "Directed inelastic hopping of electrons through metal-insulator-metal tunnel junctions," *Physical Review B*, vol. 52, pp. 2843–2859, Jul 1995.
- [44] J. S. Moodera and G. Mathon, "Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, no. 1-3, pp. 248 – 273, 1999.
- [45] J. Scola, H. Polovy, C. Fermon, M. Pannetier-Lecoecur, G. Feng, K. Fahy, and J. M. D. Coey, "Noise in MgO barrier magnetic tunnel junctions with CoFeB electrodes: Influence of annealing temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 25, p. 252501, 2007.
- [46] C. T. Rogers and R. A. Buhrman, "Nature of single-localized-electron states derived from tunneling measurements," *Physical Review Letters*, vol. 55, pp. 859–862, Aug 1985.
- [47] A. Gokce, E. R. Nowak, S. H. Yang, and S. S. P. Parkin, "1/f noise in magnetic tunnel junctions with MgO tunnel barriers," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 8, p. 08A906, 2006.
- [48] W. M. Lü, X. Wang, Z. Q. Liu, S. Dhar, A. Annadi, K. Gopinadhan, A. R. Barman, H. B. Su, T. Venkatesan, and Ariando, "Metal-insulator transition at a depleted LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface: Evidence for charge transfer induced by SrTiO<sub>3</sub> phase transitions," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 17, p. 172103, 2011.
- [49] R. Guerrero, A. Solignac, M. Pannetier-Lecoecur, Y. Apertet, P. Lecoecur, and C. Fermon, "Unusual low-frequency noise in irradiated SrTiO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 82, p. 035102, Jul 2010.
- [50] R. O. Bell and G. Rupprecht, "Elastic constants of strontium titanate," *Physical Review*, vol. 129, pp. 90–94, Jan 1963.
- [51] F. W. Lytle, "X-Ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate," *Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 7, pp. 2212–2215, 1964.
- [52] H. T. Hardner, M. B. Weissman, M. B. Salamon, and S. S. P. Parkin, "Fluctuation-dissipation relation for giant magnetoresistive 1/f noise," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 16156–16159, Dec 1993.
- [53] S. Ingvarsson, G. Xiao, S. S. P. Parkin, W. J. Gallagher, G. Grinstein, and R. H. Koch, "Low-frequency magnetic noise in micron-scale magnetic tunnel junctions," *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 3289–3292, Oct 2000.
- [54] L. Jiang, E. R. Nowak, P. E. Scott, J. Johnson, J. M. Slaughter, J. J. Sun, and R. W. Dave, "Low-frequency magnetic and resistance noise in magnetic tunnel junctions," *Physical Review B*, vol. 69, p. 054407, Feb 2004.
- [55] H. Polovy, R. Guerrero, J. Scola, M. Pannetier-Lecoecur, C. Fermon, G. Feng, K. Fahy, S. Cardoso, J. Almeida, and P. Freitas, "Noise of MgO-based magnetic tunnel junctions," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 9-12, pp. 1624 – 1627, 2010.
- [56] F. G. Aliev, R. Guerrero, D. Herranz, R. Villar, F. Greullet, C. Tiusan, and M. Hehn, "Very low 1/f noise at room temperature in fully epitaxial Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 23, p. 232504, 2007.
- [57] D.-W. Oh, J. Ravichandran, C.-W. Liang, W. Siemons, B. Jalan, C. M. Brooks, M. Huijben, D. G. Schlom, S. Stemmer, L. W. Martin, A. Majumdar, R. Ramesh, and D. G. Cahill, "Thermal conductivity as a metric for the crystalline quality of SrTiO<sub>3</sub> epitaxial layers," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 22, p. 221904, 2011.

## Conclusion

Les oxydes possèdent une physique très riche et une large gamme de propriétés qui en font des matériaux très attractifs pour la compréhension de la matière condensée comme pour les applications. Ainsi, en combinant la demi-métallicité du manganite LSMO et la supraconductivité du cuprate YBCO, il est possible d'imaginer des magnétomètres pouvant atteindre des détectivités très faibles à 77K. Ces capteurs combineront les performances d'un transformateur flux champ supraconducteur en YBCO et la magnétorésistance importante d'une jonction tunnel dont les électrodes sont composées de LSMO. Durant cette thèse, nous avons développé l'élément clé de ce capteur qu'est la jonction tunnel.

Dans ce but, nous avons découpé le travail en plusieurs étapes :

- Une étude de couches minces de LSMO afin de vérifier leurs propriétés cristallographiques, magnétiques de transport et de bruit avant de les utiliser dans des hétérostructures.
- Un travail sur l'obtention d'une couche de référence, puisqu'un des points primordiaux pour une jonction utilisée dans un fonctionnement de type capteur est qu'une de ces électrodes possède un champ coercitif plus élevé que l'autre, afin qu'un état antiparallèle stable soit présent. Ce travail a mené à une étude du couplage antiferromagnétique à l'interface du LSMO et du SRO et au choix du LSMO dopé Ru comme couche de référence pour les jonctions.
- La réalisation et l'étude de jonctions tunnel magnétiques de type LSMRO / LSMO / STO / LSMO qui permettent d'allier la large coercivité du LSMRO et la conservation des qualités de l'interface par l'ajout d'une couche de 10nm de LSMO entre le LSMRO et la barrière.
- Durant la fin de ma thèse, nous avons pu montrer que le comportement magnétique de jonctions tunnel déposées sur des films d'oxyde supraconducteur d'YBCO est conservé ainsi que les propriétés supraconductrices de ce dernier rendant ainsi possible la fabrication d'un capteur mixte tout oxyde complet.

Un des points forts de ces études est qu'elles nous ont apportées une vision globale du système. En effet nous avons allié des caractérisations cristallographiques, magnétiques et de transport, et un contrôle de tous les paramètres puisque nous avons réalisé le dépôt et la microfabrication de tous les échantillons.

Nous avons montré tout d'abord que, dans nos bicouches LSMO / SRO, le couplage antiferromagnétique n'est pas homogène à l'interface entre le LSMO et le SRO, mais des domaines sont fortement couplés alors que d'autres le sont faiblement. Ceci explique notamment les cycles asymétriques inhabituels observés sur les bicouches LSMO/SRO. Des mesures magnétométriques, de réflectivité de neutrons polarisés et des simulations ont été combinées pour comprendre le comportement magnétique des bicouches. Nous avons alors développé un modèle tenant compte des deux forces de couplages à l'interface du LSMO et

du SRO qui nous a permis de bien décrire le comportement magnétique du LSMO. L'existence des deux forces de couplage à l'interface entre le LSMO et le SRO serait reliée à la présence de variants cristallographiques dans nos films de SRO. Ces variants modifient aussi très fortement le comportement magnétique du SRO. Cette étude a été possible grâce à la maîtrise de la croissance des films minces de SRO et notamment du mode de croissance, mais nécessite la vérification des variants présents dans le SRO ainsi que leur proportion par la réalisation de cartographies de l'espace réciproque par diffraction. La combinaison de l'imagerie des domaines magnétiques dans le LSMO et des contraintes à l'interface par rayonnement synchrotron ou holographie TEM permettrait sûrement de mieux comprendre l'origine des deux couplages. Un point intéressant de cette étude est que l'utilisation simultanée de la magnétométrie, de la réflectivité de neutrons et de la modélisation nous ont permis de décrire le système malgré sa complexité.

Après dépôt, les jonctions montrent une bonne qualité cristallographique et un comportement magnétique de type vanne de spin. La microfabrication des jonctions a permis leur mesure en magnéto-transport. Des TMRs jusqu'à 300% ont été mesurées à basse température et un état antiparallèle stable est obtenu. La TMR diminue faiblement lorsque la tension de bias augmente, ce qui permet d'augmenter la détectivité du capteur. Nous avons mesuré pour la première fois le bruit dans des jonctions tunnel oxydes. Le bruit des jonctions possède une origine électrique et magnétique et est plus élevé que celui reporté dans des jonctions métalliques. Nous avons mis en évidence le rôle de la barrière de STO comme principale source de bruit dans ces jonctions. Plusieurs voies de réduction du bruit peuvent alors être suivies : une diminution du produit Résistance x Aire par une réduction de l'épaisseur de la barrière, ou encore le remplacement du STO de la barrière par un autre oxyde isolant, du LAO par exemple. Une autre voie que j'aimerais explorer est l'utilisation d'un espaceur métallique oxyde afin de développer un élément à magnétorésistance géante, qui allierait un bruit réduit et une magnétorésistance très probablement élevée. L'enjeu est alors de trouver un matériau oxyde métallique qui possède une longueur de diffusion de spin importante, et pour lequel des effets d'interfaces n'apparaissent pas. La conductivité du matériau ne doit pas non plus être trop bonne afin de ne pas court-circuiter la GMR dans une configuration de courant parallèle au plan. Par exemple, le SRO sera probablement limité par son fort couplage spin orbite et le STO dopé Nb par la barrière Schottky présente à l'interface avec le LSMO.

Ce travail pose aussi la question des TMR record publiées. Est-ce le résultat d'une interface parfaite ? Si l'interface LSMO/STO est considérée comme intrinsèquement limitée, alors les auteurs ont-ils réussi sans le savoir à modifier le paramètre important qui contrôle les propriétés de l'interface ? Il est en effet étonnant que sur de nombreux échantillons mesurés durant deux ans et déposés avec deux lasers différents nous ne dépassions pas 300%. Le paramètre crucial pour une très grande TMR est la polarisation en spin à l'interface dont nous n'avons l'information qu'à travers la TMR et son évolution en température. Il serait précieux de pouvoir mesurer de façon directe et locale la polarisation en spin à l'interface du LSMO avec le STO pour comprendre comment augmenter cette dernière.

# Table des annexes

Annexe A : Conditions de préparation des substrats de STO (100) et de NGO(110).....	215
Annexe B : Calcul du signal d'extraction mesuré par un gradimètre de 2 <sup>ième</sup> ordre .....	216
Annexe C : Suivis de la fabrication d'une jonction tunnel.....	218
Annexe D : Calcul du bruit induit par un amplificateur et choix de l'amplificateur .....	219
Annexe E : Autres modèles d'asymétrie d'un cycle d'hystérésis .....	222
Annexe F : Programme de simulation en Python de cycles d'hystérésis de bicouches dont les films magnétiques sont couplés.....	224
Annexe G : Détails des mesures de réflectivité de neutrons polarisés réalisées sur la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm) .....	228
Annexe H : Etudes complémentaires du comportement magnétique de bicouches LSMO/SRO déposées dans un mode de croissance couche par couche .....	231
Annexe I : Jonction tunnel dont la couche de référence est une bicouche LSMO/SRO.....	239
Annexe J : Etude de jonctions de type LSMRO / STO / LSMO.....	240
Annexe K : Importance de la microfabrication des jonctions tunnel .....	243

## Annexe A : Conditions de préparation des substrats de STO (100) et de NGO(110)

Le substrat est déposé dans un bécher contenant de l'eau dé-ionisée. Ce dernier est placé dans un bac à ultra-sons pendant 30 minutes. L'eau du bécher doit être changée plusieurs fois.

Ensuite le substrat est séché à l'aide d'une soufflette à azote pendant une minute.

La gravure du substrat s'effectue dans une solution :

- de HF/NH<sub>4</sub>F 1:7 de pH=5.5 pendant 1 minute pour le STO
- de 20ml de HF/NH<sub>4</sub>F 1:7, 3ml de NH<sub>4</sub>OH(37vol%) et de 110ml d'eau dé-ionisée de pH=5.5 pendant 30s pour le NGO
- (Vérification par papier pH)

Un rinçage à l'eau dé-ionisée pendant au minimum 15 minutes est ensuite réalisé, avant un séchage du substrat à l'aide d'une soufflette à azote pendant une minute.

Le substrat est alors placé dans un four à 700°C sous flux d'oxygène à 2sccm à pression atmosphérique. Le recuit s'effectue à 950°C. La température du four est ensuite redescendue à 700°C (rampe : 10°C/min) sous O<sub>2</sub> pour sortir le substrat. Le temps du recuit est dépendant de la largeur des terrasses : 10h pour les substrats STO de miscut 0.1° et 1h pour les substrats de STO de miscut 1°. En effet les marches des substrats de STO 1° ont tendance à s'accumuler si le recuit dure trop longtemps.

N.B : Il est préconisé d'effectuer une pyrolyse du tube et de la nacelle en quartz sous O<sub>2</sub> à 1100°C afin d'éviter les contaminations.

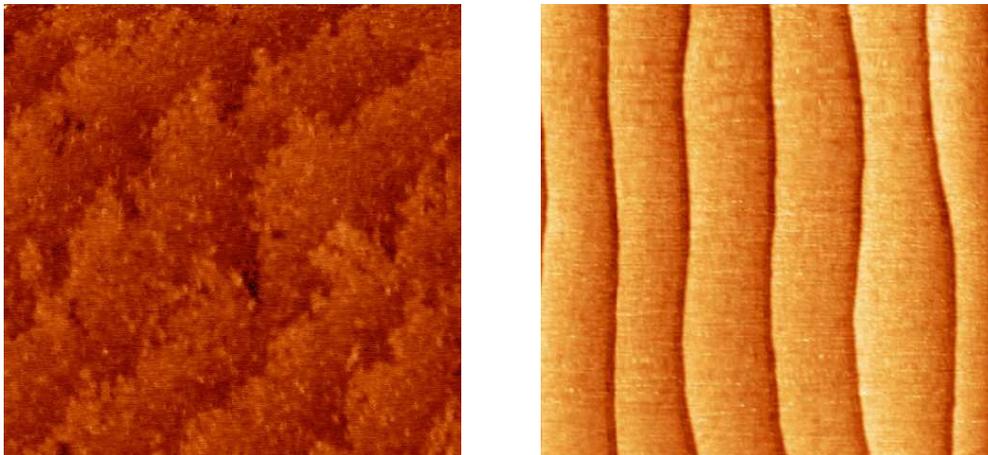


Figure A-1 : Image AFM d'un substrat de SrTiO<sub>3</sub> avant traitement (a) et après traitement (b)

## Annexe B : Calcul du signal d'extraction mesuré par un gradimètre de 2<sup>ème</sup> ordre

Dans cette annexe nous allons détailler le calcul du signal d'extraction d'un dipôle magnétique point et cylindrique. Ce signal d'extraction est ajusté au signal mesuré par SQUID afin de déterminer l'aimantation de l'échantillon.

Les mutuelles inductances et la loi de Boit et Savart permettent de calculer le flux induit par un dipôle point dans une spire de courant de rayon  $a$  et à la distance  $x$ . Ce flux est proportionnel à  $\Phi_1$ .

$$\Phi_1(x, a) = \frac{a^2}{(a^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \cdot m$$

Le gradimètre de 2<sup>ème</sup> ordre, dont le schéma est présenté Figure B-1, possède trois bobines, une bobine centrale à  $2N$  spires, et deux bobines à la distance  $+d$  et  $-d$  respectivement de la bobine centrale. Ces deux bobines latérales possèdent  $N$  spires chacune.

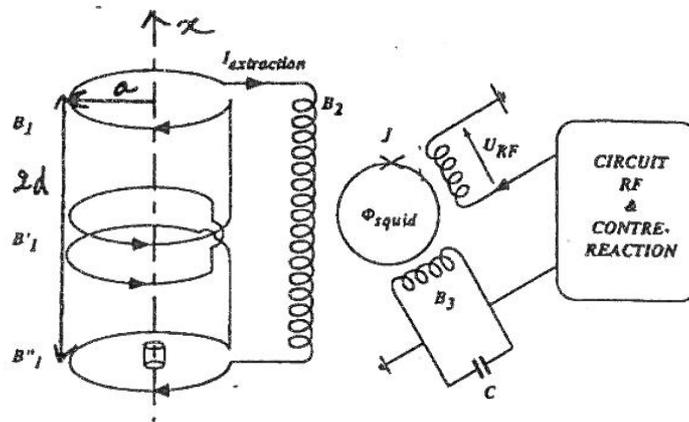


Figure B-1 : Schéma de principe du SQUID monté en gradimètre au 2<sup>ème</sup> ordre.

Le flux total  $\Phi_2$  à travers le gradimètre est la somme du flux à travers chaque bobine pondérée par le nombre de spires.

$$\phi_2(x, d, a) = \phi_1(x - d, a) - 2\phi_1(x, a) + \phi_1(x + d, a)$$

Lorsqu'un échantillon de petite taille est mesuré, il peut être assimilé à un dipôle point. Sa courbe d'extraction typique est présentée Figure B-2 (a). L'amplitude du signal est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

Si l'échantillon n'est pas point mais de forme cylindrique alors le flux  $\Phi_1$  doit être intégré comme suit :

$$\phi_3 = \int_0^{\infty} \Phi_1(x - u) du = \frac{1 + \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}}}{a^2} \cdot m$$

Le flux total  $\Phi_4$  à travers le gradimètre s'exprime sous la forme suivante par analogie au dipôle point :

$$\phi_4(x, d, a) = \phi_3(x - d, a) - 2\phi_3(x, a) + \phi_3(x + d, a)$$

Le courbe typique d'un échantillon cylindrique est présentée Figure B-2 (b). Une paille est utilisée comme support à l'échantillon lors des mesures SQUID. Ce support possède un signal diamagnétique faible qui induit donc un signal d'extraction asymétrique.

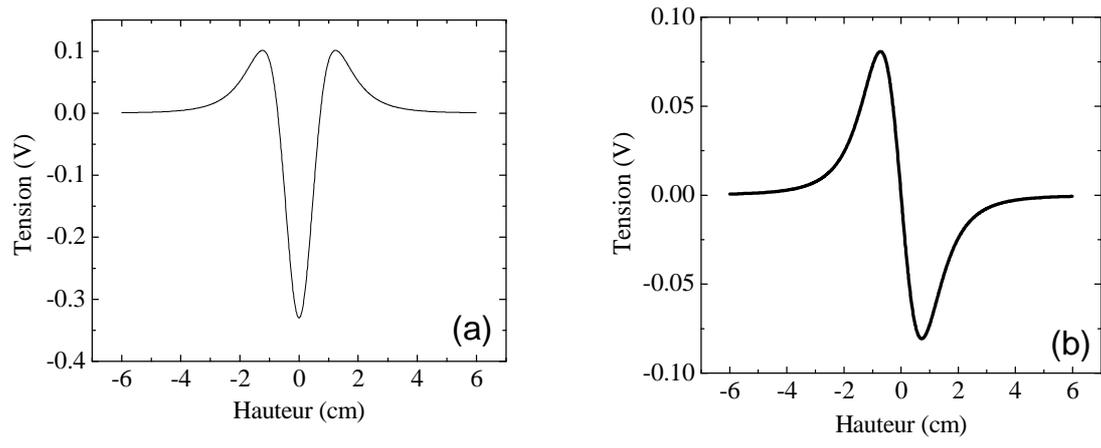


Figure B-2 : Signal d'extraction théorique d'un moment magnétique unitaire point (a) et cylindrique (b) pour des bobines de rayon  $a = 1.31\text{cm}$  et séparées par une distance  $d = 0.55\text{cm}$ .

Lors de la mesure d'un échantillon, tous les signaux magnétiques sont mesurés : les couches magnétiques qui nous intéressent, mais aussi le signal du substrat et celui du support. Le signal d'extraction mesuré est donc la somme des courbes d'extraction dues à un signal ferromagnétique point, à un signal para ou dia magnétique point et à un signal diamagnétique cylindrique qui induit une asymétrie sur les courbes d'extraction.

## Annexe C : Suivis de la fabrication d'une jonction tunnel

<b>Echantillon # PLD 1061</b>
<i>Date du début de process</i> : 26/01/2011
<i>Type de l'échantillon</i> : LSMO(Ru)/LSMO/STO/LSMO sur <i>Substrat</i> : STO [100]
Caractérisations antérieures : RX, AFM, SQUID

### DEROULEMENT DU PROCESS (aligneur MJB3)

Date	ETAPE
26/01 /2011	Litho TMR1, résine AZ5214, développeur AZ351B Prerecuit 1 min 110°, recuit 1 min 110°, Ebavurage : exposition 20s, développement 45s Motif : exposition 9s, développement 20s, Post recuit 3min 110°
	Delaqueuse (plasma d'oxygene) 20s 110W 20ccO <sub>2</sub> 0.2mbar
	Gravure CAIBE durée 7min, sous O <sub>2</sub> (0.6sccm) et Ar (3sccm), sous 20° d'angle 100W, extraction 400V, 8.8 mA
	Nettoyage résine, acétone + ultrasons
	Litho TMR2, même chose que litho TMR1
27/01 /2011	Delaqueuse (plasma d'oxygène) 20s 110W 20ccO <sub>2</sub> 0.2mbar
	Gravure CAIBE durée 9min15+ 2min de surgravure, sous O <sub>2</sub> (0.6sccm) et Ar (3sccm), sous 20° d'angle, 100W, extraction 408V, 9 mA
	Nettoyage résine, acétone + ultrasons
28/01 /2011	Litho TMR3, résine AZ5214, développeur AZ351B, inversion de la résine Prerecuit 1 min 110°, recuit 1 min 110°, exposition 9s, recuit 55s à 125°, exposition pleine plaque 50s, développement 20s, pas de post recuit
	Delaqueuse (plasma d'oxygene) 20s 110W 20ccO <sub>2</sub> 0.2mbar
	Gravure CAIBE durée 2min 30, sous O <sub>2</sub> (0.6sccm) et Ar (3sccm), sous 20° d'angle 100W, extraction 407V, 9.1 mA
	Nettoyage résine, acétone + ultrasons
31/01 /2011	Litho passivation, résine AZ5214, développeur AZ351B Prerecuit 1 min 110°, recuit 1 min 110°, Ebavurage : exposition 20s, développement 45s Motif : exposition 8s, développement 15s Pas de post recuit pour garder une bonne résolution
	Delaqueuse (plasma d'oxygene) 20s 110W 20ccO <sub>2</sub> 0.2mbar
2/01/ 2011	Dépôt Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> par pulvérisation cathodique de 120 nm en 1min30 450W, cathode à 540V, 2 µbar Ar, 8 µbar N <sub>2</sub>
	Nettoyage résine, acétone + ultrasons
3/01/ 2011	Litho contacts, résine AZ5214, développeur AZ351B, inversion de la résine Prerecuit 1 min 110°, recuit 1 min 110°, exposition 9s, recuit 55s à 125°, exposition pleine plaque 50s, développement 20s, pas de post recuit
	Delaqueuse (plasma d'oxygene) 20s 110W 20ccO <sub>2</sub> 0.2mbar
4/01/ 2011	Dépôt de Pd par pulvérisation cathodique de 110 nm P <sub>avant dépôt</sub> =7.10 <sup>-6</sup> mbar - nettoyage de l'échantillon : RFbias 80W, P=9.3µbar, 120s, tension 87 V 8 sccm O <sub>2</sub> , 37 sccm Ar
	- dépôt de Pd 180W, 37 sccm Ar, 8µbar, tension=240V, 120s nettoyage cible, 400s de dépôt Nettoyage résine, acétone + pissette

## Annexe D : Calcul du bruit induit par un amplificateur et choix de l'amplificateur

Le bruit induit par un amplificateur peut être modélisé par deux générateurs fictifs en entrée d'un amplificateur sans bruit, comme présenté dans la Figure D-1. En boucle ouverte le bruit est représenté par un générateur  $i_n$  qui alimente la résistance d'entrée ; quand les deux entrées de l'amplificateur sont en court-circuit, le bruit est représenté par une source de tension  $e_n$ .

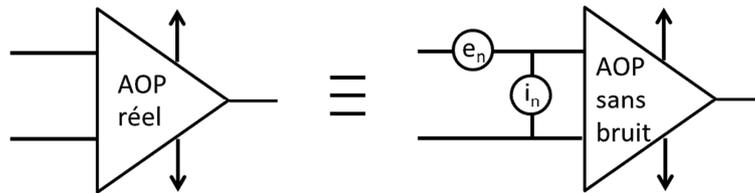


Figure D-1 : Schéma d'un amplificateur bruité.

Les générateur  $e_n$  et  $i_n$  sont des sources de bruit blanc et de bruit en  $1/f$ . La densité spectrale de ces générateurs  $S_{e/i}(f)$  et  $S_i(f)$  est présentée dans la Figure D-2. Les constructeurs des amplificateurs donnent les valeurs caractéristiques de  $S_e$  et  $S_i$ .

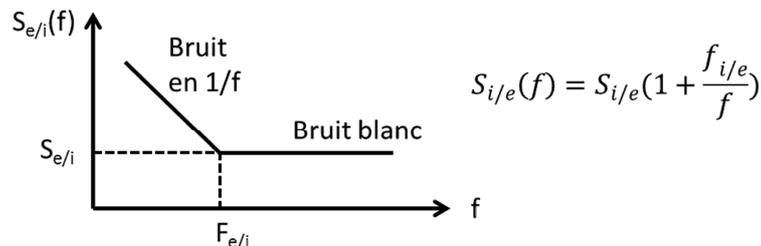


Figure D-2 : Densité spectrale des générateurs  $e_n$  et  $i_n$ .

Le bruit induit par une résistance peut être modélisé par une résistance sans bruit en série avec un générateur de tension  $e_b$ . Le schéma de la modélisation du bruit de cette résistance et sa densité spectrale  $S_{eRg}$  sont présentés Figure D-3. Le bruit de cette résistance est un bruit thermique.

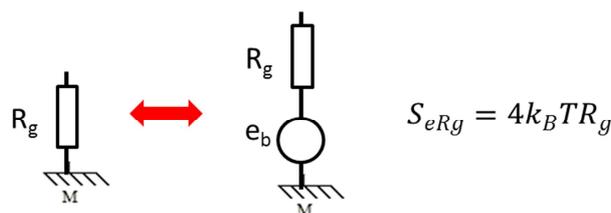


Figure D-3 : Le schéma la modélisation du bruit de cette résistance et de sa densité spectrale

Prenons maintenant, l'exemple d'un circuit réel qui permet d'amplifier la tension aux bornes d'une résistance  $R_g$ . Ce circuit comprend une résistance aux bornes d'un amplificateur comme présenté dans la Figure D-4. La valeur efficace de la tension de bruit en sortie  $v_{sn}$  dépend des valeurs moyennes efficaces de la tension de bruit de sortie due à la résistance  $v_{snRg}$  et à l'amplificateur  $v_{snA}$ . Les deux composantes peuvent être calculées séparément en considérant que les deux sources de bruit sont dé-corrélées.

$$(v_{sn})^2 = (v_{snRg})^2 + (v_{snA})^2 \Leftrightarrow \sqrt{\langle v_{sn}^2 \rangle} = \sqrt{\langle v_{sn}^2 \rangle + \langle v_{sn}^2 \rangle} \Leftrightarrow S_v = S_{Rg} + S_A$$

Rappel : la valeur moyenne quadratique est égale à la valeur efficace au carré :  $\langle v^2 \rangle = (v)^2$

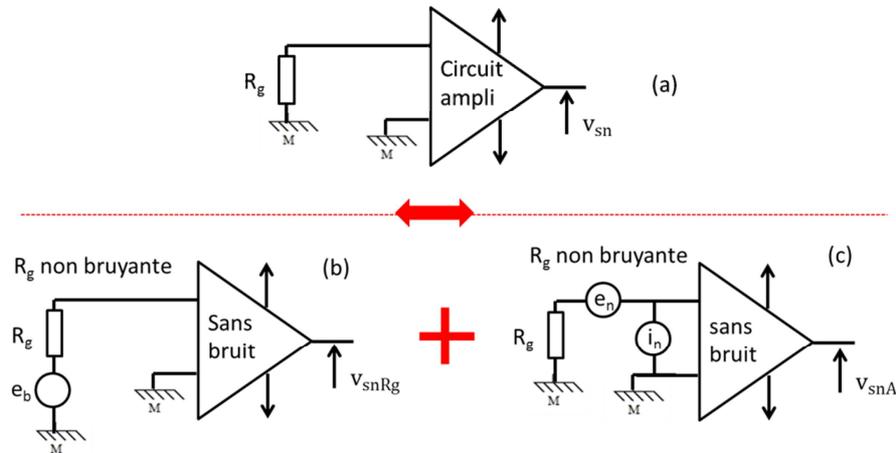


Figure D-4 : Schéma d'un circuit réel comprenant une résistance aux bornes d'un amplificateur (a). Les sources de bruit de ce montage peuvent être séparées en deux montages l'un contenant le bruit de la résistance (b) et l'autre contenant le bruit de l'amplificateur (c). (Théorème de superposition)

De plus, une source de courant en parallèle avec une résistance est équivalente à une source de tension en série avec une résistance (Générateur de Thevenin ou de Norton). Sur ce principe, un schéma équivalent au schéma de l'amplificateur Figure D-4 (c) est présenté Figure D-5.

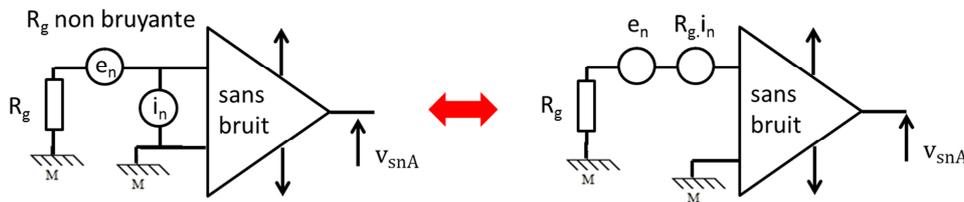


Figure D-5 : Schéma équivalent au schéma de l'amplificateur Figure D-4 (c).

La densité spectrale du bruit due à l'amplificateur s'exprime en fonction de  $S_i$  et de  $S_e$ . De plus la densité spectrale peut être séparée en 2 composantes, une composante de bruit blanc et une composante en  $1/f$ .

$$S_A(f) = S_e(f) + S_i(f) \cdot R_g^2$$

$$S_A(f) = S_{A \text{ blanc}} + S_{A 1/f} = S_e + S_i \cdot R_g^2 + S_e \frac{f_e}{f} + S_i \frac{f_i}{f} \cdot R_g^2$$

De plus, d'après les schémas des circuits présentés Figure D-4 et Figure D-5, la valeur moyenne quadratique de la tension de bruit  $\langle v_{sn}^2 \rangle$ , mesurée en sortie et due à l'amplificateur, de fonction de transfert  $G(f)$  et au bruit thermique de la résistance est de la forme suivante :

$$\langle v_{sn}^2 \rangle = \int_0^{+\infty} S_v \cdot |G(f)|^2 \cdot df = \int_0^{+\infty} (S_A + S_{Rg}) \cdot |G(f)|^2 \cdot df$$

$S_v$ , la densité spectrale totale s'écrit donc sous la forme :

$$S_v = S_A + S_{Rg} = S_e(f) + S_i(f) \cdot R_g^2 + 4k_B T R_g$$

Pour vérifier la validité des mesures de bruit, la densité spectrale de bruit est mesurée à 0 courant, et cette densité doit être égale au bruit de l'amplificateur plus le bruit thermique dû à

la résistance de l'échantillon. La densité du plateau de bruit blanc de cette mesure peut être estimée en considérant uniquement le bruit blanc de l'amplificateur à l'aide de l'expression suivante :

$$S_v = S_e + S_i \cdot R_g^2 + 4k_B T R_g$$

Le facteur de bruit FC est défini à partir de cette équation et permet le choix de l'amplificateur : pour une résistance de l'échantillon, la densité spectrale de bruit  $S_v$  doit être la plus faible possible, ce qui correspond aussi à un facteur de bruit le plus proche de 1. Ainsi, si la résistance de l'échantillon est grande, il vaut mieux travailler avec un amplificateur ayant une densité spectrale de bruit en courant faible, qui sera probablement le terme limitant. Si la résistance de l'échantillon est petite, il vaut mieux travailler avec un amplificateur ayant une densité spectrale de tension faible.

$$FC = \frac{S_v}{4k_B T R_g}$$

Sur le spectre de densité à 0 courant, un bruit en 1/f peut être observé, il provient du bruit en 1/f de l'amplificateur qui n'est pas pris en compte ici.

Amplificateur	Bruit en tension $S_e$	Bruit en courant $S_i$
INA111	10 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$	0.8 fA/ $\sqrt{\text{Hz}}$
INA103	1 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$	2 pA/ $\sqrt{\text{Hz}}$

Tableau D-1 : Exemple d'amplificateurs et de leur bruit en tension et en courant à 10kHz.

Travaillant avec des couches minces de LSMO puis des jonctions tunnels, les résistances des structures sont élevées et généralement comprises entre 1k $\Omega$  et 1M $\Omega$ . Nous avons donc intérêt à travailler avec l'amplificateur INA111 comme le montre la Figure D-6.

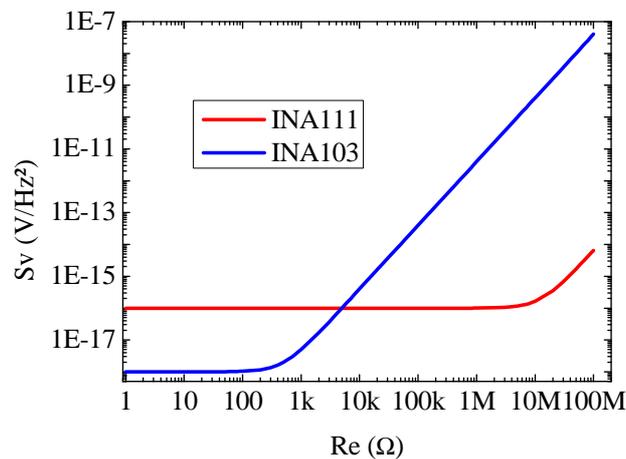


Figure D-6 : Facteur de bruit pour les amplificateurs INA111 et INA103 en fonction de la résistance de l'échantillon

## Annexe E : Autres modèles d'asymétrie d'un cycle d'hystérésis

Des cycles asymétriques dans des systèmes magnétiques couplés ont déjà été observés. Nous allons dresser dans ce paragraphe les différentes explications avancées que nous avons trouvées dans la littérature puis nous discuterons ensuite leur validité sur notre système LSMO/SRO.

### 1) Trainage

Tout d'abord un effet de « training » est souvent observé dans les systèmes F/AF [1]. Lors du refroidissement sous champ du système, des parois de domaines magnétiques sont piégées, le premier cycle magnétique peut alors être asymétrique. Cependant il sera différent des cycles suivants, puisque plusieurs balayages en champ magnétique vont dé-piéger ces parois. Cet effet a été observé dans des super-réseaux SRO/LSMO [2]. Nous avons mesuré quatre cycles mineurs successivement, après saturation de la bicouche à 1T et à 80K. La Figure E-1 montre qu'aucune différence n'est observée entre les cycles mineurs, prouvant ainsi que l'asymétrie du cycle mineur ne peut pas être expliquée par un effet de « training ». Nous avons aussi vérifié que la vitesse de balayage en champ ne modifiait pas les cycles mesurés [3], à l'aide du cycle 4 de la Figure E-1, pour lequel, la vitesse de balayage est deux fois plus rapide que pour les autres.

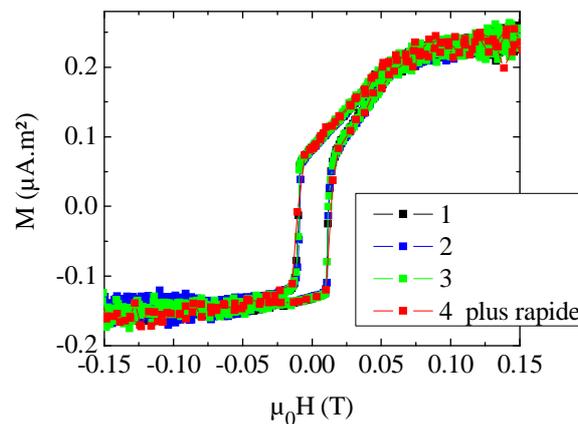


Figure E-1 : Quatre cycles mineurs réalisés successivement après une saturation à 1T et à 80K de la bicouche LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm). Le cycle 4 a été mesuré avec une vitesse de balayage en champ 2 fois plus rapide que les autres cycles.

### 2) Parois aux interfaces

Des parois magnétiques parallèles à la surface ou « spring layer » peuvent aussi se créer à l'interface de deux couches couplées magnétiquement de façon homogène [4] ou non sur toute la surface [5] afin de réduire l'énergie magnétique totale du système. Ainsi le couplage antiferromagnétique est satisfait à l'interface, mais le reste de la couche du ferromagnétique est aligné avec le champ magnétique. Ce type de paroi crée des cycles d'hystérésis asymétriques en aimantation. D'autres articles [6-8] rapportent aussi que le mode de retournement de l'aimantation de la couche ferromagnétique d'un système F/AF n'est pas identique à l'aller et au retour. Ainsi, des parois magnétiques sont nucléées et propagées lors de l'aller du cycle d'hystérésis alors que lors du retour du cycle le retournement se fait par rotation de l'aimantation. Nous avons donc essayé de simuler les courbes de réflectivité en considérant qu'un domaine magnétique parallèle était présent à l'interface entre le LSMO et le SRO. La couche de LSMO a alors été découpée en cinq couches de 3nm d'épaisseur, l'angle  $\theta$  étant fixé pour les cinq couches, en partant de la couche à l'interface avec le SRO vers l'interface avec l'air, à 90°, 70°, 50°, 30° et 0°. La simulation obtenue est présentée en

Figure E-2 (a) et comparée à la simulation basée sur le modèle à deux couplages (Figure E-2 (b)). L'adéquation de la simulation et des mesures est bien meilleure dans le cas du modèle à deux couplages, réfutant la présence d'un domaine magnétique parallèle.

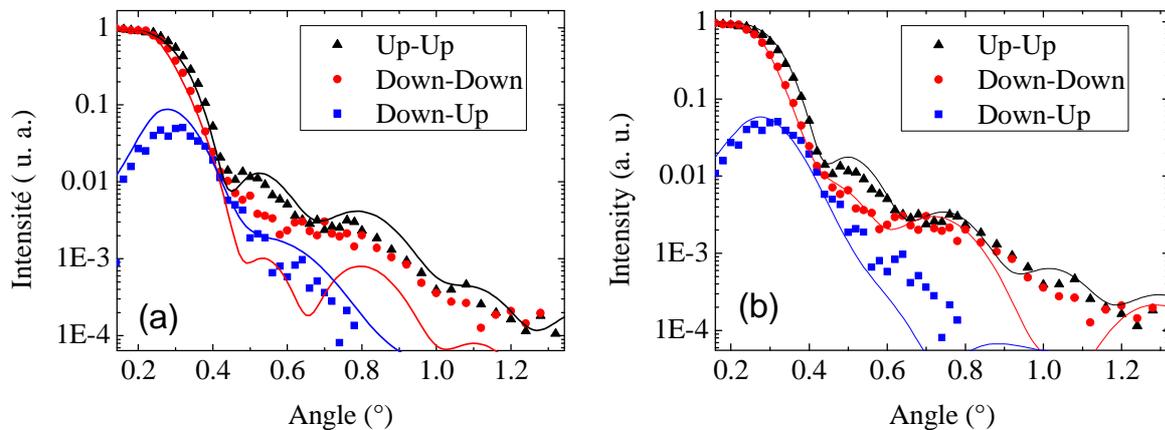


Figure E-2 : Mesure expérimentale (points) de PNR et simulation (lignes) basé sur la présence d'une paroi magnétique parallèle dans le LSMO à l'interface avec le SRO (a) et basée sur le modèle à deux couplages (b).

### 3) Couplage biquadratique

Une dernière possibilité a été explorée : celle de la présence d'un couplage biquadratique entre le LSMO et le SRO [9, 10]. Nous avons intégré ce couplage à  $90^\circ$  de la forme  $-J.\cos^2(\theta-\phi)$  à l'expression de l'énergie magnétique totale de la bicouche. Les simulations basées sur ce modèle phénoménologique ne décrivent pas correctement le cycle mineur.

### 4) Conclusion

Donc en conclusion, les explications proposées dans la littérature pour expliquer des asymétries de cycle d'hystérésis, ne fonctionnent pas sur notre système.

### Références

- [1] S. Brems, D. Buntinx, K. Temst, C. Van Haesendonck, F. Radu, and H. Zabel, "Reversing the training effect in exchange biased CoO/Co bilayers," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 157202, Oct 2005.
- [2] S. N. Jammalamadaka, J. Vanacken, and V. V. Moshchalkov, "Exchange bias and training effects in antiferromagnetically coupled  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrRuO}_3$  superlattices," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 98, no. 1, p. 17002, 2012.
- [3] Y. Pennec, *Dynamique de l'aimantation : d'un film simple aux systèmes couplés*. PhD thesis, Docteur de l'Université Joseph Fourier Grenoble I Discipline : Physique, 2003.
- [4] S. Mangin, G. Marchal, and B. Barbara, "Evidence of exchange-bias-like phenomenon in GdFe/TbFe/GdFe domain wall junctions," *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 4336–4339, May 1999.
- [5] Z. Li, O. Petravic, R. Morales, J. Olamit, X. Batlle, K. Liu, and I. K. Schuller, "Asymmetric reversal in inhomogeneous magnetic heterostructures," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 217205, Jun 2006.
- [6] M. R. Fitzsimmons, P. Yashar, C. Leighton, I. K. Schuller, J. Nogués, C. F. Majkrzak, and J. A. Dura, "Asymmetric magnetization reversal in exchange-biased hysteresis loops," *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 3986–3989, Apr 2000.
- [7] F. Radu, M. Etzkorn, R. Siebrecht, T. Schmitte, K. Westerholt, and H. Zabel, "Interfacial domain formation during magnetization reversal in exchange-biased CoO/Co bilayers," *Physical Review B*, vol. 67, p. 134409, Apr 2003.
- [8] P. Blomqvist, K. M. Krishnan, and H. Ohldag, "Direct imaging of asymmetric magnetization reversal in exchange-biased Fe/MnPd bilayers by X-Ray photoemission electron microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 107203, Mar 2005.
- [9] S. O. Demokritov, "Biquadratic interlayer coupling in layered magnetic systems," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, no. 8, p. 925, 1998.
- [10] G. J. Strijkers, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, "Origin of biquadratic exchange in Fe/Si/Fe," *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 1812–1815, Feb 2000.

## Annexe F : Programme de simulation en Python de cycles d'hystérésis de bicouches dont les films magnétiques sont couplés

# Ce programme simule le cycle d'hystérésis d'une bicouche magnétique. Pour cela, il minimise la fonction énergie magnétique en fonction des angles  $\theta$  et  $\phi$ , qui sont les angles entre les aimantations du LSMO et du SRO respectivement, et la direction du champ magnétique appliqué. Le couple d'angles associé au minimum local de l'énergie détermine la configuration magnétique stable de la bicouche magnétique pour un champ H. Le programme affiche le cycle d'aimantation calculé ainsi que les cycles des angles  $\theta$  et  $\phi$  en fonction du champ.

```
#!/usr/bin/env python
# -*- coding: cp1252 -*-
from __future__ import division
from pylab import *
import numpy as np
import scipy as sc
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.patches import Patch
from scipy.optimize import fmin_ncg
from scipy.optimize import fmin_bfgs
from Tkinter import *
import os

#définition des paramètres et des constantes
Kl=1e3 #J/m3 constante d'anisotropie du LSMO
Ks=22e3 #J/m3 constante d'anisotropie du SRO
Mss_μB=0.8 #μB moment par maille du SRO
Msl_μB=3.4 #μB moment par maille du LSMO
ds=22.3e-9 #m épaisseur du SRO
dl=16.5e-9 #m épaisseur du SRO
S=25e-6 # m surface de l'échantillon
Je=-0.32e-3 #J/m2 constante de couplage
Msl=Msl_μB/pow(3.875e-10,3)*9.27e-24 #A/m aimantation par unité de volume
Mss=Mss_μB/pow(3.93e-10,3)*9.27e-24 #A/m aimantation par unité de volume

h=1 #champ magnétique en T : variable globale!!

# Échelle de champ magnétique
Bmax=1.5 # champ maximal
Nb=500 # nombre de points dans le cycle d'hystérésis
Inc=2*Bmax/Nb # calcul de la valeur de l'incrément en champ

#coordonnées départ. Elles sont très importantes car on cherche un minimum local et non
global
Xdep=0
Ydep=0
```

```

# Définition de l'énergie du système et de ces dérivées premières.
# les paramètres des fonctions sont les angles que font les aimantations du LSMO et du SRO
avec la direction du champ magnétique = (a,b)
def F(a,b): # calcul de l'énergie pour un couple d'angles (a,b) et un champ h
    return -Msl*dl*100*h*cos(math.radians(a)) - ds*Mss*100*h*cos(math.radians(b))-
    Je*cos(math.radians(a-b)) + K1*dl*pow(sin(math.radians(2*a)),2) +
    K2*ds*pow(sin(math.radians(b-45)),2)
def Fx(a,b):
    return Msl*dl*100*h*sin(math.radians(a))+Je*sin(math.radians(a-
b))+K1*4*dl*cos(math.radians((2*a)))*sin(math.radians((2*a)))
def Fy(a,b):
    return Mss*ds*100*h*sin(math.radians(b))-Je*sin(math.radians(a-
b))+K2*2*ds*cos(math.radians(b-45))*sin(math.radians(b-45))
Les anisotropies sont à modifier en fonction de la direction d'application du champ
magnétique.

# définition des matrices à partir des fonctions pour la fonction de minimisation
def Fonction(A):
    A=asarray(A)
    a=float(A[0])
    b=float(A[1])
    return F(a,b)
def Derivee(A):
    A=asarray(A)
    a=float(A[0])
    b=float(A[1])
    return asarray([Fx(a,b),Fy(a,b)])

# fonction qui à partir des coordonnées de départ X0 et Y0, renvoie le couple d'angles (a,b)
correspondant au minimum local de l'énergie pour un champ H
def Minimisation(X0,Y0,H):

    #on fixe H
    global h
    h=H
    # coordonnées de départ
    # Si le point de départ est un maximum, alors les dérivés sont nulles et la fonction de
    minimisation ne fonctionne pas. Il faut donc que quand les coordonnées de départ sont un
    point maximum, donc si les dérivées sont plus petites que le critère défini (Delta_dF), alors
    les coordonnées de départ sont déplacées
    Delta_dF=0.0001
    if (abs(Fx(X0,Y0)) <Delta_dF) and (abs(Fy(X0,Y0))<Delta_dF):
        X0=X0-0.01
        Y0=Y0-0.01
    U0=array([X0,Y0])
    # minimisation locale utilisant un algorithme de Quasi-Newton BFGG.
    # Les paramètres d'entrée sont l'énergie et ses dérivées premières, les coordonnées de
    départ, la précision voulue (gtol) et le nombre d'itérations (maxiter)
    # La fonction renvoie le couple d'angles (a,b) correspondant au minimum de la fonction
    xopt=fmin_bfgs(Fonction, U0, Derivee, gtol=1e-8, maxiter=1000)

```

```

#fin on retourne le couple d'angles (a,b)
print xopt
return xopt[0],xopt[1]

#initialisation des matrices
H1=[] #vecteur champ magnétique
M=[] # vecteur aimantation
Theta_1=[] #vecteur angle de l'aimantation du LSMO
Theta_2=[] # vecteur angle de l'aimantation du SRO

# cyclage du champ de +Bmax a -Bmax.
# Pour chaque champ, la minimisation de l'énergie est réalisée afin de déterminer le couple
d'angles (a,b) correspondant à la configuration stable.
# Ensuite l'aimantation est calculée.

for j in range(0,Nb+1,1):
    # calcul du champ et minimisation
    Bj=Bmax-Inc*j
    Xj,Yj=Minimisation(Xdep,Ydep,Bj)
    # les angles obtenus deviennent les coordonnées de départ pour le champ suivant
    Xdep=Xj
    Ydep=Yj
    # conversion des angles obtenus dans l'intervalle [-180;+180]
    qx,Xj=n(Xj,360)
    qy,Yj=divmod(Yj,360)
    if Xj>180:
        Xj=-Xj+360
    if Yj>180:
        Yj=-Yj+360
    #calcul de l'aimantation
    Mj=Msl*dl*S*cos(math.radians(Xj))+Mss*ds*S*cos(math.radians(Yj))
    #écriture des résultats dans les matrices de stockage pour l'affichage
    H1.append(Bj)
    M.append(Mj)
    Theta_1.append(Xj)
    Theta_2.append(Yj)

# Même chose pour le cyclage du champ de -Bmax à +Bmax
for j in range(0,Nb+1,1):
    # calcul du champ et minimisation
    Bj=Bmax-Inc*j
    Xj,Yj=Minimisation(Xdep,Ydep,Bj)
    # les angles obtenus deviennent les coordonnées de départ pour le champ suivant
    Xdep=Xj
    Ydep=Yj
    # conversion des angles obtenus dans l'intervalle [-180;+180]
    qx,Xj=divmod(Xj,360)
    qy,Yj=divmod(Yj,360)
    if Xj>180:
        Xj=-Xj+360

```

```

if Yj>180:
    Yj=-Yj+360
#calcul de l'aimantation
Mj=Msl*dl*S*cos(math.radians(Xj))+Mss*ds*S*cos(math.radians(Yj))
#écriture des résultats dans les matrices de stockage pour l'affichage
H1.append(Bj)
M.append(Mj)
Theta_1.append(Xj)
Theta_2.append(Yj)

# affichage du résultat
plot(H1, M)
title('Cycle aimantation', font, size='large', color='r')
xlabel('H(Oe)', font, style='italic')
ylabel('M(A.m²)', font, style='italic')
show()

plot(H1, Theta_1)
plot(H1, Theta_2)
title('Cycle aimantation', font, size='large', color='r')
xlabel('H(Oe)', font, style='italic')
ylabel('angles des aimantations', font, style='italic')
show()

fichier.close()

```

## Annexe G : Détails des mesures de réflectivité de neutrons polarisés réalisées sur la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm)

Nous présenterons dans cette annexe, le détail des mesures neutrons sur la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm). Les points de mesures sont résumés dans le Tableau G-1, avec la valeur du champ appliqué lors de la mesure et le champ de saturation de la bicouche, appliqué avant la mesure pour orienter l'aimantation du SRO. Ces points de mesure sont aussi présentés par des flèches sur les cycles mineurs dans la Figure G-1. Grâce à la simulation des courbes de PNR obtenues (Figure G-2), à l'aide des paramètres de simulations présentés dans le Tableau G-2, la configuration magnétique de la bicouche a pu être déterminée. Les résultats sont présentés dans le Tableau G-3. Les simulations sont toutes basées sur le modèle à deux couplages à l'interface qui permet de fitter toutes les courbes de PNR (Figure G-2).

Les mesures PNR ne peuvent être réalisées que sous un champ parallèle au champ guide des neutrons. Il est ainsi uniquement possible de suivre le cycle d'hystérésis pour des champs positifs. Si le cycle n'est pas symétrique (notre cas), il est nécessaire de préparer magnétiquement l'échantillon de façon ad-hoc. Ainsi, le point 4 présenté dans le manuscrit (mesure à -22mT après une saturation à +440mT) a été déduit du point 4' présenté ici et mesuré à 22mT après une saturation de la bicouche à -440mT. Cette déduction est possible puisque les cycles mineurs mesurés après saturation de la bicouche à champ positif et à champ négatif sont complètement symétriques.

Point de mesure	1	2	3	5	4'
Champ de mesure (mT)	440	22	4.4	4.4	22
Champ de saturation (mT)	+440	+440	+440	-440	-440

Tableau G-1 : Champs magnétiques auxquels les points de mesures PNR ont été réalisées.

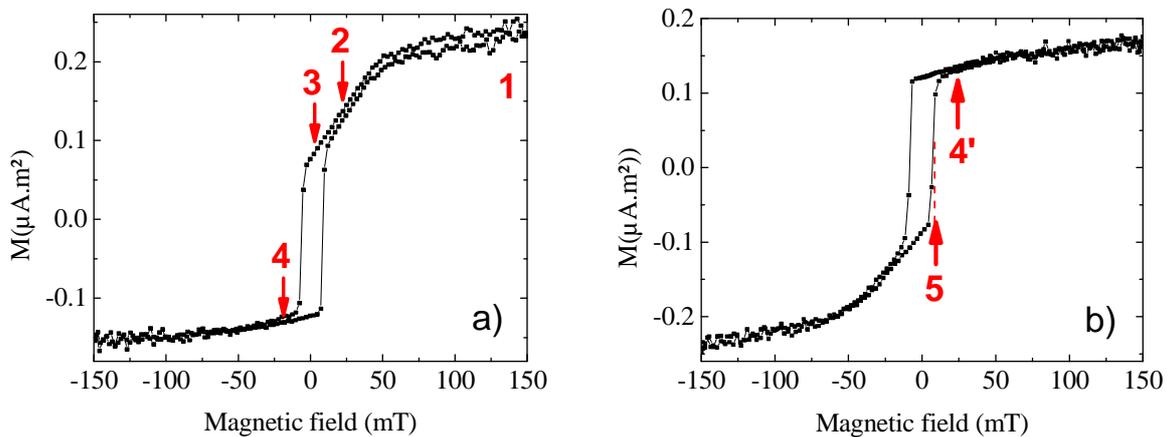


Figure G-1 : Positionnement des points de mesure PNR sur les cycles mineurs après saturation de la bicouche à champ positif (a) et après saturation à champ négatif (b).

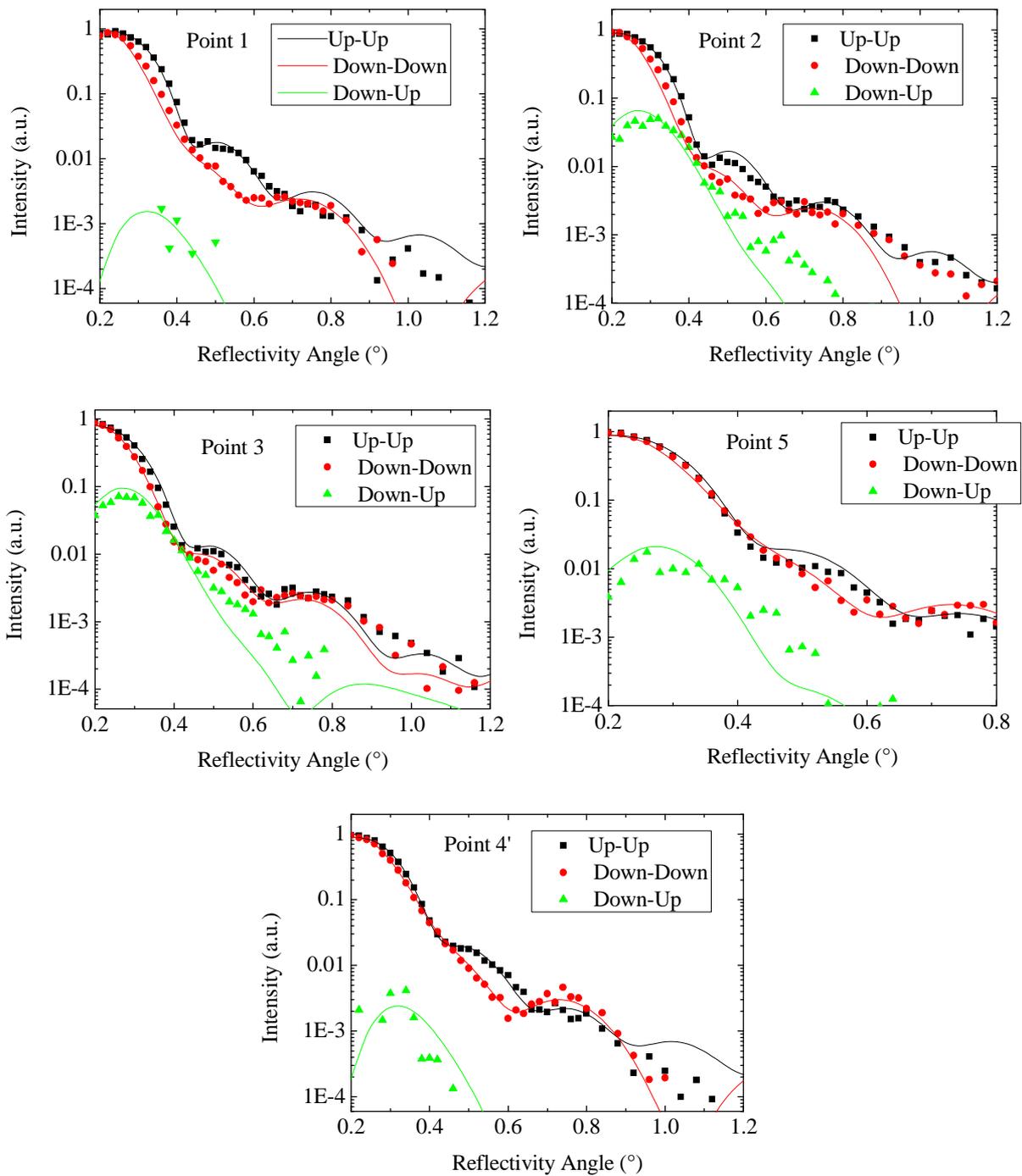


Figure G-2 : Mesure de PNR aux positions 1,2 3, 4 et 5. Les points expérimentaux sont superposés aux simulations basées sur le modèle à deux couplages. Les paramètres de simulation sont présentés dans le Tableau G-2 et le Tableau G-3.

	Units	STO	LSMO		SRO
<b>Thickness</b>	nm	Sub.	16.5		22.3
<b>Density</b>	$10^{-18}$ u.c./m <sup>3</sup>	1.68	1.72		1.66
<b>b<sub>n</sub></b>		20	20.5		30
<b>M<sub>s</sub></b>	$\mu_B$ /u.c.	-	3.2		0.8
<b>Angle</b>	°	-	$\theta_1$	$\theta_2$	$\phi$

Tableau G-2 : Rappel des paramètres de simulation des courbes de réflectivité. Les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles entre la direction de l'aimantation du LSMO et la direction du champ magnétique positif, pour les domaines de faible et de fort couplage respectivement. L'angle  $\phi$  est l'angle entre la direction de l'aimantation du SRO et de celle du champ magnétique positif.

Point de mesure	$\phi$ (°) (SRO)	$\theta$ (°) (LSMO)	
		$\theta_1$ (J <sub>1</sub> )	$\theta_2$ (J <sub>2</sub> )
1	35	0	0
2	45	0	- 60
3	45	0	- 110
5	135	0	- 20
4'	135	0	0

Tableau G-3 : Détail des angles  $\theta$  et  $\phi$  obtenu pour les différents point de mesures PNR à l'aide des simulations. Les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles entre la direction de l'aimantation du LSMO et la direction du champ magnétique positif, pour les domaines de fort J<sub>2</sub> et de faible J<sub>1</sub> couplage respectivement. Lorsqu'un seul angle  $\theta$  est donné, toute l'aimantation du LSMO est alors orientée dans la même direction. L'angle  $\phi$  est l'angle entre la direction de l'aimantation du SRO et de celle du champ magnétique positif.

## Annexe H : Etudes complémentaires du comportement magnétique de bicouches LSMO/SRO déposées dans un mode de croissance couche par couche

### 1) Effet du champ de refroidissement

Nous allons présenter dans ce paragraphe une étude de l'effet du champ de refroidissement et du champ de saturation sur l'asymétrie des cycles mineurs pour un champ appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$  (Figure H-1). Tout d'abord (Figure H-1 (a)), la bicouche est désaimantée en chauffant la bicouche à une température supérieure à la température de Curie du LSMO (400 K). Puis un refroidissement sous 0T est réalisé jusqu'à 10K et un premier cycle mineur (0T FC) est mesuré en balayant le champ magnétique entre +/-150mT. Ensuite la température est augmentée au-dessus de la température de Curie de SRO, un champ de 150mT est appliqué pour saturer l'aimantation du LSMO et un refroidissement sous 0T est réalisé avant de mesurer le deuxième cycle mineur à 10K (LSMO FC). Enfin un champ de 1T est appliqué à basse température pour saturer l'aimantation du SRO et le dernier cycle mineur est mesuré (saturation à 1T). Le premier point à remarquer est que l'asymétrie du cycle mineur n'apparaît que lorsque l'aimantation du SRO est saturée, c'est-à-dire pour le cycle mineur (saturation à 1T). Le cycle (0T FC) est centré sur 0T au champ piégé dans la bobine près, contrairement au cycle (LSMO FC) qui présente un décalage en champ de -4mT et au cycle (saturation à 1T) qui est décalé de +3mT. Une deuxième série de mesure a ensuite été réalisée (Figure H-1 (b)). Ces mesures confirment que le champ appliqué lors du refroidissement n'est pas primordial, contrairement au champ de saturation de la bicouche à basse température, qui doit être plus grand que le champ coercitif du SRO. En effet, les cycles mineurs mesurés après refroidissement sans champ et sous champ sont identiques, et l'asymétrie du cycle apparaît après saturation de l'aimantation de la couche de SRO. Néanmoins, l'historique de refroidissement semble avoir une influence sur le piégeage de parois magnétique puisque les cycles « 0T FC » et « 0TFC 2 » ne sont pas identiques lors du retour du cycle mineur, autour de 0T. Par ailleurs la simulation basée sur le modèle à deux couplages est plus proche du cycle « 0TFC 2 ». Les paramètres de simulations à 5K sont résumés dans le Tableau H-1. Ainsi, les caractéristiques de la bicouche ont peu évolué entre 90K et 10K.

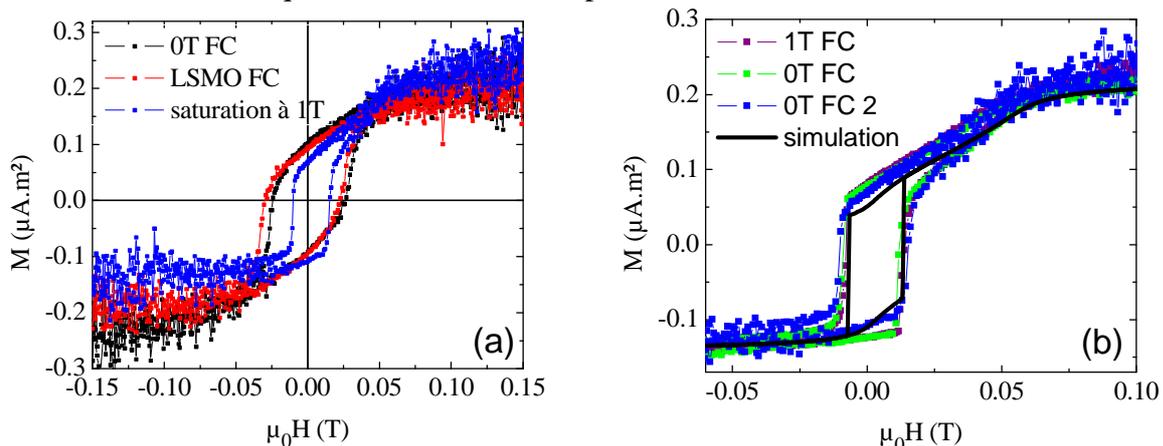


Figure H-1 : (a) Les cycles mineurs sont mesurés dans l'ordre suivant à 10K :(0T FC) après désaimantation de la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm) et refroidissement sous 0T, (LSMO FC) après application de 150mT à 200K et refroidissement sous 0T, (saturation à 1T) après saturation à 1 T de la bicouche à 10K. (b) Cycles mineurs mesurés après un refroidissement à partir de 300K sous 1T (1T FC) et après un refroidissement sans champ de 300K (0T FC) et une saturation de la bicouche à 1T à 10K. Le dernier cycle noté « 0T FC2 » est la mesure « saturation à 1 T » de la figure (a). La courbe en trait plein noir est la simulation, basée sur le modèle à deux couplages, du cycle mineur faite à 10K. Les paramètres de simulations sont donnés dans le Tableau H-1.

		LSMO	SRO
Epaisseur	nm	16.5	22.3
Moment magnétique par maille	$\mu_B/m. a.$	3.4	0.85
Constante d'anisotropie	$kJ/m^3$	2.9	70

		Domaines faiblement couplés	Domaines fortement couplés
Force du couplage	$kJ/m^2$	-28	-400
Ratio entre les domaines	Sans unité	0.5	0.5

Tableau H-1 : Paramètres fixés (grisés) et libres (non grisés) de simulation des cycles majeurs et mineurs de la bicouche LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm) à 10K et présenté dans la Figure H-1 (b).

## 2) Etude des cycles mineurs en température

L'évolution des cycles mineurs a ensuite été étudiée en fonction de la température. Après un refroidissement sous champ à 1T jusqu'à 5K, des cycles d'hystérésis mineurs ont été mesurés les uns après les autres pendant la montée en température, entre 5K et 300K et tous les 10K environ. Trois de ces cycles sont présentés sur la Figure H-2 (a). Des paramètres caractéristiques ont été extraits de ces cycles mineurs afin d'étudier les deux couplages antiferromagnétiques  $J_1$  et  $J_2$ , et le champ coercitif de la partie hystérétique du cycle mineur. Ils sont présentés dans la Figure H-2 (b), (c) et (d) en fonction de la température.

Le premier paramètre étudié est le décalage en champ de la partie hystérétique des cycles mineurs ou « exchange bias ». Ce décalage en champ est en effet relié à la force de couplage antiferromagnétique faible ( $J_1$ ) comme expliqué précédemment. Un champ de 0.5mT a été soustrait à toutes les valeurs du décalage pour s'affranchir du champ d'offset de la bobine supraconductrice dû au piégeage de vortex. Le deuxième paramètre étudié est l'inverse de la pente de la partie linéaire des cycles mineurs, puisque cette pente est inversement reliée au couplage fort  $J_2$ . Un  $J_2$  grand induit une pente faible et un  $J_2$  petit induit une pente importante. En effet, dans le cas du couplage fort, le couplage antiferromagnétique domine l'énergie magnétocristalline, et après saturation de la bicouche, le retournement de l'aimantation du LSMO commence dès que le couplage domine l'énergie Zeeman. Donc plus  $J_2$  est grand, plus le retournement commence tôt et donc plus la pente de la partie linéaire est petite et l'inverse de la pente est grand. La valeur de cette pente à une température donnée est obtenue par moyenne des pentes des deux branches de la partie linéaire du cycle mineur, qui correspondent à l'aller et au retour du cycle (Figure H-2 (c) encart). L'inverse de la pente est multiplié par la valeur de la pente maximale obtenue à 5K afin de normaliser ce paramètre à 1 à 5K. De plus, lorsque le cycle mineur n'est plus asymétrique en champ (Figure H-2 (a) à 140K), le couplage fort est considéré comme nul, donc la pente comme infinie et l'inverse de la pente est donc artificiellement nulle.

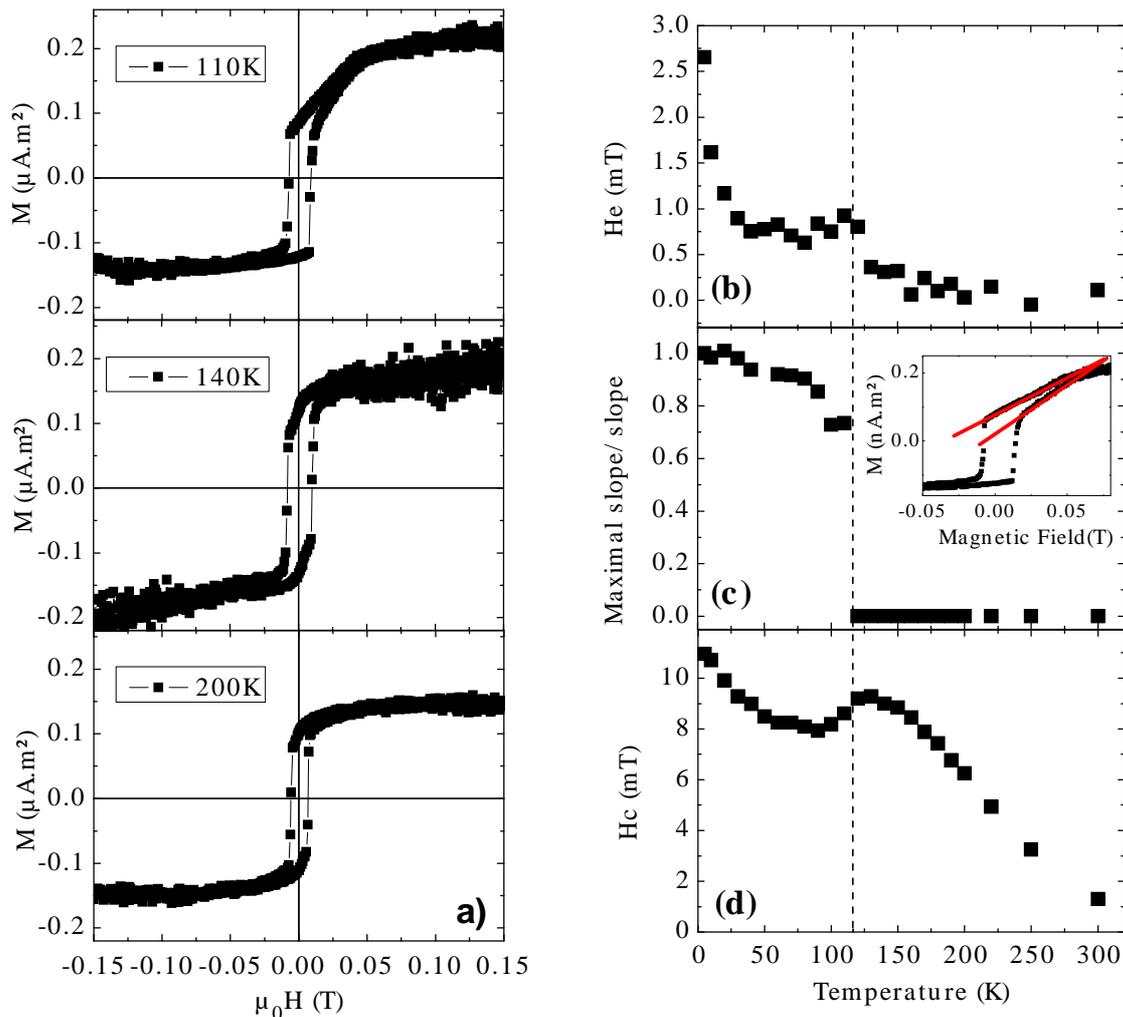


Figure H-2 : Etude de l'aimantation de la bicouche A LSMO(16.5nm)/(24nm) en fonction de la température après une saturation à +1T. (a) Cycles mineurs de la bicouche à 110K, 140K et 200K. (b) Décalage en champ  $H_e$  (« exchange bias ») en fonction de la température. (c) Inverse de la pente de la partie linéaire du cycle mineur en fonction de la température. Cette pente de la partie linéaire est obtenue en faisant la moyenne des pentes des deux branches du cycle mineur comme montré dans l'encart. (d) Champ coercitif de la partie hystérétique du cycle mineur en fonction de la température. Le trait en pointillé représente la température de blocage  $T_B$ .

Le premier point à remarquer est que l'asymétrie de la partie linéaire du cycle mineur et le décalage en champ de la partie hystérétique disparaissent entre 110K et 120K. Cette température critique correspond donc à la température de disparition des effets des couplages antiferromagnétiques faible ( $J_1$ ) et fort ( $J_2$ ), et par analogie aux systèmes F/AF, elle est appelée température de blocage  $T_B$ . Au-dessus de  $T_B$ , les cycles mineurs sont complètement symétriques en champ (plus d'« exchange bias ») et en aimantation (plus de partie linéaire). Le couplage antiferromagnétique disparaît à une température inférieure à la température de Curie de 150K, comme montré par la mesure de l'aimantation en fonction de la température (Chapitre IV). Ce comportement a déjà été observé dans le même système [1], et est usuel dans les systèmes F/AF [2, 3] et est généralement associé à la faible anisotropie du matériau antiferromagnétique juste au-dessous de sa température de Néel. La mesure du cycle majeur à 110K, présentée Figure H-3, montre que le renversement de l'aimantation du SRO commence à 0.1T au lieu de 0.2T à 90K. Cette réduction de l'anisotropie du SRO pourrait expliquer le comportement en température de la bicouche.

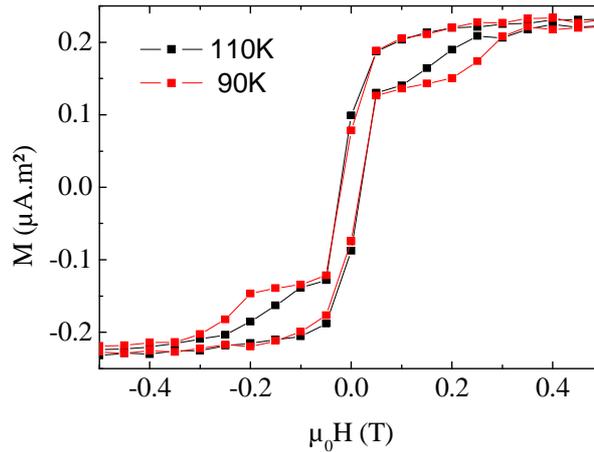


Figure H-3 : Cycles majeurs de la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm) mesurées par SQUID à 90K et à 110K avec le champ magnétique appliqué le long des directions  $[110]_{c,STO}$ .

Un autre point non élucidé jusqu'à présent est la présence de « plans coupés » autour de 0T sur les cycles mineurs symétriques au-dessus de  $T_B$ . Ces « plans coupés » ne peuvent pas être expliqués par les deux couplages car ils sont symétriques à l'aller et au retour. Néanmoins un piégeage de parois de domaines pourrait en être à l'origine.

Le décalage en champ  $H_e$ , qui dépend uniquement de  $J_I$ , décroît très rapidement entre 5 et 50K, une saturation est ensuite obtenue entre 50K et 110K, puis  $H_e$  chute à zéro à 120K. Ke et coauteurs n'observent pas dans leur bicouche SRO/LSMO de plateau dans le comportement en température de  $H_e$  et ils mesurent un « exchange bias » plus élevé, de 8mT à basse température. Toutes ces différences pourraient avoir pour origine la présence des deux couplages antiferromagnétiques à l'interface de nos bicouches LSMO/SRO. En effet, les échantillons étudiés par Ke et coauteurs possèdent très probablement un couplage antiferromagnétique homogène à l'interface puisqu'ils rapportent des cycles mineurs symétriques. Un article [4] rapporte un comportement d' $H_e$ , dans un système métallique F/AF, en fonction de la température similaire au notre. Cependant, ils attribuent le fort accroissement d' $H_e$  à basse température à un changement morphologique de l'interface ou à une modification de l'ordre magnétique de l'AF, ce qui est difficilement transposable à notre système. Le couplage fort, quand à lui, décroît de 20% entre 5K et 110K et disparaît à 120K. Cette disparition abrupte à 120K est inattendue, puisqu'une décroissance plus douce similaire à celle de « l'exchange bias » dans les systèmes F/AF serait plutôt attendue. Enfin, le champ coercitif décroît de façon quasi-linéaire quand la température augmente mais présente un pic autour de 120K. En effet, à partir d'une température  $\sim T_B$ , le champ coercitif augmente jusqu'à environ 150K ( $T_C$  SRO). Dans les systèmes F/AF, ce comportement a déjà été observé [5, 6] et est généralement attribué à la baisse de l'anisotropie de l'antiferromagnétique pour une température proche de la température de Néel. Lorsque l'aimantation de la couche ferromagnétique se renverse, elle entraîne les moments antiferromagnétiques, qui sont moins bien bloqués, avec elle, ce qui augmente le champ coercitif de la couche ferromagnétique. Ce raisonnement peut être appliqué à notre système SRO/LSMO dans lequel le SRO joue le rôle de l'antiferromagnétique. En dessous de la température de Curie de SRO, le renversement de l'aimantation du LSMO peut un peu entraîner celle du LSMO et ainsi créer le pic du champ coercitif, puisque l'anisotropie du SRO est réduite.

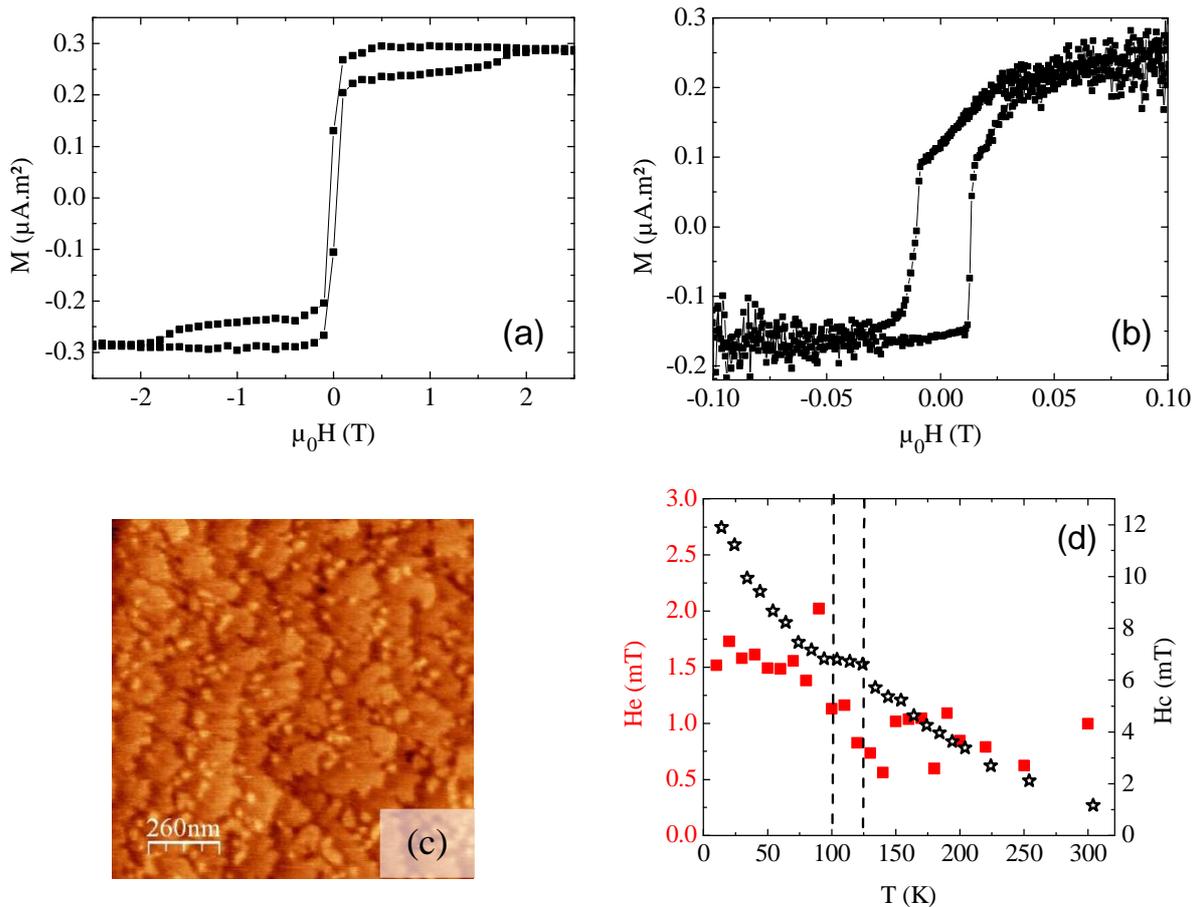
Donc en conclusion, la bicouche LSMO/SRO présente un comportement en température similaire aux systèmes F/AF.

### 3) Les autres échantillons 2D : mesures reproductibles

Deux autres bicouches LSMO/SRO ont été déposées sur STO(001), avec un mode de croissance de type « couche par couche », afin de vérifier la reproductibilité des résultats présentés sur la bicouche A LSMO(16.5nm)/SRO(22.3nm). Les épaisseurs respectives ainsi que les moments magnétiques par maille sont présentées dans le Tableau H-2 pour chacune des bicouches. Les mesures VSM, SQUID et AFM réalisées sur les bicouches C et D sont présentées dans les Figure H-4 et Figure H-5. Ces bicouches ont été déposées à 2 ans d'intervalle et avec un laser différent, montrant ainsi qu'un défaut dans les bicouches obtenu lors de la croissance ne peut pas expliquer l'asymétrie du cycle mineur.

		Epaisseur LSMO	Epaisseur SRO	Moment LSMO	Moment <sub>//</sub> SRO
<b>A</b>	PLD 985	16.5nm	22.3nm	3.4 $\mu_B$ /uc (10K)	0.85 $\mu_B$ /uc (10K)
<b>D</b>	PLD 1484	15.8nm	22.5nm	3.9 $\mu_B$ /uc (10K)	0.76 $\mu_B$ /uc (10K)
<b>C</b>	PLD 1094	8nm	16.4nm	3.6 $\mu_B$ /uc (20K)	0.8 $\mu_B$ /uc (20K)

Tableau H-2: Epaisseur et moment magnétique par maille du LSMO et du SRO (projection dans le plan) pour les trois bicouches mesurées, dont le mode de croissance est de type « couche par couche ».



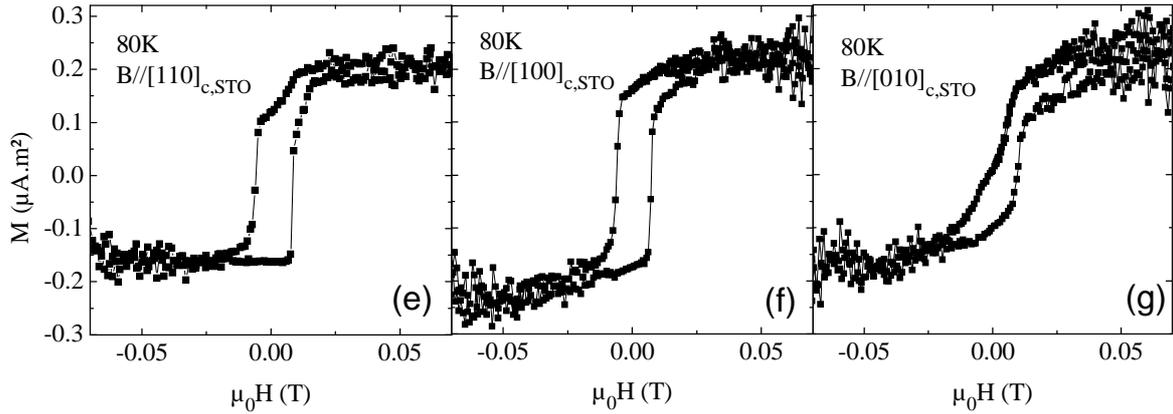


Figure H-4 : (a) et (b) Cycles majeurs (SQUID) et mineurs (VSM) de la bicouche D à 10K après un refroidissement sous champ à 5T. Le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . (c) et (d) Image AFM sur le dessus de la bicouche D et étude en température du décalage en champ et du champ coercitif de la partie hystérétique du cycle mineur de la bicouche D. Le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . Les traits en pointillés représentent la température de blocage  $T_B$  vers 100K et la température de Curie du SRO  $T_C$  à 120K. (e), (f) et (g) Cycles mineurs de la bicouche D à 80K après saturation à 5T pour un champ magnétique appliqué dans les directions  $[110]_{c,STO}$ ,  $[100]_{c,STO}$  et  $[010]_{c,STO}$  mesurés par VSM.

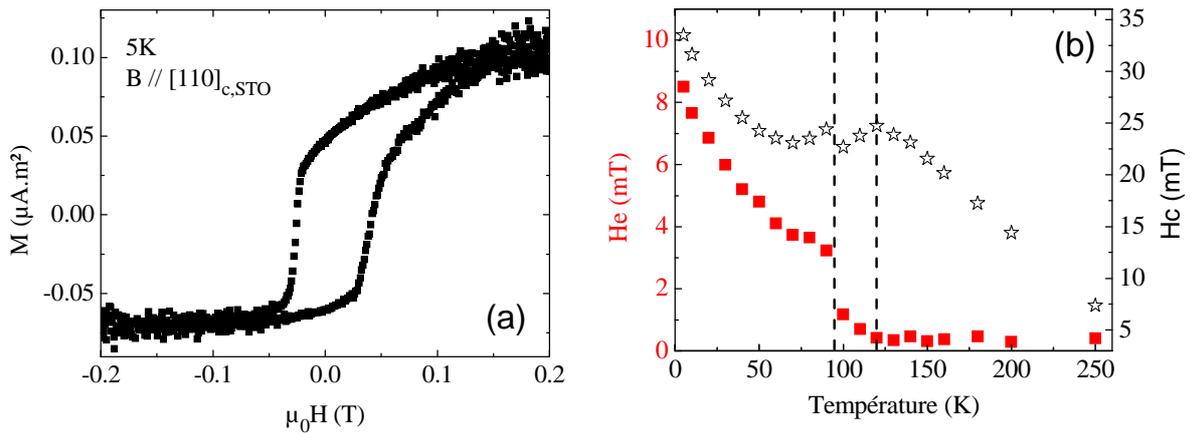


Figure H-5 : (a) Cycle mineur à 5K après saturation à 5T et (b) étude en température du décalage en champ et du champ coercitif de la partie hystérétique du cycle mineur de la bicouche C. Le champ magnétique est appliqué dans la direction  $[110]_{c,STO}$ . Les traits en pointillés représentent la température de blocage  $T_B$  à 90K et la température de Curie du SRO  $T_C$  à 120K.

Tout d'abord, tous les effets présentés sur la bicouche A sont mesurés sur les bicouches D et C : l'asymétrie du cycle mineur, les moments magnétiques similaires, le cycle majeur à deux retournements, le comportement en température du cycle mineur (décalage en champ et champ coercitif de la partie hystérétique du cycle mineur), une température de blocage plus faible que la température de Curie du SRO et le comportement du cycle mineur en fonction de la direction du champ magnétique appliqué. Cette reproductibilité valide donc les effets observés. Néanmoins, des variations sont aussi mesurées.

Les moments magnétiques du LSMO et du SRO varient d'une couche à l'autre et peuvent être expliqué par une petite différence de contrainte ou de stœchiométrie par exemple. Néanmoins, l'écart entre les valeurs peut aussi venir de l'incertitude sur les épaisseurs et sur les mesures VSM et SQUID, qui est d'environ de 10 à 20%. D'autre part, la couche de LSMO de la

bicouche C est deux fois moins épaisse que celle de SRO, alors que le ratio entre les épaisseurs de LSMO et de SRO est plus proche de un tiers pour les bicouches A et D qui ont des épaisseurs similaires. Cette différence pourrait expliquer que la valeur du décalage en champ de la bicouche C (8.5mT à 5K) est bien importante que celles des bicouches A (3mT à 5K) et D (1.5mT à 5K), par analogie avec les systèmes F/AF [5]. De plus la bicouche C possède aussi un champ coercitif du LSMO (33mT à 5K) bien plus élevé que pour la bicouche A (11mT à 5K) et la bicouche D (12mT à 5K), probablement à cause de l'épaisseur de la couche de LSMO qui est plus faible dans la bicouche C. Ces variations d'épaisseurs pourraient aussi être à l'origine du fait que le reversement du LSMO dans le cycle mineur de la bicouche C est moins abrupt que pour les autres bicouches et que la distinction entre la partie linéaire et la partie hystérétique est aussi moins bien définie. Par contre les épaisseurs ne peuvent pas expliquer que le champ coercitif du SRO soit de 0.7T, 1.7T et 1T pour les bicouches A, D et C respectivement. Une modification des propriétés magnétiques du SRO peut alors être causée par la croissance et la qualité du substrat. Ainsi, les marches observées par AFM sur le dessus de la bicouche D (Figure H-4 (c)) sont bien plus « crantées » que sur la bicouche A (Chapitre IV). La faible qualité du substrat (défauts, d'impuretés,..) pourrait aussi expliquer le bruit supplémentaire dans les mesures VSM, comme celui observé dans les cycles mineur de la bicouche D. De plus, le ratio des zones de couplage faible et fort, d'environ 0.5/0.5 pour la bicouche A et C, est de 0.7/0.3 pour la bicouche D. Une explication possible est la présence d'une proportion des variants différente dans les films de SRO. Enfin, une ouverture de la partie linéaire est observée sur les cycles mineurs des bicouches D et C. Cette ouverture est probablement due à un piégeage de parois magnétiques, induit par la probable mauvaise qualité du substrat dans la bicouche D, et induite par la faible épaisseur de la bicouche C.

Des mesures de réflectivité de neutrons polarisés ont aussi été réalisées sur la bicouche C. Même si les résultats sont similaires à ceux sur la bicouche A, les fits des courbes de réflectivité sont plus difficiles à cause de la faible épaisseur de la bicouche C et donc du fait que l'interaction entre les neutrons et les aimantations est plus faible. L'analyse des mesures de PNR est alors beaucoup moins sensible.

#### 4) Champ magnétique appliqué hors du plan

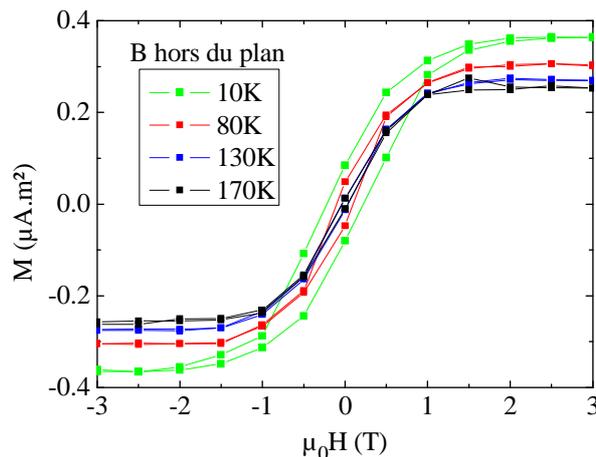


Figure H-6 : Cycles majeurs de la bicouche D à 10K, 80K, 130K et 170K, le champ magnétique étant appliqué hors du plan, c'est-à-dire dans la direction  $[001]_{c,STO}$ .

Jusqu'à présent nous avons étudié l'aimantation de la bicouche dans le plan, en considérant les projections des aimantations dans le plan. Nous nous sommes aussi intéressés à l'aimantation hors du plan en mesurant le cycle majeur de la bicouche D en-dessous et au-dessus de la

température critique du SRO (130K) en appliquant le champ magnétique dans la direction  $[001]_{c,STO}$ , c'est-à-dire hors du plan. A basse température, le cycle majeur est la somme du cycle linéaire du LSMO qui possède une aimantation planaire seulement et du cycle du SRO dont l'aimantation est partiellement hors du plan. Cette aimantation hors du plan du SRO est responsable de l'ouverture du cycle majeur. La composante hors du plan du SRO augmente à basse température, comme attendu. Une petite ouverture du cycle est présente à 170K, température à laquelle le SRO est paramagnétique. Une petite composante hors du plan du LSMO, 2% de la composante planaire, pourrait expliquer cette ouverture, ou bien la présence d'une impureté magnétique sur l'échantillon lors de la mesure. De plus, en considérant que le LSMO possède une aimantation uniquement planaire et que le champ magnétique appliqué ne permet pas d'aligner la composante planaire du SRO, la composante hors du plan de l'aimantation du SRO à 10K est estimé à  $1.42\mu_B/uc$ . La composante planaire étant de  $0.76\mu_B/uc$ , l'angle entre l'aimantation du SRO et la direction  $[001]_{c,STO}$  est de  $28^\circ$  à 10K, ce qui est en adéquation avec la littérature [7] et le fait que l'aimantation du SRO tende à sortir plus hors du plan à basse température.

### 5) Conclusion

L'étude en température des cycles mineurs de la bicouche a montré que le comportement du couplage et du champ coercitif du LSMO était similaire à celui d'un système F/AF. Cependant, une différence importante est que le paramètre de contrôle du couplage d'échange n'est plus le champ de refroidissement mais le champ de saturation du film de SRO. Enfin, le comportement magnétique de la bicouche et notamment les cycles mineurs ont été reproduits sur plusieurs échantillons déposés à deux ans d'intervalle. Cette reproductibilité est en accord l'hypothèse que les variants du SRO sont à l'origine des deux forces de couplages si la présence de variants dans le SRO est contrôlée par le substrat et le mode de croissance. En effet, les échantillons présentés dans le début de ce chapitre ont été déposés de façon identique dans un mode de croissance de type « couche par couche » sur des substrats de STO(001) possédant un désalignement de  $0.1^\circ$ . Le SRO de ces bicouches possède donc normalement des variants X et X, qui induisent les deux forces de couplages.

### Références

- [1] X. Ke, M. S. Rzchowski, L. J. Belenky, and C. B. Eom, "Positive exchange bias in ferromagnetic  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/SrRuO_3$  bilayers," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 26, pp. 5458–5460, 2004.
- [2] P. J. van der Zaag, Y. Ijiri, J. A. Borchers, L. F. Feiner, R. M. Wolf, J. M. Gaines, R. W. Erwin, and M. A. Verheijen, "Difference between blocking and neel temperatures in the exchange biased  $Fe_3O_4/CoO$  system," *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 6102–6105, Jun 2000.
- [3] A. Baruth and S. Adenwalla, "Enhanced blocking temperature and isothermal control of hysteresis loop shifts in  $Co/NiO/[Co/Pt]$  heterostructures with orthogonal easy axes," *Physical Review B*, vol. 78, p. 174407, Nov 2008.
- [4] S. Soeya, S. Nakamura, T. Imagawa, and S. Narishige, "Rotational hysteresis loss study on exchange coupled  $Ni_{81}Fe_{19}/NiO$  films," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 11, pp. 5838–5842, 1995.
- [5] J. Noguès and I. K. Schuller, "Exchange bias," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203 – 232, 1999.
- [6] C. Leighton, H. Suhl, M. J. Pechan, R. Compton, J. Nogués, and I. K. Schuller, "Coercivity enhancement above the Neel temperature of an antiferromagnet/ferromagnet bilayer," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 3, pp. 1483–1488, 2002.
- [7] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, J. W. Reiner, L. Mieville, T. H. Geballe, M. R. Beasley, and A. Kapitulnik, "Transport and magnetization in the badly metallic itinerant ferromagnet  $SrRuO_3$ ," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 8, no. 48, p. 10111, 1996.

## Annexe I : Jonction tunnel dont la couche de référence est une bicouche LSMO/SRO

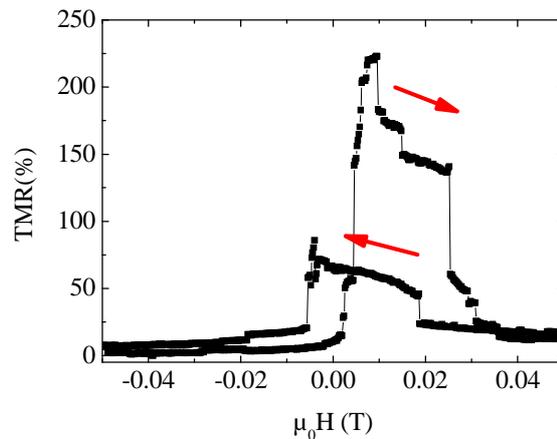


Figure I-1 : TMR en fonction du champ magnétique mesurée à 5K sur une jonction  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  SRO(20nm)/LSMO(10nm)/STO(3nm)/LSMO(30nm)//STO(001) (PLD1029). La jonction a été refroidie sous un champ planaire de 1T. Les flèches indiquent le sens de balayage en champ.

Nous avons déposé une jonction possédant une couche de référence de type LSMO/SRO. L'empilement de la jonction est le suivant : SRO (20nm) / LSMO (10nm) / STO (3nm) / LSMO (30nm) // STO. Le couplage antiferromagnétique entre le LSMO et le SRO est utilisé pour augmenter le champ coercitif du LSMO et pour décaler son cycle d'hystérésis en champ. La TMR mesurée en fonction du champ magnétique est présentée en Figure I-1. A partir des champs positifs, le couplage antiferromagnétique induit un renversement de la couche dure avant le renversement de la couche libre. Au retour, la couche libre se retourne avant la couche dure. A l'aller du cycle l'état antiparallèle semble stable mais la TMR est faible. Le retournement de la couche dure n'est probablement pas complet. Au retour du cycle, la TMR est bien plus élevée mais l'état antiparallèle n'est pas très stable. La couche dure se retournement probablement alors assez vite en domaines, ce qui pourrait expliquer les sauts de TMR observés. Ainsi, la stabilisation de l'état antiparallèle de ce type de couche n'est donc pas meilleure que dans le cas des bicouches LMSRO/LSMO. La diminution de l'épaisseur de LSMO entre le SRO et le STO pourrait être une solution afin d'augmenter l'effet du couplage antiferromagnétique.

## Annexe J : Etude de jonctions de type LSMRO / STO / LSMO

Nous avons au départ déposé des jonctions LSMRO/STO/LSMO. Le film de LSMRO était donc directement en contact avec la barrière de STO. Nous appellerons par la suite ce type de jonction, jonction sans interface de LSMO. Les propriétés de la barrière étaient alors fortement dégradées par rapport à une jonction avec interface de LSMO, c'est-à-dire celles présentées dans la partie précédente. Des mesures de transport et de PNR ont été réalisées.

### 1) Caractérisation magnétométrique

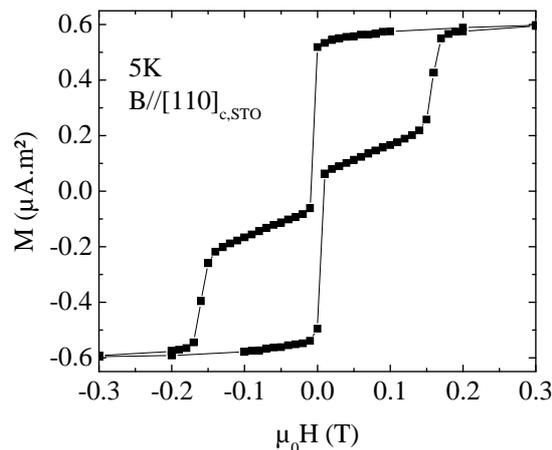


Figure J-1 : Cycle d'aimantation de la jonction mesuré par SQUID à 5K. Les champs coercitifs des deux couches sont clairement distincts : 10mT pour la couche libre de LSMO, 160mT pour la couche de référence de LSMO.

### 2) Magnéto-transport

Des mesures de TMR en fonction de la température et de la tension ont été réalisées et sont comparées, dans la Figure J-2, aux mesures réalisées sur des jonctions possédant une interface de LSMO entre le LSMRO et le STO, c'est-à-dire les jonctions LSMRO/LSMO/STO/LSMO qui ont été présentées dans le Chapitre V.

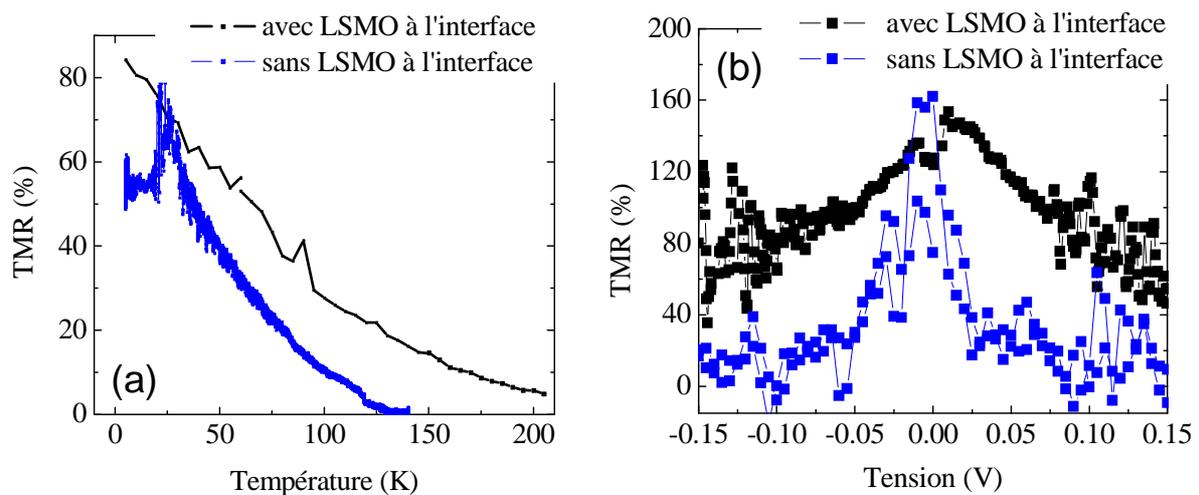


Figure J-2 : TMR en fonction de la température (a) et de la tension appliquée (b) pour une jonction avec interface de LSMO : LSMRO/LSMO/STO/LSMO (en noir) et pour une jonction sans interface de LSMO : LSMRO/STO/LSMO (en bleu).

La TMR dans les jonctions sans interface de LSMO décroît beaucoup rapidement lorsque la température et la tension augmentent, que les jonctions avec interface de LSMO. Les hauteurs de la barrière de STO estimées à l'aide du fit de Brinkman réalisés sur les caractéristiques IV à température ambiante sont autour de 0.1eV. Cette dégradation des propriétés de la jonction sans interface de LSMO est très probablement due au fait que le LSMRO soit directement en contact avec la barrière de STO. En effet, les films de LSMRO possèdent intrinsèquement une aimantation et une température de Curie plus faible que celles des films de LSMO, ce qui peut expliquer que la TMR disparaisse rapidement en température. La rapide décroissance de la TMR en tension et la faible hauteur de barrière sont très probablement dues au désordre supplémentaire créé à l'interface LSMRO/STO par les impuretés de Ru ou par la possible diffusion du Ru dans la barrière de STO. Les valeurs de la TMR et le bruit à basse température ne sont pas fortement modifiés par l'amélioration de la qualité de l'interface, ce qui est étonnant. L'état antiparallèle dans les jonctions sans interface de LSMO est mieux défini que dans le cas des jonctions avec interface de LSMO (Figure J-3 (a)), ce qui pourrait expliquer que la TMR soit aussi élevée bien que les propriétés de l'interface soient dégradées. Le bruit reste assez important. De plus, les mesures sont aussi beaucoup moins reproductibles que dans le cas des jonctions avec interface de LSMO. Le comportement de la résistance de la jonction sans interface de LSMO en température est de type isolant (Figure J-3 (b)) et peut être expliqué par le fait que les propriétés de la couche morte de LSMO à l'interface ne s'améliorent pas à basse température. En outre, nous avons remarqué que lorsque la résistance d'une jonction ne présentait pas de transition métal-isolant en température alors les propriétés de la jonction à basse température n'étaient pas très bonnes : TMR réduite et baisse de la TMR rapide avec la tension.

Donc en conclusion, garder une interface propre de LSMO en contact avec le STO de la barrière semble primordial pour les propriétés de la jonction tunnel.

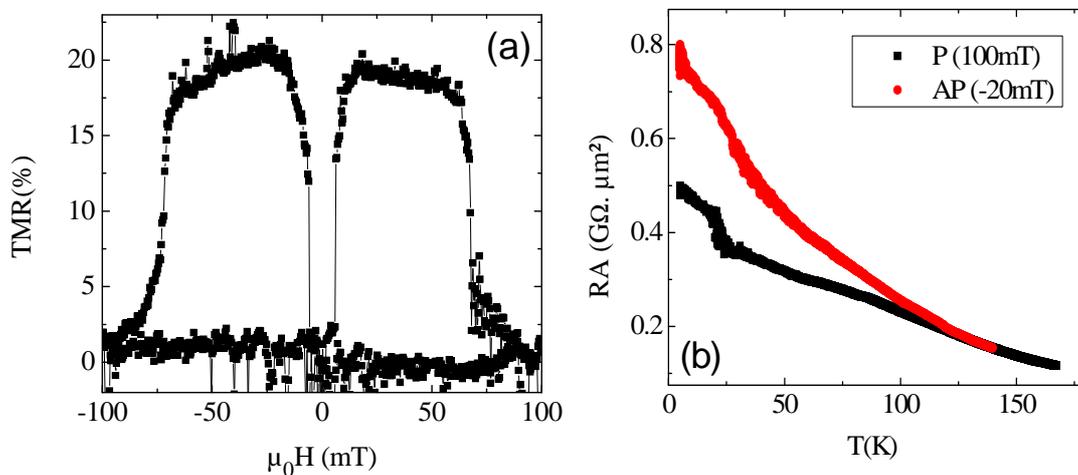


Figure J-3 : (a) TMR à 5K d'une jonction LSMRO/STO/LSMO. (b) Produit résistance x aire (RA) en fonction de la température sur une jonction LSMRO/STO/LSMO dans l'état parallèle (P) et dans l'état antiparallèle (AP).

### 3) Réflectivité de neutrons polarisés

Nous avons réalisé des mesures de réflectivité de neutrons sur une jonction LSMRO/STO/LSMO déposée sur STO(001) afin de sonder l'aimantation des couches de la jonction en fonction de la profondeur (Figure J-4). Ces mesures ont été réalisées à 5K après saturation de la couche de LSMO à 0.5T. Le modèle utilisé pour simuler la réflectivité de neutron est donné dans le Tableau J-1. L'aimantation du LSMO obtenue est de  $3.7\mu_B$ , qui est

sa valeur nominale. Le moment par maille atomique du film de LSMRO est réduit à  $2.5\mu_B$  mais correspond à la valeur estimée par les mesures magnétométriques (Chapitre III). Nous avons aussi essayé de simuler les données en ajoutant aux interfaces des films de LSMO et LSMRO possédant une aimantation réduite. Les simulations obtenues sont peu différentes de celle présentée dans la Figure J-4, de la même façon que pour les simulations présentées sur les couches minces dans le chapitre III. Il est donc difficile de déterminer si une couche morte magnétique est présente aux interfaces de la barrière de STO.

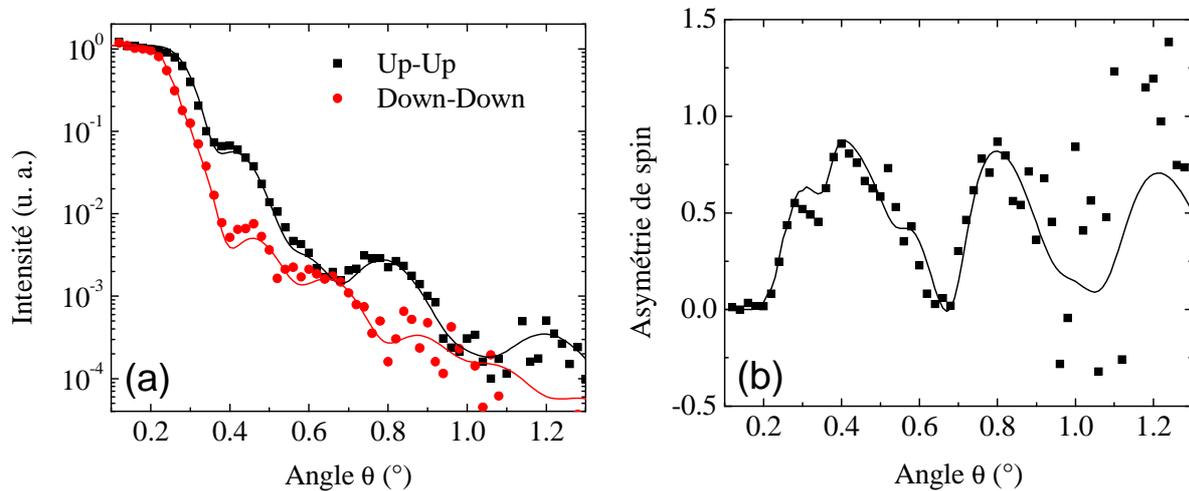


Figure J-4 : (a) Réflectivité de neutrons polarisés (points) mesurée sur une jonction LSMRO/STO/LSMO déposée par ablation laser sur un substrat de STO(001) (PLD 751). Ces mesures sont réalisées à 7K après saturation de la couche à 0.5T. Les lignes sont les simulations réalisées en utilisant les paramètres du Tableau J-1. (b) Asymétrie de spin pour les mesures (points) et la simulation (ligne).

Matériau	Epaisseur (nm)	Densité ( $\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ )	b (fm)	$M_z$ ( $\mu_B/\text{m.a.}$ )	Rugosité (nm)
SrTiO <sub>3</sub>	Substrat	1.68	21	0	0
LaSrMnO <sub>3</sub>	23.5	1.72	21.5	3.7	1.2
SrTiO <sub>3</sub>	4	1.68	21	0	1.9
LaSrMnRuO <sub>3</sub>	24	1.7	22.3	2.5	1

Tableau J-1 : Empilement des films de la jonction utilisé lors de la simulation présentée en Figure J-4 et leurs paramètres.

## Annexe K : Importance de la microfabrication des jonctions tunnel

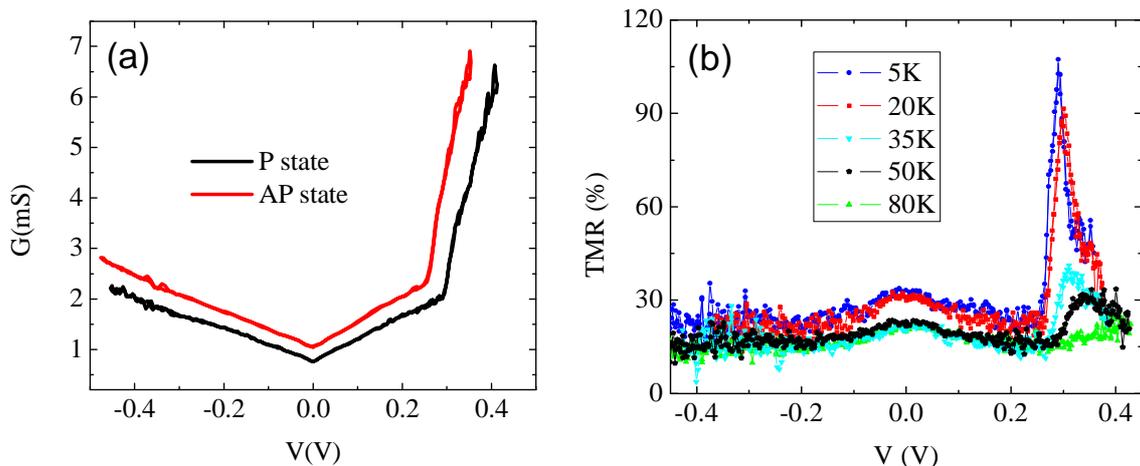


Figure K-1 : Mesures réalisées sur une jonction

LSMRO(28nm)/LSMO(2nm)/STO(3nm)/LSMO(30nm)//STO(001) (PLD918). (a) Conductance en fonction de la tension dans l'état parallèle et antiparallèle de la jonction à 5K. (b) TMR en fonction de la tension et à différentes températures.

Au début de l'étude des jonctions, les étapes de la microfabrication étaient différentes de celles présentées dans le Chapitre II. En effet la barrière de STO était gravée en même temps que l'électrode supérieure. Des fuites sur le bord de la barrière peuvent alors se produire à cause d'un re-dépôt induit lors de la gravure ou à cause de la présence de lacunes d'oxygène. Des effets indésirables apparaissent alors lors des mesures de transport. Un exemple est présenté en Figure K-1. Une augmentation abrupte de la conductance apparaît à 0.3V et induit un pic de TMR artificiel. Nous avons attribué cette augmentation de conductance à une fuite à travers les bords de la barrière. L'amélioration de la microfabrication a aussi permis d'éviter ce type d'artéfacts et aussi d'améliorer la reproductibilité des mesures.