

École Doctorale de Physique et Chimie-Physique (ED 182)

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR 7504)

THÈSE présentée par :

Florian GELLÉ

soutenue le : **27 novembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/S spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

**Hétérostructures épitaxiées avec
des propriétés dépendantes de
spin et de charges pour des
applications en spintronique**

THÈSE dirigée par :

M. Silviu COLIS

Professeur, ECPM - Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. Alain PAUTRAT

Chargé de recherche, CRISMAT, Caen

M. Coriolan Viorel TIUSAN

Professeur, Technical University Cluj-Napoca (Roumanie)

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme Nathalie VIART

Professeur, ECPM - Université de Strasbourg

*À Ludivine,
À mes Parents*

Remerciements

Un tel travail ne peut se faire seul, c'est pourquoi je tiens à remercier toutes les personnes qui ont pu y contribuer de près ou de loin.

Au sein de l'IPCMS, je vais commencer par remercier mon directeur de thèse, Silviu COLIS et son ancien directeur de thèse Aziz DINIA pour nos échanges, nos discussions, leur aide et leur implication dans ce projet.

Je tiens à remercier également mes stagiaires Roxana CHIRITA, ma toute première stagiaire, j'ai envie de dire la meilleure de la série, d'une grande autonomie, intelligence et persévérance, Laura TEODORESCU, moins motivée mais tu as su t'améliorer pour arriver en thèse, Mostafa MARZOUK, le plus agité de tous, il aura marqué l'esprit de tout le personnel de l'institut par sa motivation, et enfin Muhammad AMER, le plus réservé et timide, mais aussi celui ayant le plus envie d'apprendre.

Je remercie aussi l'autre branche de l'équipe Couches minces, Nathalie VIART, François ROULLAND, Christophe LEFEVRE et le petit dernier Daniele PREZIOSI. Vous avez été d'une grande aide pour moi par le biais de nos nombreux échanges pendant mon doctorat ainsi que pendant mes stages de master avec Christophe et Nathalie. C'est grâce à ces stages que j'ai eu l'envie de continuer sur un doctorat au sein de l'équipe.

Je remercie mes collègues de bureau présents et passés : Kübra YASAROGLU-UNAL (fini les potins... les commandes sur Amazon... les pauses café... et les mots fléchés), Pier BERLING, Suvidyakumar HOMKAR, Elodie MARTIN, Mathias DOLCI et Mathilde MÉNARD.

Je remercie aussi les autres « jeunes » que j'ai pu côtoyer ces dernières années, maintenant docteurs, doctorants, ou autres : Francis PERTON, Alexandre ADAM, Fred PAYET, Quentin EVRARD, Kévin SARTORI, Paula DUENAS-RAMIREZ (et sa chatte Lima), Nesrine BENEMARA, Wissal BELAYACHI, les petits nouveaux Guillaume KRIGER, Laurianne WENDLING... (la liste est longue), mais aussi Wenjia HE. Sans oublier l'unique et très critique Geoffrey COTIN (merci pour tes massages) !

Un grand merci à Gilles VERSINI et Sophie BARRE pour leur aide et nos discussions au sein de la PLD. Nos échanges me manquent déjà...

Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont permis de découvrir et d'utiliser de nouveaux outils pour l'étude de mes systèmes : Cédric LEUVREY pour ses analyses en MEB (je t'ai beaucoup charrié sur la qualité de tes mesures... mais au fond je sais que tu as aimé ça), Guillaume ROGEZ pour ces nombreuses réparations au SQUID (et désolé d'avoir toujours dit non pour le rugby), Marc LENERTZ pour tout ce qui touche aux DRX, Didier BURGER pour les analyses ATG-DSC, Corinne BOUILLET pour le MET et nos longues journées à polir et tenter d'observer quelque chose d'intéressant au microscope (mais en vain souvent...), Dris IHIAWAKRIM pour les réparations de la scie à fil, Guy SCHMERBER pour les mesures d'effet Hall, pour ton aide au Rigaku et nos nombreuses discussions sur tout et rien (bonne retraite Guy !), Mircea RASTEI pour les études AFM (et pour ton stock de pointes), Damien MERTZ pour l'acide fluorhydrique, Céline KIEFER notre Alsacienne pur souche, Emmanuel STERNITZKY, Jacques FAERBER pour son aide avec les jauges de R₂D₂ (et son cours de grande qualité sur le vide), Matthieu BAILLEUL et José SOLANO pour les mesures de résonance ferromagnétique, Martin BOWEN et Kostantine KATCHO pour les mesures de transport.

Je tiens spécialement à remercier Filip SCHLEICHER pour tout son travail de lithographie et de mesures de transport sur mes échantillons à l'Institut Jean Lamour de Nancy réalisé en plus de son projet post-doctorat.

Je remercie également un certain nombre de personnes qui m'ont fait découvrir d'autres techniques pour des travaux non présentés dans ce travail : Manuel ACOSTA pour l'élaboration d'échantillons à base de Co et NiFe en pulvérisation cathodique, Jacek ARABSKI et David HALLEY pour l'élaboration de systèmes Fe/MgO/Fe dopés au vanadium par épitaxie à jet moléculaire.

Je tiens à remercier également Sylvie MAINGÉ, notre gestionnaire, toujours disponible, toujours à l'écoute, toujours prévoyante et toujours efficace. Bonne retraite Sylvie ! Je remercie également Xavier LEDOUX pour ses nombreuses interventions sur mon ordinateur entre deux cafés, il répondait toujours présent, sans oublier aussi notre cher José-Francis RADMACHER pour les nombreuses fois où je l'ai embêté, mais pour d'autres raisons.

Pour les aspects mécanique et électronique, je remercie également Halit SUMAR et Christophe KIEBER qui m'ont permis d'avancer efficacement dans la préparation des échantillons pour le MET. Je remercie aussi Nicolas MOLLARD du CEA de Grenoble pour avoir pris le temps pendant deux jours de me former au polissage de couches minces.

Au sein de l'ICube, je tiens à remercier Thomas FIX et Alessandro QUATTROPANI pour leurs premiers travaux sur le BFCO et pour m'avoir dépanné de quelques substrats de temps à temps.

Je remercie également le personnel de l'École Doctorale de Physique et Chimie-Physique (ED 182) pour leur aide administrative, leur disponibilité et leur rapidité, tout particulièrement Leila ERMIS et Olalla PASTOR DEL VALLE.

Je remercie les techniciens, les autres doctorants et les enseignants chercheurs/professeurs avec lesquels j'ai travaillé au sein de l'Université de Strasbourg dans le cadre de missions d'enseignements pendant ces trois dernières années, j'en garde un très bon souvenir, merci Nicole CACCAVELLI, Thomas WEISSEBERGER, Aurélie HUSSER, Laurie PEVERINI, Aline MAISSE-FRANÇOIS, Christophe JEANDON mais aussi Raphael LAMARE, Elie ABOU NAKAB et Joakim HEISER.

Pour terminer, je tiens à remercier mes examinateurs, Alain PAUTRAT et Coriolan Viorel TIUSAN, Nathalie et Silviu qui ont décidé de m'attribuer le titre de Docteur de l'Université de Strasbourg.

Sommaire

Introduction	1
I. Concepts et état de l'art	5
I.1. L'électronique de spin	7
I.2. Jonction tunnel magnétique	8
I.2.1. Description et principe d'une jonction.....	8
I.2.2. Modélisation théorique d'une jonction.....	10
I.2.3. Importance de la structure cristalline dans une MTJ.....	11
I.2.4. Utilisation des MTJ dans les MRAM.....	12
I.2.5. Mémoires longitudinales vs. mémoires perpendiculaires.....	14
I.3. L'anisotropie magnétique	15
I.3.1. Les différents types d'anisotropie.....	15
I.3.1.1. Anisotropie magnétocristalline.....	15
I.3.1.2. Anisotropie de forme.....	15
I.3.1.3. Anisotropie de surface.....	15
I.3.1.4. Anisotropie d'échange.....	16
I.3.1.5. Anisotropie de contrainte.....	16
I.3.2. Les axes de facile et difficile aimantation dans des couches minces.....	16
I.3.3. Des matériaux PMA pour des mémoires magnétiques ?.....	18
I.4. Quelles sont les nouvelles alternatives pour l'écriture et la lecture de l'information ?	18
I.4.1. Génération et accumulation de courant de spin.....	18
I.4.2. L'effet Hall dépendant de spin.....	20
I.4.2.1. Principe des différents types d'effets Hall.....	20
I.4.2.2. Éléments à fort couplage spin-orbite.....	22
I.4.2.3. Application de l'effet Hall de spin pour des dispositifs.....	22
I.5. Les oxydes fonctionnels	23
I.5.1. Les pérovskites.....	25
I.5.1.1. La structure cristalline des pérovskites.....	25
I.5.1.2. Les pérovskites en spintronique.....	28
I.5.2. Le $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO).....	29
I.5.2.1. Description de la structure du LSMO.....	29
a. Structure cristalline et électronique.....	29
b. Structure cristalline du LSMO en couche mince.....	32
I.5.2.2. Propriétés magnétiques.....	33
a. LSMO massif.....	33
b. LSMO en couche mince.....	34
c. Modulation de l'anisotropie magnétique du LSMO en couche mince.....	36
I.5.2.3. Propriétés électriques.....	37
I.5.2.4. Le LSMO dans des jonctions tunnels.....	38
a. Évolution du transport et du magnétique en fonction de la température de MTJ.....	39
b. Les jonctions tunnels magnétiques.....	40

1.5.3. Système envisagé.....	42
1.5.3.1. Préparation et optimisation des couches minces de LSMO	43
1.5.3.2. Elaboration d'hétérostructures, réalisation et étude des jonctions tunnel	43
1.5.3.3. Optimisation des conditions nécessaires à l'obtention d'une anisotropie magnétique perpendiculaire du LSMO en couche mince.....	43
1.5.3.4. Options envisageables pour le renversement des moments magnétiques de l'électrode ferromagnétique douce de LSMO.....	44
Conclusions	45
II. Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisations	47
II.1. Techniques d'élaboration	49
II.1.1. Synthèse de la cible par la méthode céramique	49
II.1.2. Croissance des couches minces par ablation laser pulsé	50
II.1.2.1. Mécanismes d'une croissance de couche mince	50
II.1.2.2. Choix du substrat	52
II.1.2.3. Choix de la technique de dépôt	54
II.1.2.4. Principe de la PLD.....	55
II.1.2.5. Suivi RHEED.....	57
II.2. Méthodes de caractérisations	59
II.2.1. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	59
II.2.1.1. Réflectométrie X	59
II.2.1.2. Diffraction symétrique en mode θ - 2θ	60
II.2.1.3. Rocking-curve	61
II.2.1.4. ϕ -scan	61
II.2.1.5. Cartographie du réseau réciproque	61
II.2.2. Caractérisations microscopiques	62
II.2.2.1. Microscopie électronique à balayage	62
a. Principe.....	62
b. Analyse dispersive en énergie couplée au MEB.....	63
II.2.2.2. Microscopie électronique en transmission	63
a. Principe.....	63
b. Préparation des échantillons	64
II.2.2.3. Microscopie à force atomique.....	65
II.2.3. Caractérisations magnétiques	66
II.2.3.1. Magnétomètre SQUID-VSM et VSM	66
II.2.3.2. Magnétomètre à gradient de champ alternatif.....	67
II.2.3.3. Résonance ferromagnétique.....	68
II.2.4. Caractérisations électriques	69
II.2.4.1. Effet Hall.....	69
II.2.4.2. Mesures électriques dérivés de l'AFM.....	70
a. Le AM-KPFM	71
b. Le PFM	71
c. Le C-AFM	71
II.2.5. Mesures de transport	71
II.2.5.1. Préparation des jonctions par lithographie	71
a. Étape 1 : définition des piliers	72
b. Étape 2 : définition de l'électrode inférieure	73
c. Étape 3 : définition de la couche passive (couche isolante)	74
d. Étape 4 : définition des contacts supérieurs.....	74
II.2.5.2. Mesures de transport dépendant de spin.....	75
Conclusions	76

III. Préparation et optimisation du $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	77
III.1. Point de départ du projet	79
III.2. Préparation de la cible	80
III.3. Préparation des substrats	82
III.3.1. Le substrat	82
III.3.2. Motivation d'une préparation	83
III.3.3. Quel type de traitement ?	83
III.3.4. Les différents traitements réalisés	84
III.3.5. Stabilité des surfaces	88
III.3.6. Le KPFM, un outil inédit pour détecter le type de terminaison	89
III.3.7. Évaluation de la qualité des substrats obtenus	90
III.4. Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du LSMO	90
III.4.1. Suivi des croissances par RHEED	91
III.4.2. Influence sur la structure cristalline et la morphologie de la surface.....	92
III.4.3. Vérification de la composition des couches minces	98
III.4.4. Influence sur les propriétés magnétiques.....	99
III.4.4.1. Étude du caractère ferromagnétique du LSMO en couche mince.....	99
III.4.4.2. Étude de l'anisotropie magnétique du LSMO.....	101
III.4.4.3. Étude de la résonance ferromagnétique du LSMO en couche mince.....	105
III.4.5. Influence sur les propriétés électriques	107
Conclusions	108
IV. Étude des jonctions tout oxyde LSMO/STO/LSMO sur STO(001)	109
IV.1. Quel type de système ?	111
IV.1.1. Une jonction tout oxyde : les enjeux et possibilités.....	111
IV.1.2. Stratégie envisagée pour tendre vers un système optimal	111
IV.2. Croissance des couches minces	113
IV.2.1. Conditions d'élaboration.....	113
IV.2.2. Suivi des dépôts et contrôle des interfaces.....	114
IV.3. Étude de la morphologie des surfaces	115
IV.4. Caractérisations structurales et morphologie des interfaces	116
IV.4.1. Diffractions de rayons X	116
IV.4.2. Microscopie électronique en transmission.....	120
IV.5. Propriétés magnétiques	122
IV.6. Mesures de transport	126
Conclusions	129
V. À la recherche de l'anisotropie magnétique perpendiculaire du LSMO	131
V.1. Choix du substrat	133
V.2. Conditions de croissance du LSMO sur LAO(001)	135
V.3. Suivi de la croissance et morphologie des couches minces	135
V.4. Évolutions de la structure cristalline du LSMO en fonction de la pression et de l'épaisseur	137

V.5. Effets observables sur les propriétés magnétiques	139
V.5.1. Influence de la pression et de l'épaisseur des couches minces sur la température de Curie	139
V.5.2. Influence de la pression et de l'épaisseur des couches minces sur l'anisotropie magnétique	140
V.5.3. L'anisotropie magnétique perpendiculaire	142
V.5.4. Résonance ferromagnétique du LSMO avec une anisotropie magnétique perpendiculaire.....	143
V.6. Effets observables sur les propriétés électriques	144
Conclusions	144
VI. Options envisagées pour le renversement des moments magnétiques du LSMO	147
VI.1. L'injection de spin à partir d'un métal à fort couplage spin-orbite.....	149
VI.1.1. Le cas du platine et de l'iridium	149
VI.1.2. Le choix d'un oxyde contenant du ruthénium : le SrRuO ₃	152
VI.1.2.1. <i>Croissance et morphologie</i>	152
a. Croissance sur STO(001)	152
b. Croissance sur LAO(001)	153
VI.1.2.2. <i>Structure cristalline</i>	153
VI.1.2.3. <i>Propriétés électriques</i>	155
VI.1.2.4. <i>Propriétés magnétiques</i>	155
VI.2. L'utilisation d'un oxyde multiferroïque : le Bi₂FeCrO₆	156
VI.2.1. Conditions de croissance	156
VI.2.2. Structure cristallographique	157
VI.2.3. Étude morphologique	158
VI.2.4. Propriétés magnétiques	160
VI.2.5. Propriétés électriques	160
VI.2.5.1. <i>Cycle I(V) par C-AFM</i>	161
VI.2.5.2. <i>Microscopie à force piézoélectrique</i>	161
a. Recherche de la fréquence de résonance du BFCO	162
b. Étude des cycles ferroélectriques	162
c. Écriture et lecture des domaines ferroélectriques	164
Conclusions	166
Conclusions et Perspectives	169
Conclusion générale.....	171
Perspectives	172
Références bibliographiques.....	175

Introduction

Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Albert Fert et Peter Grünberg en 1988 et récompensée par un Prix Nobel de Physique en 2007, l'électronique de spin, aussi appelé spintronique, connaît un intérêt croissant constant au sein de la communauté internationale scientifique. Un des aspects de cette électronique de spin concerne le transport polarisé en spin qui s'avère être particulièrement intéressant notamment du fait des applications potentielles dans le domaine des capteurs ou du transfert, traitement et stockage des données. La brique élémentaire dans cette spintronique « classique » est constituée par des jonctions tunnel magnétiques (MTJ), le plus souvent du type métal/oxyde/métal où le métal est ferromagnétique (FM). Dans ces systèmes le couplage spin-orbite (SOC) existant dans les électrodes FM était considéré comme un des facteurs limitant le taux de magnétorésistance (MR). Néanmoins, des développements récents tiennent compte précisément de ce couplage pour obtenir de nouvelles fonctionnalités pour les dispositifs spintroniques ou même augmenter le taux de MR (meilleure stabilité). Par exemple, en 2009, le rôle du SOC a été envisagé pour renverser l'aimantation dans le semi-conducteur ferromagnétique (Ga,Mn)As. [1] Comme dans les métaux $3d$, habituellement utilisés en tant qu'électrode dans les MTJ, le SOC est relativement petit. Ces matériaux ferromagnétiques peuvent alors être associés à des métaux lourds non-magnétiques mais présentant un SOC important. De cette manière il a été possible de renverser l'aimantation d'un plot de Co déposé sur une électrode de Pt traversée par de pulses de courant. [2] Plus récemment encore, il a été montré que le matériau ferromagnétique ne doit pas être nécessairement un conducteur métallique mais peut également être isolant. Par exemple, dans le système ferrimagnétique $Y_3Fe_5O_{12}$, même si aucun courant de conduction dépendant de spin n'est possible en raison de son caractère isolant, un courant de spin sous la forme d'une onde de spin peut se propager. [3] Toutes ces études exploitent l'effet Hall dépendant de spin (SHE) direct pour lequel un courant de charge composé d'autant de spin up que de spin down est injecté dans un matériau présentant un grand SOC. Due à une diffusion de spin asymétrique reliée au SOC, les spins up et down sont déviés dans des directions opposées et le courant de charge est converti en un courant de spin. Le moment angulaire peut être transféré à une couche magnétique adjacente ce qui conduit à un transfert de spin torque (STT). Ce couple va influencer la dynamique de l'aimantation de la couche magnétique, par exemple en renforçant la précession de l'aimantation ce qui conduit à la génération d'une onde de spin ou au renversement de l'aimantation.

Dans cette thèse on se propose de réaliser un système de type jonction tunnel et de contrôler l'aimantation d'une des électrodes magnétiques par spin torque en exploitant des courants de spin générés à l'aide du SOC. Afin de manipuler son aimantation de manière efficace, la couche ferromagnétique doit remplir deux critères importants. D'une part elle doit présenter une polarisation de spin élevée, ce qui est également nécessaire pour obtenir des taux de MR importants, et d'autre part elle doit être magnétiquement douce avec un coefficient d'amortissement petit. Un des matériaux répondant à ces critères est le $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ (LSMO), un oxyde demi-métallique magnétiquement doux dont la température de Curie est supérieure à l'ambiante (370 K) et qui peut être facilement déposé par ablation laser pulsé (PLD). La nouvelle PLD acquise par l'IPCMS en 2016 permet de suivre la croissance de ces couches en temps réel par le biais d'un système RHEED *in situ*. On peut donc déposer des jonctions tunnel tout oxyde de type LSMO|SrTiO₃|LSMO avec un contrôle à l'échelle atomique des interfaces magnétiques/non-magnétiques avec des propriétés proches de celles recherchées pour nos études (polarisation électronique importante, anisotropie magnétique modulable, champ coercitif contrôlable...). Par ailleurs, le LSMO est stable chimiquement vis-à-vis de la barrière de SrTiO₃ ce qui est un atout pour obtenir des interfaces abruptes, sans aucune interdiffusion. Un autre avantage du LSMO est que par la contrainte imposée par le substrat on peut envisager également d'obtenir des couches à anisotropie perpendiculaire.

Ce mémoire de thèse est découpé en six chapitres :

- Le **chapitre I** introduit les différents concepts physiques et fait un bilan de l'état de l'art sur l'électronique de spin, les jonctions tunnel magnétiques, les oxydes fonctionnels et plus

particulièrement, notre matériau d'intérêt : le $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$. Ce chapitre se termine par une présentation des différentes étapes clés du projet.

- Le **chapitre II** détaille dans un premier temps les différentes techniques d'élaboration, aussi bien pour l'élaboration d'un matériau massif qu'en couche mince, et dans un second temps, les différentes techniques de caractérisation structurales, morphologiques, magnétiques, électriques et de transport dépendant de spin.
- Le **chapitre III** est consacré à l'étape préliminaire pour l'étude de jonctions tunnels : la préparation, l'optimisation et l'analyse des propriétés physiques de couches minces de LSMO.
- Après la phase d'optimisation, le **chapitre IV** est consacré à l'élaboration et à l'étude des propriétés physiques des différentes hétérostructures proposées, dont une partie est axée sur l'étude de l'effet des interfaces, qui ont permis la réalisation de jonctions tunnel magnétiques.
- Pour augmenter la densité de stockage des jonctions, une anisotropie magnétique perpendiculaire du LSMO est souhaitable. Le **chapitre V** résume cette phase d'optimisation des paramètres et conditions de dépôt pour tendre vers cette configuration.
- Le **chapitre VI** fait un inventaire des trois options envisagées et à notre portée pour le renversement des moments magnétiques dans l'électrode ferromagnétique douce des jonctions tunnel magnétiques.

Une **conclusion générale** de l'ensemble du travail réalisé est présentée et des **perspectives** de suites à donner sont proposées comme point final à cette thèse.

I. Concepts et état de l'art

Les travaux présentés dans cette thèse traitent de la réalisation et de l'étude de jonctions tunnels magnétiques tout oxyde à base de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Pour illustrer les motivations qui nous ont amené à ce projet de recherche et pour faciliter la compréhension de nos résultats, différents concepts physiques et un état de l'art sont introduits dans ce chapitre. Dans un premier temps on abordera l'électronique de spin et ce qui en découle, dont les jonctions tunnel magnétiques. Dans un second temps on s'attardera sur l'état de l'art concernant les matériaux et les systèmes de type jonction tunnel tout oxyde avant de présenter les motivations et les systèmes envisagés.

1.1. L'électronique de spin

Les électrons sont connus pour avoir une charge et un spin, et jusqu'à la fin des années 1990 ils étaient considérés séparément dans des applications relevant soit du transport de charge soit du magnétisme des matériaux. Dans l'électronique classique, seule la charge est exploitée pour coder les données binaires. Les charges sont déplacées par des champs électriques pour transmettre l'information et sont stockées (ou pas) dans un condensateur, qui selon son état (chargé / déchargé) peut coder l'information sous forme de « 0 » ou « 1 » logique. Dans l'électronique de spin (aussi appelé spintronique) la charge et le spin qui établissent un lien direct avec les propriétés magnétiques sont utilisés ensemble pour apporter un degré de liberté supplémentaire par rapport à l'électronique traditionnelle toujours utilisée.

Le domaine de la spintronique a émergé dans les années 1988-1989 avec la découverte d'un effet magnétorésistif dans une structure de type vanne de spin. Il s'agit d'un système composé d'un empilement de couches ferromagnétiques (Fe) séparées par des fines couches non-magnétiques (Cr). À l'aide d'un champ magnétique externe l'orientation relative des aimantations des couches magnétiques peut passer d'une configuration parallèle (ferromagnétique) à une configuration antiparallèle (antiferromagnétique). La résistance du système varie progressivement entre deux limites correspondant aux deux configurations magnétiques. Ce phénomène a pu être expliqué en considérant le spin de l'électron, et plus précisément la différence des populations de spins up et down présentes au niveau de Fermi et la diffusion dépendante de spin dans un matériau ferromagnétique. Cette variation de résistance a été baptisée magnétorésistance géante (GMR). [4], [5] Sa découverte attribuée à Albert Fert (GMR observée à 4,2 K) et Peter Grünberg (GMR observée à température ambiante) a été récompensée par le prix Nobel de Physique en 2007, ce phénomène permettant dorénavant un contrôle efficace du transport de charge par le biais de l'aimantation d'une couche mince. Des études ultérieures ont permis de montrer que ce phénomène est également observé si la couche non-magnétique séparant les électrodes ferromagnétiques est isolante. On parle alors de magnétorésistance tunnel (TMR) car le courant de spin qui traverse la couche isolante peut être assimilé à un courant tunnel. Le phénomène de TMR a déjà été prédit en 1975 par Jullière dans une jonction Fe|Ge|Co. Comme dans le cas de la GMR, le courant tunnel dépend de l'orientation relative des aimantations de deux couches magnétiques. Par rapport à la GMR, les systèmes présentant de la TMR sont généralement plus stables vis-à-vis de la température, plus sensibles (car les taux de TMR sont souvent bien plus importants que ceux de GMR) et consomment moins d'énergie (car les courants traversant la barrière sont en général très faibles).

Dans la décennie suivante, ces effets ont été très largement étudiés et développés pour la réalisation et la commercialisation de capteurs magnétiques angulaires ou pour des têtes de lecture dans des disques durs. La réalisation de têtes de lecture de tailles de plus en plus petites et de grande sensibilité (*i.e.* taux de MR important) a permis la lecture d'informations magnétiques enregistrées sur des domaines de plus en plus petits et donc participer à l'augmentation de la capacité de stockage des disques durs magnétiques. Cette évolution technologique va de pair avec la miniaturisation constante observée en électronique, les deux évolutions obéissant à la loi de Moore (Figure I-1). Au-delà des applications liées aux têtes de lecture qui lisent des informations stockées sur un support magnétique, de nouveaux concepts de mémoires ont

émérgé visant l'augmentation de la vitesse de lecture / écriture, une meilleure stabilité dans le temps, une faible consommation d'énergie, et l'absence de pièces mécaniques en mouvement (semblables aux mémoires flash actuelles). Ces mémoires sont de types magnétiques non-volatiles à accès aléatoire MRAM (pour *Magnetic Random Access Memory*) et sont constituées d'un réseau matriciel de jonctions tunnel, comme il sera présenté dans la suite de ce chapitre. Par rapport aux mémoires RAM classiques, ces mémoires sont non-volatiles, et donc ne nécessitent pas d'alimentation pour conserver l'information. Ce type de mémoire a été commercialisé pour la première fois par Everspin (anciennement Freescale et Motorola). Leur capacité reste limitée pour le moment, bien en dessous des mémoires flash actuelles, et ne concerne que des applications très spécifiques. Les premières générations de MRAM avaient une capacité de 4 Mbits pour une taille de 180 nm. Une seconde génération devrait voir le jour dont les principales caractéristiques seront présentées dans la suite de ce chapitre. Les enjeux sont toujours les mêmes : une réduction de la taille des jonctions corrélée avec une augmentation de la densité de stockage et *in fine* une réduction du coût de fabrication et d'utilisation et une augmentation de la vitesse de lecture/écriture. Il faut noter enfin que, fort du succès des mémoires MRAM, d'autres types de mémoires RAM ont été imaginées exploitant la polarisation dans un matériau ferroélectrique (FeRAM), le changement de phase cristallin / amorphe (PRAM) ou le changement de résistance de matériaux isolants (Re-RAM). [6], [7]

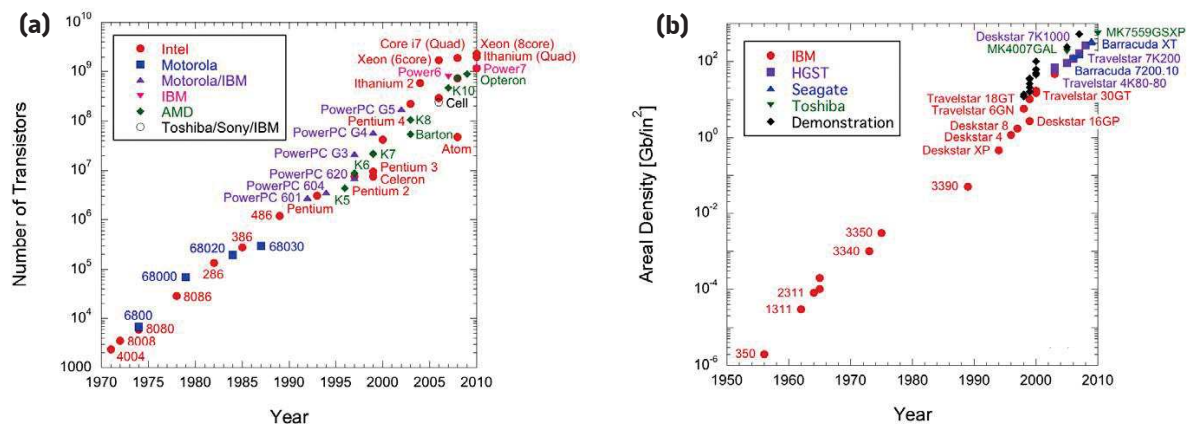


Figure 1-1 : (a) Évolution du nombre de transistors dans des processeurs produits par Intel, IBM, Motorola et AMD. (b) Évolution de la croissance de la densité de surface des disques durs commerciaux dans le temps. [8]

1.2. Jonction tunnel magnétique

1.2.1. Description et principe d'une jonction

La magnétorésistance tunnel (TMR) s'observe sur des jonctions tunnel magnétiques (abrégé en MTJ). Une jonction tunnel magnétique est constituée d'un assemblage de couches minces magnétiques et non magnétiques. Les matériaux composant ces couches peuvent être des métaux, des alliages ou des oxydes. Cet assemblage est constitué successivement d'une première électrode ferromagnétique, d'une barrière (en général un oxyde non-magnétique) et d'une deuxième électrode ferromagnétique. Les deux électrodes peuvent être de compositions identiques (jonctions symétriques) ou différentes en épaisseur ou en composition (jonctions asymétriques).

Ces jonctions tunnels reposent sur l'effet tunnel selon lequel un électron peut traverser une barrière isolante d'un système conducteur/isolant/conducteur (les couches conductrices doivent être ferromagnétiques dans le cas de la magnétorésistance tunnel). Pour comprendre les changements de résistance électrique des MTJ avec l'orientation des moments magnétiques des électrodes, quelques rappels sont nécessaires. À une tension nulle, les niveaux de Fermi des deux électrodes ferromagnétiques sont alignés de manière à conserver un courant total nul. Lorsqu'une tension est appliquée à la MTJ, les niveaux

de Fermi des électrodes se décalent l'un par rapport à l'autre créant à travers le système un courant net d'électrons. L'énergie des électrons est identique avant et après le passage de la barrière, seule l'amplitude de la fonction d'onde diminue de manière exponentielle et proportionnellement à l'épaisseur et la hauteur de la barrière.

Sous l'application d'un champ magnétique externe l'orientation des aimantations des électrodes ferromagnétiques sera modifiée. Ainsi une MTJ va pouvoir adopter deux configurations magnétiques différentes distinctes : un état parallèle (noté P) et un état antiparallèle (noté AP), comme représenté en Figure I-2 (a). Chaque électrode ferromagnétique sera caractérisée par un champ coercitif (noté H_C) correspondant à une valeur minimale du champ magnétique à appliquer pour retourner l'aimantation dans le sens opposé à sa direction initiale. Il est nécessaire d'avoir des valeurs de champ coercitifs suffisamment différentes par les deux couches ferromagnétiques afin de pouvoir retourner indépendamment l'aimantation de chacune des électrodes et obtenir des configurations P et AP bien distinctes. Pour ce faire il faut une électrode magnétiquement dure $H_{C,2}$ (champ coercitif élevé) servant d'électrode de blocage et une électrode magnétiquement plus douce $H_{C,1}$ (champ coercitif faible) qui sert à l'écriture de l'information. Il est possible de durcir magnétiquement une couche ferromagnétique en lui associant des éléments de terre rare ou en la piégeant à l'aide d'une couche antiferromagnétique afin d'obtenir un décalage du cycle d'hystérésis à des champs plus forts.

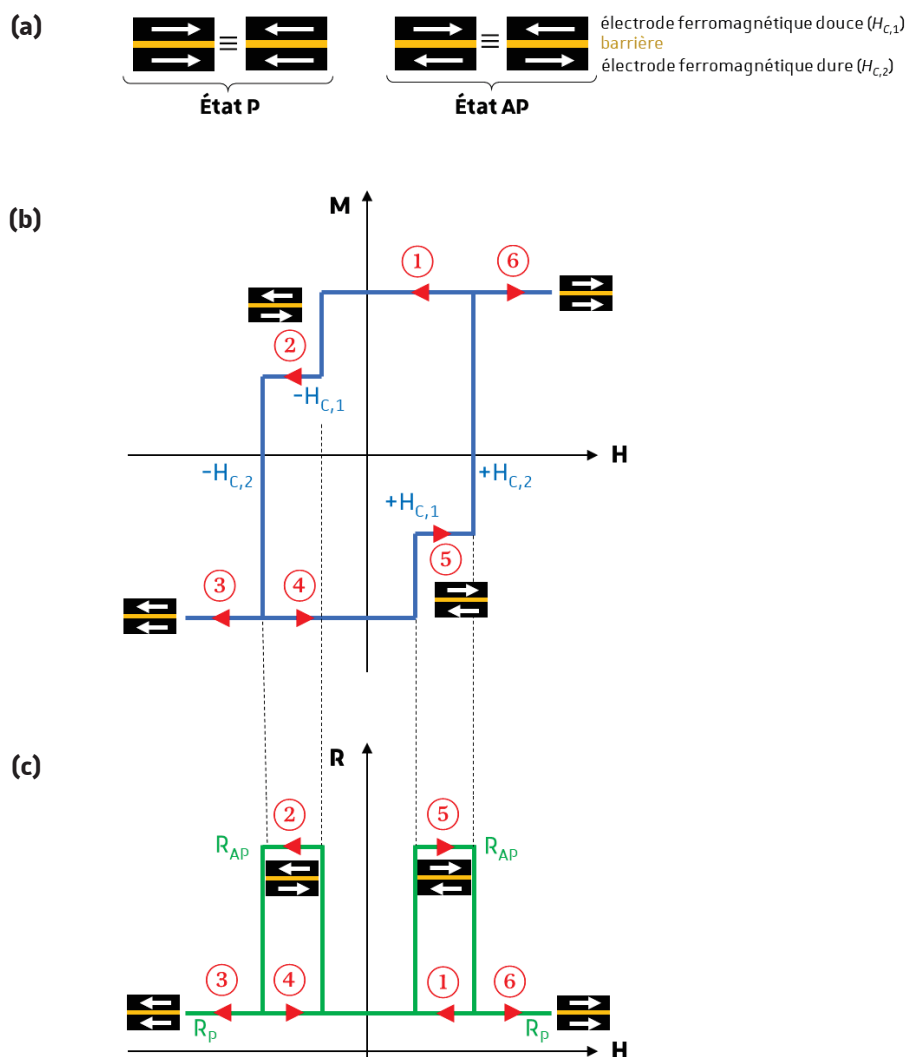


Figure I-2 : (a) Représentation des différents états possibles d'une jonction tunnel magnétique électrode/barrière/électrode. Les flèches représentent l'orientation de l'aimantation dans chaque électrode ferromagnétique. (b) Représentation schématique d'un cycle d'aimantation et (c) variation de la résistance électrique en fonction d'un champ magnétique externe appliqué sur une MTJ idéale.

La Figure I-2 (b) et (c) schématisent respectivement un cycle d'aimantation et la variation de la résistivité en fonction d'un champ magnétique externe pour une jonction idéale. Les flèches et numéros de ① à ⑥ représentent le sens des mesures :

① les aimantations des deux couches sont orientées dans le sens du champ et se trouvent en configuration P car $H > H_{C,1}$ et $H_{C,2}$.

② si on réduit le champ à 0, rien ne se passe. Par contre si on augmente le champ magnétique en sens inverse jusqu'à $-H_{C,1}$, correspondant au champ coercitif de l'électrode supérieure sur la Figure I-2 (b), l'aimantation de l'échantillon chute brutalement (premier renversement magnétique) et la résistivité augmente. On passe en configuration AP car seule l'aimantation de la couche magnétique douce tourne. L'aimantation de la couche dure conserve son orientation initiale car $|H_{C,2}| > |H|$.

③ si on continue à augmenter le champ magnétique jusqu'à $-H_{C,2}$, correspondant au champ coercitif de l'électrode dure, un second renversement magnétique est observé et la résistivité retrouve sa valeur initiale correspondante à la configuration P.

④-⑤-⑥ en augmentant maintenant le champ magnétique dans la direction opposée, on observe le même comportement que celui des étapes précédents avec des renversements des aimantations aux champs coercitifs $+H_{C,1}$ et $+H_{C,2}$.

1.2.2. Modélisation théorique d'une jonction

Pour permettre la compréhension de la conductance à travers une barrière tunnel dans une MTJ, de nombreux modèles ont été développés. Le modèle le plus populaire et le plus simple pour expliquer l'effet de magnétorésistance tunnel est le modèle de Jullière. Dans ce modèle on suppose que le spin de l'électron est conservé en traversant la barrière, que la conduction s'effectue par deux canaux indépendants et que la conductance pour chaque orientation de spin est proportionnelle au produit de la densité d'états polarisés en spin effective des deux électrodes.

Si les deux électrodes ferromagnétiques sont aimantées parallèlement, les électrons (spin up et down) provenant d'une électrode trouveront des états disponibles dans la deuxième électrode puisque celle-ci présente la même orientation de l'aimantation (dans le même état de spin) [Figure I-3 (a)]. Dans cette configuration la densité d'états est élevée dans les deux électrodes. À l'inverse, dans une configuration antiparallèle, la probabilité de passage pour les électrons à travers la barrière diminue, ce qui se traduira par une diminution de l'intensité traversant la jonction [Figure I-3 (b)]. Dans ce cas, une des électrodes présente une densité d'états élevée tandis que l'autre non, cette dernière limitant ainsi passage des électrons à travers la barrière. Dans ce dernier cas la résistance du système augmente.

D'après le modèle de Jullière la TMR, peut s'obtenir en fonction des conductances (G), des résistances (R) ou des intensités des courants (I) correspondants aux configurations parallèles (P) et antiparallèles (AP) et être ramenée à une expression ne dépendant que de la polarisation en spin (P) au niveau de Fermi des deux électrodes (1 et 2) :

$$TMR = \frac{G_{AP} - G_P}{G_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} = \frac{I_{AP} - I_P}{I_{AP}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

où :

$$P = \frac{n^\uparrow(E_F) - n^\downarrow(E_F)}{n^\uparrow(E_F) + n^\downarrow(E_F)}$$

avec : $n_{1,2}(E_F)$ la densité d'états électroniques de spin up et down des électrodes ferromagnétiques. En configuration parallèle $n_1^\uparrow > n_1^\downarrow$ et $n_2^\uparrow > n_2^\downarrow$ alors qu'en configuration antiparallèle $n_1^\uparrow > n_1^\downarrow$ et $n_2^\downarrow > n_2^\uparrow$. Plus la TMR d'une jonction tunnel magnétique est importante et plus les deux niveaux de résistance seront séparés. En pratique, une TMR proche de 100 % assure une très bonne distinction de ces deux niveaux.

Le principal défaut de ce modèle est la non prise en compte des caractéristiques de la barrière tunnel comme le choix du matériau et donc de la hauteur ou de l'épaisseur (la largeur) de la barrière de potentiel mais aussi de la structure atomique ou la qualité des interfaces électrode/barrière.

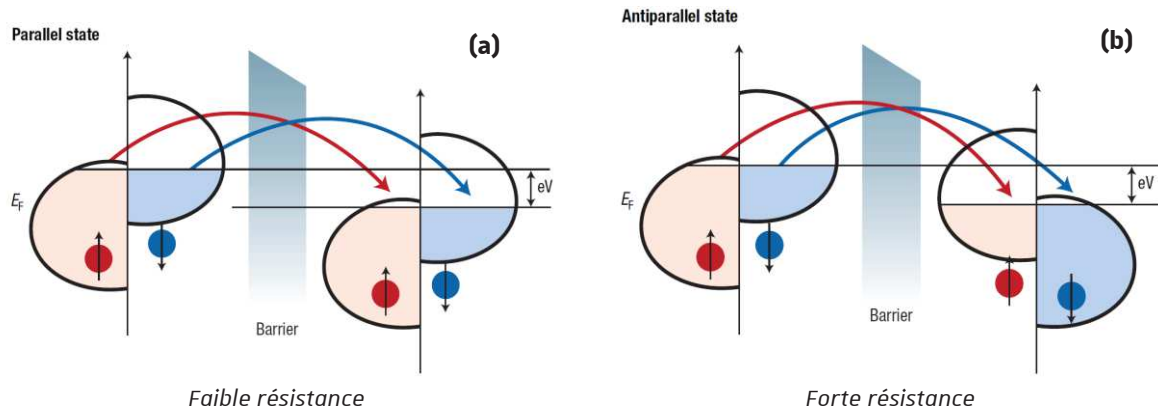


Figure I-3 : Représentation des densités d'états dans les électrodes et des électrons traversant une barrière tunnel lorsqu'ils sont soumis à une différence de potentiel (V) en fonction de l'orientation des spins des électrons en configuration P (a) et AP (b). eV représente le décalage entre les niveaux de Fermi des deux électrodes sous l'application d'une tension. [6]

1.2.3. Importance de la structure cristalline dans une MTJ

Il est possible de moduler la TMR d'une MTJ par la structure cristalline et la nature de la barrière. Ce phénomène a été observé sur des jonctions tunnel à base de Fe. Deux systèmes ont été étudiés : une jonction $\text{Fe}(\text{001})|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Fe}(\text{001})$ présentant une barrière amorphe et une jonction $\text{Fe}(\text{001})|\text{MgO}(\text{001})|\text{Fe}(\text{001})$ où la barrière est cristalline et l'ensemble est épitaxié selon la direction $[001]$.

Il est difficile de modéliser le comportement d'une barrière amorphe alors qu'une barrière présentant un système épitaxié où les atomes sont arrangés de manière ordonnée et suivent la périodicité de la structure cristalline permettent dans ce cas-là une modélisation et une compréhension plus fine des phénomènes observés.

Il est nécessaire de classer et décrire les porteurs de charge par des considérations de symétrie. En effet la probabilité pour un porteur de charge de traverser la barrière est maximale dans la direction perpendiculaire au plan de dépôt des couches minces (donc perpendiculairement aux interfaces entre les couches minces). Cette direction est notée Δ dans l'espace réciproque. Ce sont ces électrons présents au niveau de Fermi qui participent au transport tunnel polarisé en spin. Dans le cas des systèmes à base de Fe, les électrons majoritaires qui participent au transport sont les électrons $\Delta_{1\uparrow}$, $\Delta_{5\uparrow}$ et $\Delta_{2\uparrow}$ tandis que les électrons minoritaires sont $\Delta_{5\downarrow}$, $\Delta_{2\downarrow}$ et $\Delta_{1\downarrow}$. Ces densités d'états sont reportées en Figure I-4 (a). La Figure I-4 (b) représente la différence de transmission par effet tunnel dans des jonctions à base de Fe présentant deux types de barrière : une amorphe (Al_2O_3) et une épitaxiée (MgO). Dans le cas d'une barrière amorphe les électrons des différentes bandes sont tous transmis avec la même probabilité. Dans une barrière cristalline et épitaxiée avec le Fe les porteurs de charges de chaque bande possèdent une probabilité de transmission spécifique. Seuls les électrons Δ_1 (orbitales de type s) sont transmis avec une forte probabilité au détriment des orbitales Δ_5 (type p) et Δ_2 (type d). Les électrons Δ_1 transmis sont uniquement présents dans le canal majoritaire ce qui implique que le canal de conduction de ces électrons n'est ouvert qu'en configuration parallèle et est fermé en configuration antiparallèle. La conductance sera

beaucoup plus élevée en configuration parallèle qu'en configuration antiparallèle et permet d'obtenir des TMR beaucoup plus élevées. Grâce à cela, le système Fe|MgO peut conduire à des taux de TMR bien au-delà de la limite prédite par Jullière.

Réaliser des jonctions tunnel épitaxiées comme dans le cas de ces jonctions à base de Fe permet d'améliorer le taux de TMR. Un arrangement des atomes selon une certaine périodicité est donc fondamental et permet une meilleure compréhension physique des systèmes.

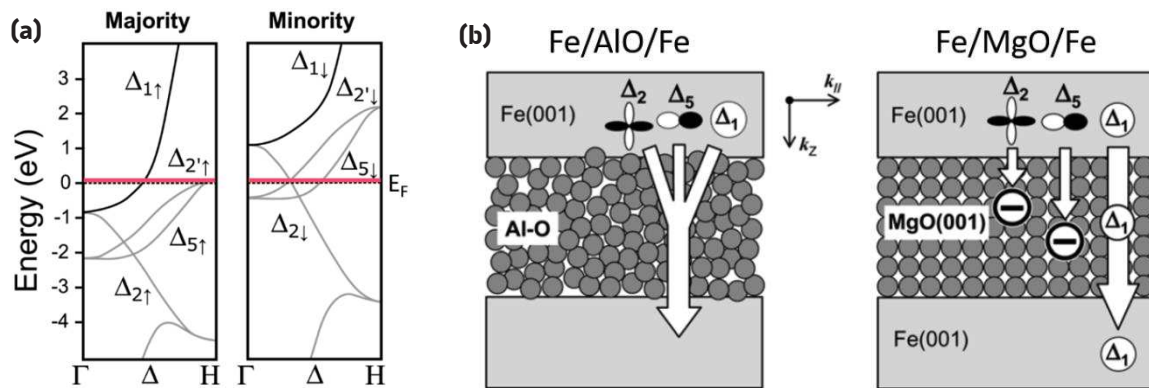


Figure I-4 : (a) Densité d'état résolue en spin et en symétrie dans la direction Δ de l'espace réciproque du Fer (structure de type cfc) pour les électrons majoritaires et minoritaires. [9] Représentation schématique d'un système avec un transport tunnel incohérent à travers une barrière amorphe de Al_2O_3 d'un système avec un transport tunnel cohérent à travers une barrière de MgO cristalline. [10]

1.2.4. Utilisation des MTJ dans les MRAM

Précédemment il a été dit que les MTJ sont la base des mémoires MRAM. Leur fonctionnement résulte d'un changement d'orientation de l'aimantation des deux couches ferromagnétiques. Une de ces couches ferromagnétiques est magnétiquement dure et maintient une direction d'aimantation fixe. L'autre couche est la couche douce qui peut avoir son aimantation dans les deux directions. Lorsque les aimantations des deux couches sont parallèles, la résistance (R_1) est faible (état « 1 ») et lorsqu'elles sont antiparallèles (état « 0 »), la résistance (R_0) est élevée.

Le principe de fonctionnement d'une MRAM [Figure I-5 (a)] repose sur une architecture matricielle ou « cross point ». Les informations binaires (ou bit) « 0 » et « 1 » sont enregistrées sur les deux orientations opposées de l'aimantation de la couche libre de la jonction MTJ. Chaque bit est adressé individuellement par une ligne de mot (*word line*) et une ligne de bit (*bit line*). Ces lignes servent à la fois à lire le bit et à l'écrire. Pour l'écriture (*Read Mode*), des impulsions de courant sont envoyées à travers une ligne de chaque réseau, et au point de croisement de ces lignes un champ magnétique important est créé pour orienter l'aimantation de la couche libre [Figure I-5 (b)]. Pour la lecture, la résistance entre les deux lignes reliant la cellule adressée est mesurée. Ce type de mémoire a quelques désavantages : *i*) elle exige une quantité de courant importante (chauffage) pour créer le champ magnétique nécessaire au renversement des moments magnétiques de la couche libre et *ii*) la densité de courant nécessaire augmente à mesure que l'on réduit la taille des cellules pour augmenter la capacité de stockage.

Pour s'affranchir de ces désavantages, une nouvelle génération de mémoire MRAM, les STT-RAM commence à émerger. Elles reposent sur l'utilisation d'un transfert de spin (*Spin Transfer Torque*, STT) qui correspond au résultat de l'interaction entre des spins d'électrons de conduction et des moments magnétiques de matériaux ferromagnétiques qu'ils traversent. Un système typique STT, illustré en Figure I-5 (c), est constitué d'une couche de référence et d'une couche libre séparée l'une de l'autre par une couche non magnétique. Lorsqu'un courant traverse l'ensemble de la structure composée de ces trois

couches [Figure I-5 (b)], celui-ci sera polarisé par la couche de référence selon la direction de son aimantation. Lorsque le courant polarisé en spin atteint la couche libre, il interagit avec les spins locaux (exerce un torque/couple) et fait tourner l'aimantation de la couche afin que les spins du courant soient parallèles au spin de cette deuxième couche. Si la densité de courant appliqué est suffisamment élevée, l'aimantation de la couche douce peut être inversée (écriture), cette densité de courant nécessaire est appelée courant critique (J_{ST}). L'écriture utilise un courant polarisé en spin et non plus de ligne de champ.

Les mémoires STT-MRAM adoptent ce nouveau mécanisme pour écrire l'information dans une MTJ. En changeant les polarités du courant d'écriture, l'aimantation de la couche libre peut être renversée en configuration P et AP correspondant aux états de haute (état « 1 ») et basse (état « 0 ») résistance du dispositif. La Figure I-5 (d) présente un schéma simplifié du processus d'écriture d'une STT-MRAM.

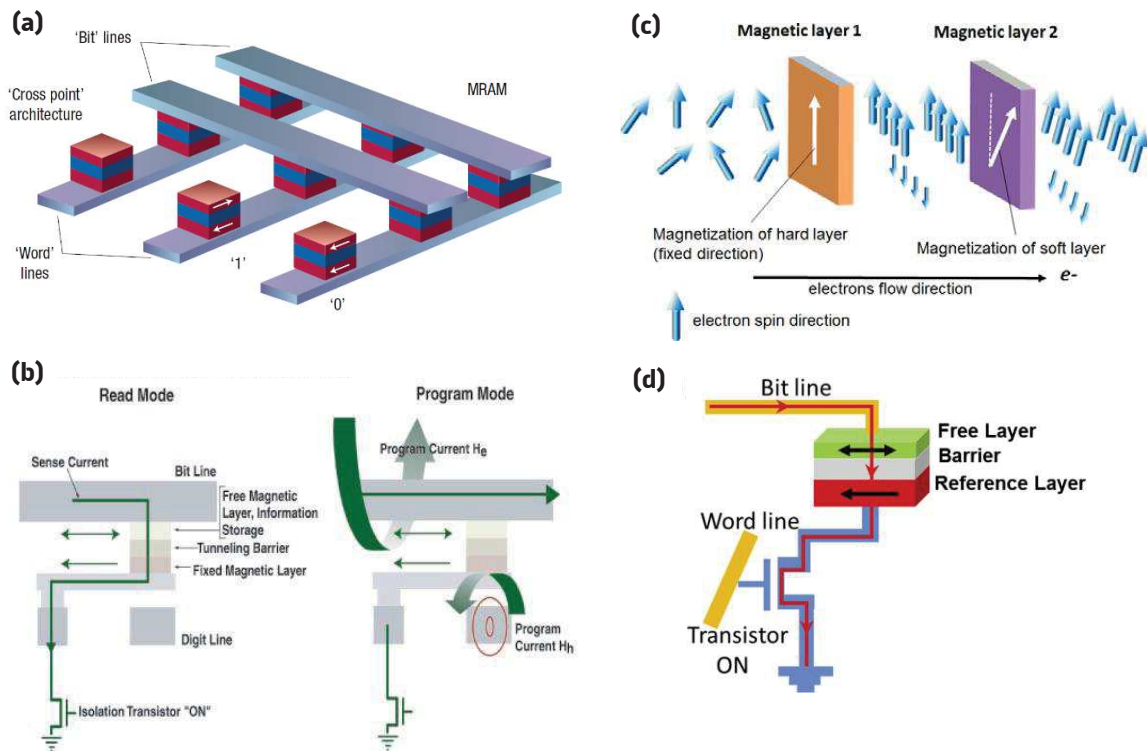


Figure I-5 : (a) Principe d'une mémoire MRAM. [6] (b) Description du mécanisme d'écriture et de lecture d'une MTJ développée par Motorola. [7] (c) Mécanisme de production d'un courant de spin polarisé par STT. [11] (d) Exemple de dispositif MTJ avec un renversement des aimantations dans le plan par STT. [12]

Une autre alternative aux premières générations des mémoires MRAM est la TA-MRAM pour *Thermally Assisted MRAM*. Ces mémoires ont été développées par Spintec et la start-up Crocus Technology en 2004. Elles consistent à utiliser une bicouche ferro-antiferromagnétique en couche de stockage de l'information et montrent une forte dépendance à la température. Pour écrire l'information, un courant doit être injecté dans la jonction tunnel magnétique simultanément à l'application d'un champ magnétique (supérieur au champ coercitif de la couche magnétique, en général quelques Oe) par le biais d'une ligne de champ. Par effet Joule au niveau de la barrière, l'ensemble de la jonction va chauffer au-delà de la température de blocage de la couche magnétique et l'écriture de l'information peut avoir lieu. Après refroidissement, l'antiferromagnétisme va se figer dans une nouvelle direction d'aimantation imposé par le champ appliqué. La température de blocage doit être supérieure à l'ambiante pour assurer une stabilité thermique suffisante. Elles sont typiquement de l'ordre de 150 °C pour IrMn et d'environ 300 °C pour PtMn, des matériaux utilisés dans ce type de mémoires. [13], [14]

I.2.5. Mémoires longitudinales vs. mémoires perpendiculaires

Dans le cas basique de l'enregistrement magnétique (disque dur ou bandes magnétiques) l'information stockée, définie par la direction de l'aimantation des électrodes ferromagnétiques, est détectée par l'utilisation d'un champ magnétique entre deux dipôles. L'écriture se fait par l'application d'un champ magnétique externe pour inverser le sens des aimantations. Pour ce type d'enregistrement deux types de mémoires ont vu le jour : les mémoires dites longitudinales et les mémoires dites perpendiculaires. Deux exemples simplifiés de ces deux types d'enregistrement sont présentés en Figure I-6.

Pour le cas des mémoires longitudinales, les moments magnétiques restent dans le plan du support magnétique. Ce type de mémoire est limité par sa densité de stockage à environ 100 Gbit/inch². Cette limite est due à la présence de superparamagnétisme lorsque la taille des domaines atteint une certaine limite pouvant provoquer un renversement spontané de l'aimantation sous l'influence de la température. Les domaines magnétiques doivent être suffisamment éloignés les uns des autres (surtout si les domaines adjacents ont des aimantations opposées) pour éviter tout champ démagnétisant et donc une perte d'information. Pour s'affranchir du champ démagnétisant, des champs coercitifs élevés doivent être utilisés pour maintenir l'information stable sous des fluctuations thermique. Ces fluctuations sont d'autant plus importantes que dans le cas des MTJ, le renversement des aimantations par l'application d'un champ magnétique local induit par un fort courant électrique provoque par effet Joule un échauffement du système.

Les mémoires perpendiculaires permettent d'accroître la densité de stockage des mémoires magnétiques par une diminution de la taille latérale des domaines. La taille des domaines prend 3 à 10 fois moins de place que les domaines des mémoires longitudinales. En ayant des domaines magnétiques plus petits, donc une densité de stockage plus importante, le champ démagnétisant est plus faible. Le rapport signal sur bruit est réduit. L'interférence entre les domaines magnétiques adjacents est réduite. Ce type de mémoire nécessite un matériau présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire et présente tous les avantages pour des applications en MRAM. Une couche d'un matériau magnétiquement doux doit être ajoutée au système pour permettre le passage des lignes de champ, le rendant encore plus stable. Des prévisions permettent d'estimer pour les années à venir l'obtention de densités de stockages pour ce type de mémoire de 10 Tbits/inch². [11], [12]

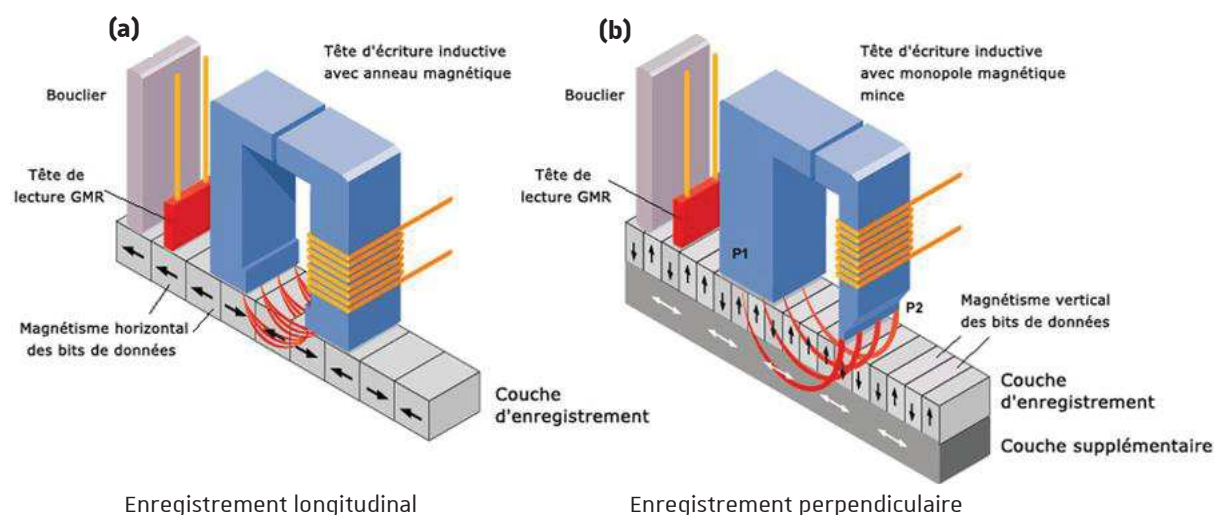


Figure I-6 : Représentation du principe de fonctionnement de deux modes d'enregistrement magnétiques différents : l'enregistrement longitudinal (a) et l'enregistrement perpendiculaire (b). [12]

1.3. L'anisotropie magnétique

Comme nous avons pu le voir par un système de stockage purement magnétique et du fait que la physique impliquée est assez similaire à l'électronique de spin, pour améliorer la densité de stockage des mémoires MRAM, il est souhaitable d'avoir des couches minces ferromagnétiques à aimantation perpendiculaire au plan du support magnétique. Pour obtenir des mémoires perpendiculaires il faut utiliser un matériau ferromagnétique ayant une anisotropie magnétique perpendiculaire (abrégé en PMA).

Pour évaluer l'anisotropie magnétique et donc la stabilité d'un système magnétique il faut évaluer l'énergie nécessaire pour permettre la rotation de l'aimantation dans le matériau selon une direction cristalline donnée. L'anisotropie est aussi liée au champ coercitif d'un matériau selon lequel on peut classer les aimants en : aimants durs, présentant une grande anisotropie comme dans le cas des aimants permanents (NdFeB) et en aimants doux caractérisés par une petite anisotropie (permalloy). Selon son origine, il existe différents types d'anisotropie magnétique (Figure I-7).

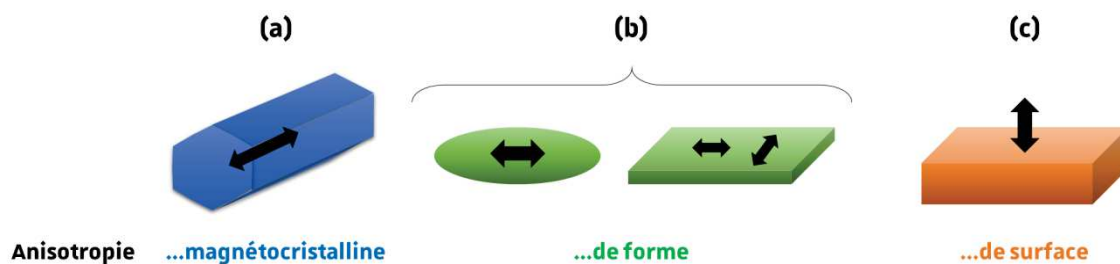


Figure I-7 : Trois types d'anisotropie : l'anisotropie magnétocristalline (a), de forme (b) et de surface (c).

1.3.1. Les différents types d'anisotropie

1.3.1.1. Anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline est liée à la structure cristalline et donc à la symétrie du cristal. L'aimantation préfère s'aligner selon une direction cristalline spécifique qui constitue l'axe de facile aimantation. En général, l'axe de facile aimantation dans des structures hexagonales (Co), cubique centrée (Fe) et cubique à faces centrées (Ni) suivent les directions $[0001]$, $[100]$ et $[111]$ respectivement.

1.3.1.2. Anisotropie de forme

Dans des échantillons de forme non-sphérique (ellipsoïde, aiguille, couche mince épaisse...), l'aimantation préfère être parallèle à l'axe le plus long de la particule, soit le long de l'aiguille ou dans le plan d'une couche épaisse.

Cette anisotropie est aussi appelée anisotropie dipolaire. L'énergie liée à cette anisotropie agit entre tous les moments magnétiques du matériau. Lorsque ce matériau est placé dans un champ magnétique, le matériau se comporte comme un dipôle et génère un champ démagnétisant ($\vec{H}_d = -\mathcal{D} \cdot \vec{M}$, avec \mathcal{D} le tenseur du champ démagnétisant).

1.3.1.3. Anisotropie de surface

L'aimantation à la surface ou à l'interface est fortement influencée par la brisure de symétrie dans la structure du matériau au voisinage de l'interface. L'axe de facile aimantation a tendance de ce fait à être perpendiculaire à l'interface. À cause de son action uniquement sur les atomes au voisinage de l'interface,

ce type d'anisotropie devient prépondérant et est facilement visible dans des couches minces ultraminces (en général en dessous du nm).

I.3.1.4. Anisotropie d'échange

L'anisotropie d'échange (*Exchange Bias*) est observée lorsqu'un matériau ferromagnétique et un matériau antiferromagnétique sont couplés par interaction d'échange, interaction qui se manifeste entre les moments magnétiques des deux matériaux sur l'interface commune. La conséquence est un décalage du cycle d'hystérésis de la couche ferromagnétique.

I.3.1.5. Anisotropie de contrainte

On peut également trouver l'anisotropie de contrainte où la direction de facile aimantation change sous l'influence d'une contrainte mécanique extérieure (aussi appelée magnétostriction). Dans le cas des couches minces épitaxiées, cette contrainte provenant du substrat peut être très forte, et donc changer l'axe de facile aimantation. Il faut noter que la contrainte (qui joue aussi sur les distances entre les atomes et donc sur les interactions) joue également sur la température d'ordre de ces matériaux.

I.3.2. Les axes de facile et difficile aimantation dans des couches minces

Les anisotropies décrites précédemment introduisent une ou des orientations préférentielles pour l'aimantation d'un matériau magnétique : il sera caractérisé par un axe de facile et difficile aimantation. En fonction de l'angle de mesure du moment magnétique par rapport à un champ magnétique à différents angles ou selon différentes directions cristallographiques, l'allure des cycles d'hystérésis sera différente.

Le modèle de Stoner-Wohlfath permet de décrire et d'étudier le renversement de l'aimantation dans des films minces magnétiques et des petits éléments à domaine magnétique unique uniaxial par rotation cohérente. Le renversement est caractérisé par l'orientation d'un moment magnétique unique. L'anisotropie peut être de différentes origines : magnétocristalline, de forme etc.

L'aimantation des films minces magnétiques doux se situe généralement dans le plan du film afin de minimiser le champ démagnétisant H_a . Les facteurs de démagnétisation sont faibles dans le plan. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué le long de l'axe de facile aimantation du film mince, un cycle d'hystérésis carré est obtenu. Lorsqu'il est appliqué dans le sens transversal, dans la direction de difficile aimantation, il n'y a pas de cycle d'hystérésis, mais la saturation se produit au même champ, le champ d'anisotropie $H_a = \frac{2 \cdot K_u}{\mu_0 \cdot M_s}$.

L'énergie totale d'anisotropie pour des films minces peut être définie de la manière suivante :

$$E_{total} = K_u [\sin^2 \theta - 2 \cdot h_{\parallel} \cdot \cos \theta - 2 \cdot h_{\perp} \cdot \sin \theta]$$

avec $h = \frac{H}{H_a} = \frac{H \cdot \mu_0 \cdot M_s}{2 K_u}$ (notés h_{\parallel} en configuration parallèle et h_{\perp} en configuration perpendiculaire), M_s l'aimantation à saturation et K_u la constante d'anisotropie uniaxiale. Un $K_u > 0$ correspond à l'axe de facile aimantation (renversement abrupte) et un $K_u < 0$ correspond à l'axe de difficile aimantation (cycle oblique). Les angles d'équilibre θ , représentés sur la Figure I-8 (a), sont déterminés par la condition $\frac{dE_{total}}{d\theta} = 0$, donnant $\frac{h_{\parallel}}{\sin \theta} - \frac{h_{\perp}}{\cos \theta} = 1$.

Une construction géométrique pour déterminer la direction de l'aimantation dans le film mince est illustrée en Figure I-8 (a). À partir d'un point du champ dans le plan étudié, des tangentes sont tracées vers l'astroïde de Stoner-Wohlfarth. L'une représente le minimum d'énergie stable où $\theta = \beta$ et l'autre un

minimum ou un maximum métastable $\theta = \beta'$. Les cycles d'hystérésis peuvent être tracés dans un champ oscillant appliqué dans une direction ou sous un champ tournant.

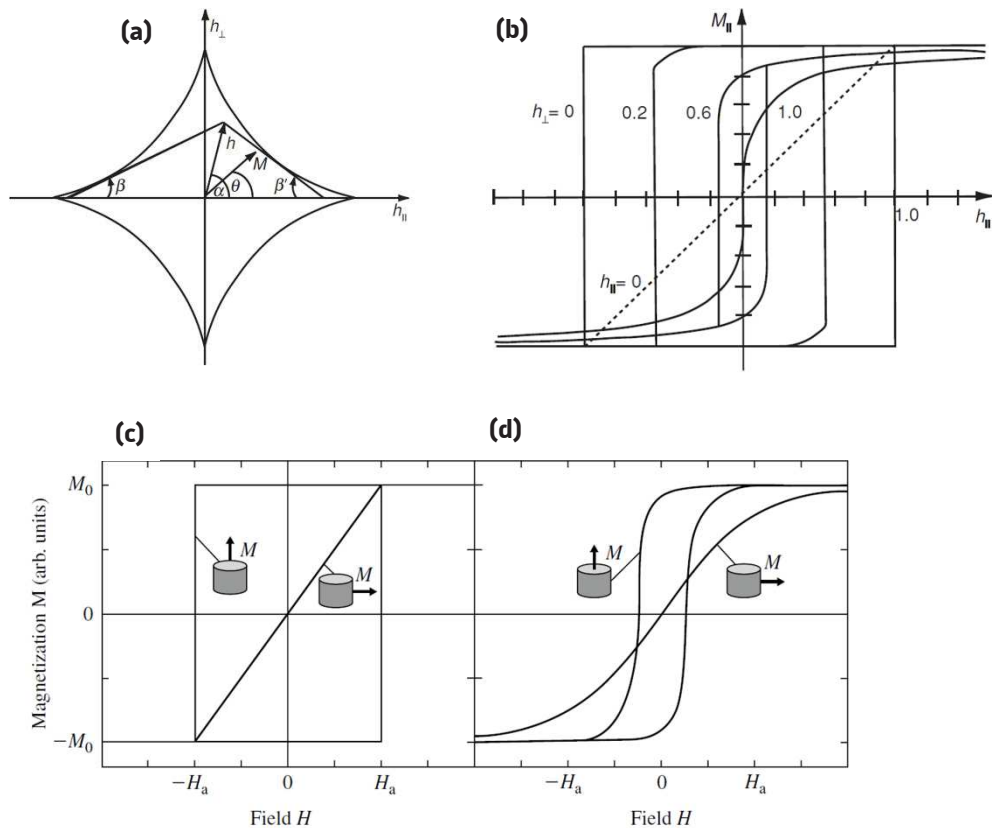


Figure I-8 : (a) L'astroïde Stoner-Wohlfarth indique l'endroit où le renversement a lieu. À l'intérieur de l'astroïde, l'équilibre de l'orientation dans un champ normalisé h est donnée par la construction tangente. (b) Exemple de cycles d'hystérésis de films minces en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan. Le cycle selon l'axe difficile ($h_{\parallel} = 0$) est représenté en pointillés. Cycles d'hystérésis selon les prévisions de Stoner-Wohlfarth (c) et rencontrés dans la pratique (d). [15], [16]

Des exemples de cycles d'hystérésis sont donnés en Figure I-8 (b) en fonction des variables h_{\parallel} et h_{\perp} . En fonction de l'angle de mesure et de la direction du champ appliqué par rapport à l'axe de facile aimantation du film magnétique, différents types de cycles d'hystérésis peuvent être obtenus :

- Lorsque le champ est appliqué le long d'un axe facile, le renversement de l'aimantation est totalement irréversible, le cycle obtenu est carré ($h_{\parallel} = 1$, $h_{\perp} = 0$). Dans ce cas le rapport M_R/M_S (aimantation rémanente)/ M_S est égale à 1 et le champ coercitif (H_C) est élevé.
- Lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à la direction de facile aimantation, l'inversion est complètement réversible ($h_{\parallel} = 0$, $h_{\perp} = 1$). Le rapport M_R/M_S sera très faible caractérisé par une chute de l'aimantation rémanente par rapport à l'aimantation de saturation et H_C sera lui aussi très faible.
- Lorsque le champ est appliqué dans une direction arbitraire ($0 < h_{\parallel}$ et $h_{\perp} < 1$), l'aimantation est « en partie réversible et en partie irréversible ». Dans cette configuration le rapport M_R/M_S et H_C ont des valeurs comprises entre les deux situations précédentes.

En somme, plus on s'éloigne de l'axe de facile aimantation, plus le cycle se rétrécit et le M_R et le H_C diminuent. Une représentation de cycles d'hystérésis selon l'axe de facile ou de difficile aimantation, est donnée en Figure I-8, selon les prévisions de Stoner-Wohlfarth (c) et rencontrés dans la pratique (d). Dans

le cas des oxydes, le champ coercitif et la forme du cycle sont mal reproduits par le modèle de Stoner-Wohlfarth car dans la pratique les cycles sont rarement aussi carrés.

1.3.3. Des matériaux PMA pour des mémoires magnétiques ?

Du point de vue des dispositifs STT-MRAM, il est plus facile de renverser l'aimantation de la couche libre d'un matériau présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire que celle d'une couche dont l'anisotropie est dans le plan. Pour permettre le développement de ces dispositifs (GMR ou TMR), l'étude de différentes catégories de matériaux a vu le jour [17]–[19] :

- multicouches ferromagnétique (à base de Co) comme des systèmes Co|Pd et Co|Pt qui présentent une PMA pour des couches de cobalt inférieures ou égales à 0,8 nm. [20]–[22]
- alliages cristallisés (alliages ordonnés $L1_0$) à base de Fe et de Co comme FePt, FePd et CoPt ou des alliages de type Mn_xGa présentent également des PMA qui permettent d'obtenir une très haute densité de stockage. [23]–[25]
- alliages amorphes de métaux de transition et d'élément de terre rare (RE-TM) comme GdCoFe ou TbCoFe et les alliages de Heusler épitaxiés. [26]–[29]
- systèmes très prometteurs à base de CoFeB|MgO qui présentent d'excellentes TMR de plus de 120 % après un recuit à 350 °C et une forte stabilité thermique pour des composés PMA. [30]–[33]

Comme on peut le voir, les matériaux qui présentent une PMA et qui sont étudiés dans des MTJ sont essentiellement des métaux et des alliages, et rarement des oxydes. Pour y remédier, de plus en plus d'équipes de recherche tentent de contraindre ou modifier l'anisotropie d'oxydes présentant des anisotropies magnétiques dans le plan en PMA. On peut citer par exemple le cas du $CoFe_2O_4$ déposé sur MgO(001) par épitaxie par jet moléculaire présentant une PMA. [34], [35] Plus récemment, des travaux ont permis d'obtenir une PMA dans ce même matériau par une substitution du fer avec des éléments de terre rare. [36]

1.4. Quelles sont les nouvelles alternatives pour l'écriture et la lecture de l'information ?

Les mémoires STT-MRAM, et plus particulièrement celles en configuration perpendiculaire, constituent une des meilleures voies pour permettre de répondre à l'augmentation de la densité de stockage, la diminution de la taille des domaines et la maîtrise de la consommation énergétique. Toujours dans un souci d'amélioration et de perfectionnement continu des dispositifs, de nombreuses alternatives aux systèmes déjà existants sont développées. Une des alternatives est l'utilisation d'un courant de spin.

1.4.1. Génération et accumulation de courant de spin

Les STT sont associés aux courants de spin dans les matériaux observés lorsqu'il y a un déséquilibre entre un flux de spins orientés up et down.

Dans les parties précédentes (présentation d'une MTJ et anisotropie magnétique) seuls les états finaux des aimantations après l'application du champ magnétique étaient abordés. Cependant tous les matériaux ferromagnétiques présentent une dynamique d'aimantation qu'il faut considérer lors des phénomènes de

renversement de l'aimantation. L'étude de cette dynamique correspond à l'étude de la manière dont l'aimantation passe d'un état à un autre. De par sa nature, l'aimantation ne peut avoir qu'un mouvement de précession où plusieurs « couples » rentrent en jeu. Sous l'application d'un champ effectif (H_{eff}) correspondant à la somme d'un champ extérieur (H) appliqué et du champ d'anisotropie (H_a), l'aimantation du matériau est sujette à un mouvement de rotation uniforme autour de l'axe H_{eff} . Cette rotation de l'aimantation est équivalente à la précession de Larmor pour un spin unique. La Figure I-9 (a) représente, selon la dynamique de Landau-Lifshitz-Gilbert-Slonczewski (LLGS), la précession de l'aimantation (m) autour du champ magnétique (H_{eff}). Dans un cas réel, l'aimantation va avoir tendance à s'amortir pour revenir à sa position d'équilibre déterminée par H_{eff} . Cet amortissement (*damping*) est caractérisé par un coefficient d'amortissement, noté α et sans dimension. La trajectoire de l'aimantation correspond à une spirale qui est ramenée progressivement, dépendant de l'amortissement, sur l'axe du champ effectif.

Un courant de spin correspond à un flux de moment angulaire de spin. Dans les solides, un courant de spin peut se propager grâce : *i*) à un déplacement de porteurs avec un spin (observé dans les matériaux conducteurs) et *ii*) à un mouvement collectif de précession des moments magnétiques, appelé onde de spin [typiquement mis en évidence dans les matériaux magnétiques isolants tels les grenats – Figure I-9 (b)]. Cette onde de spin est liée à la précession du moment magnétique et donc à la résonance ferromagnétique du matériau. [3]

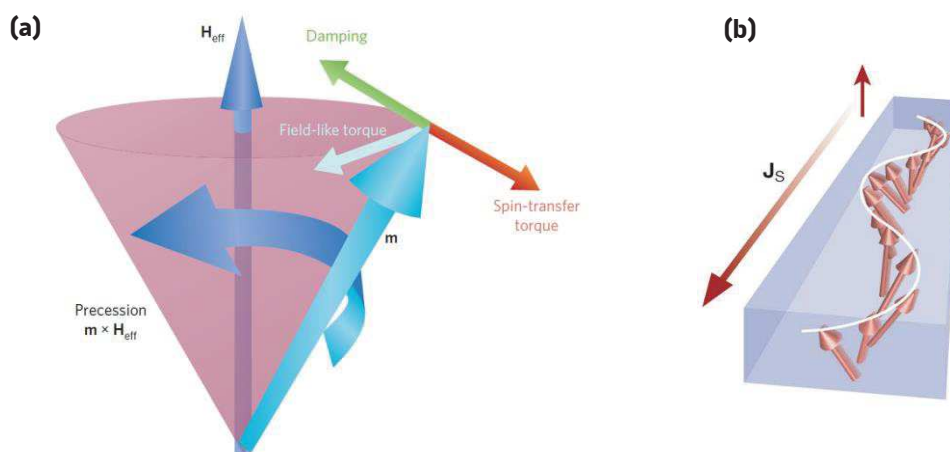


Figure I-9 : (a) Représentation de la dynamique LLGS. [37] (b) Représentation d'une onde spin d'un courant de spin (J_s), le moment angulaire de spin est porté par une précession collective de moment magnétique. [3]

Afin de générer des courants de spin il existe plusieurs méthodes. Une approche traditionnelle exploite l'utilisation d'une lumière polarisée pour transférer le moment angulaire des photons aux électrons en alignant les spins du matériau en présence d'un couplage spin-orbite [Figure I-10 (a)]. On trouve aussi l'injection de spin par l'utilisation de contact métallique dans lequel la différence de spin up et down est transféré au matériau non magnétique adjacent à travers une barrière sélective [Figure I-10 (b)]. Une approche plus novatrice concerne le pompage de spin, dans laquelle une précession de l'aimantation (M) perturbe l'ordre magnétique dans le matériau ferromagnétique entraînant la propagation de magnons (ondes de spin) qui portent le moment angulaire de long de l'axe de précession. À l'interface d'un matériau non magnétique (noté « N ») et d'un matériau ferromagnétique (noté « F »), les magnons en excès dans le matériau F seront absorbés à l'interface et injectés dans N et les magnons manquants seront absorbés [Figure I-10 (c)].

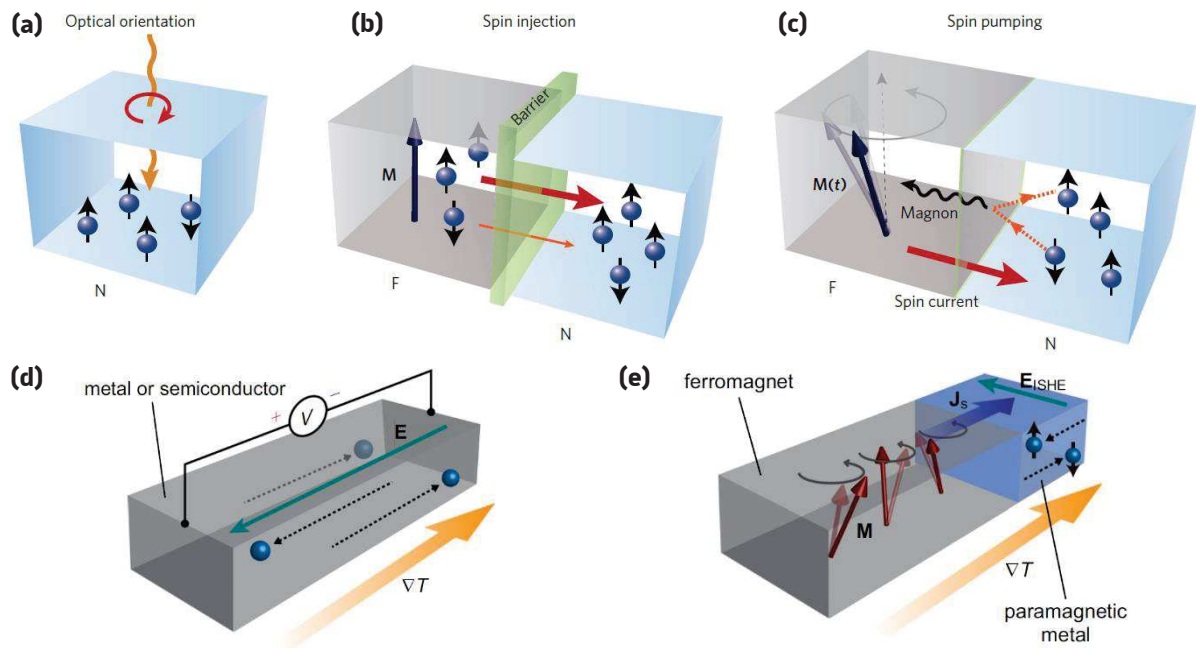


Figure I-10 : Représentations schématiques de la création d'un courant de spin par pompage optique (a), par injection de spin (b) et par pompage de spin (c) où « N » représente un matériau non magnétique et « F » un matériau ferromagnétique. [38] Représentation de l'effet Seebeck (b) et de l'effet Seebeck de spin (b). [39]

À part ces techniques il existe aussi d'autres méthodes électriques ou thermiques. Un transfert de spin peut être obtenu par un effet thermique et appelé effet Seebeck de spin (SSE). Lorsqu'une différence de température (ΔT) est appliquée à un conducteur, un champ électrique E (c.-à-d. une tension électrique, V) est généré le long de la direction de la différence de température : c'est l'effet Seebeck [Figure I-10 (d)]. En revanche, pour l'effet SSE [Figure I-10 (e)], lorsqu'une différence de température est appliquée dans un matériau ferromagnétique, une tension de spin est générée via la dynamique d'aimantation (M) qui pompe un courant de spin J_s à travers un métal paramagnétique adjacent. Dans le métal paramagnétique ce courant de spin est converti en champ électrique grâce à l'effet Hall de spin inverse. [39], [40] Il existe enfin l'effet Hall dépendant de spin qui sera présenté dans la partie suivante.

1.4.2. L'effet Hall dépendant de spin

1.4.2.1. Principe des différents types d'effets Hall

Il existe plusieurs types d'effet Hall : l'effet Hall ordinaire (*Ordinary Hall effect*), l'effet Hall anormal (*Anomalous Hall effect*), l'effet Hall de spin 'pure' (*spin Hall effect*), l'effet Hall quantique (*Quantum Hall effect*), etc.

Trois types d'effet Hall sont représentés en Figure I-11. L'effet Hall ordinaire est causé par la déviation des porteurs (électrons ou trous) se déplaçant le long de la direction d'une ligne de courant électrique par un champ magnétique externe non-colinéaire avec le courant. Une accumulation de charges se produit dans la direction perpendiculaire au plan formé par le courant et le champ, induisant une tension de Hall. Cet effet n'est pas dépendant de spin et est souvent utilisé pour caractériser les propriétés électriques (concentration, mobilité des porteurs) dans des semi-conducteurs non-magnétiques. Cet effet sera plus développé dans le chapitre suivant. L'effet Hall anormal est le résultat d'une déviation du mouvement des porteurs par rapport au spin, ce qui produit une tension de Hall et une accumulation de spins up et down dans des directions opposées. Cet effet est observé dans des matériaux ferromagnétiques où l'aimantation rémanente joue le rôle d'un champ magnétique externe. L'effet Hall de spin est causé par la déviation des

porteurs en fonction du spin dans un matériau à fort couplage spin-orbite et ne produit pas de tension de Hall (mesurable par un voltmètre) mais produit bien un courant de spin. L'effet Hall qui nous intéresse le plus est l'effet Hall de spin. [41]

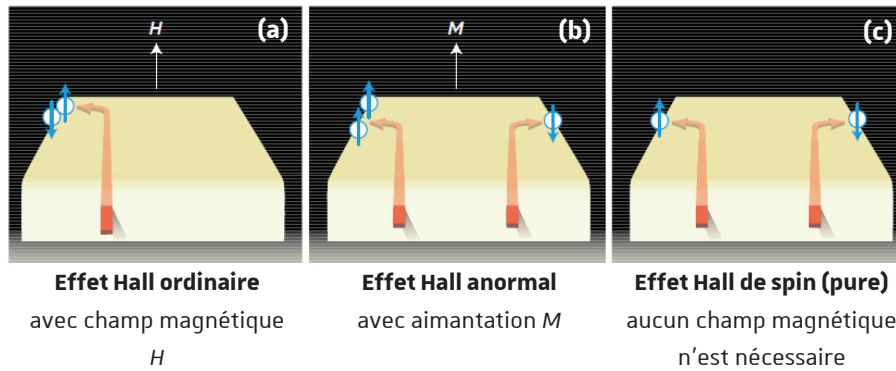


Figure I-11 : Les trois effets Hall, ordinaire (a), anormal (b) et de spin (c). [41]

L'effet Hall de spin (SHE), mis en évidence expérimentalement au début des années 2000 par Hirsch, consiste en l'application d'un courant de charge longitudinal (J_e) à travers un matériau non magnétique (en général un métal) avec un fort couplage spin-orbite générant un déséquilibre de spin transversal. Ce déséquilibre correspond à un courant de spin. Ce courant de spin transversal, traduit par une séparation spatiale des électrons ayant des spins opposés, peut être décrit par la relation suivante :

$$J_s = \theta_{SH}(\sigma \times J_e)$$

où θ_{SH} l'angle de spin dépendant du matériau est défini comme $|\theta_{SH}| = \left| \frac{J_s}{J_e} \right|$, J_e est le courant de charge et σ est le vecteur unitaire de la polarisation de spin. La densité de courant de spin est égale à $\frac{\hbar \cdot J_s}{2e}$.

L'effet Hall de spin inverse [Figure I-12 (b)] convertit un courant de spin transversal en un courant de charge longitudinal. [42]–[44]

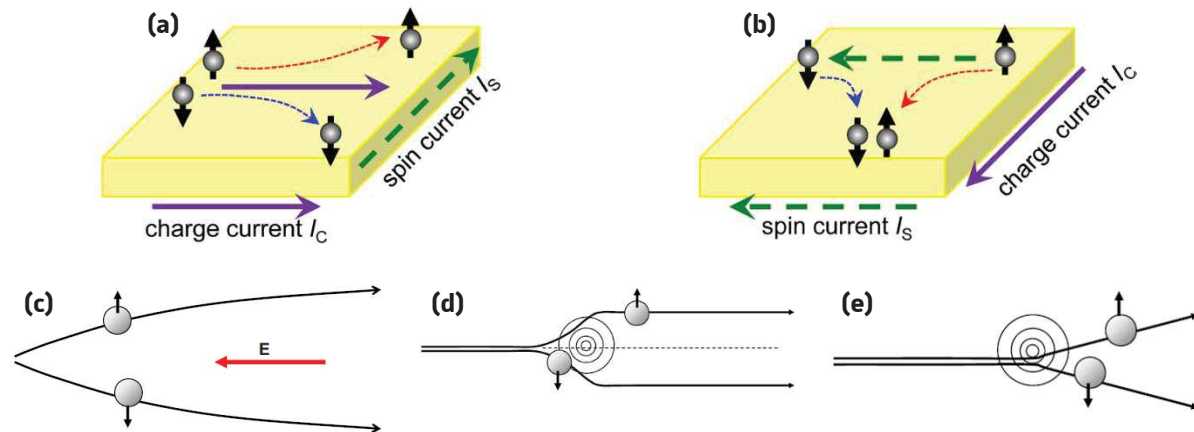


Figure I-12 : L'effet Hall de spin (a) et l'effet Hall de spin inverse (b). [44] Les trois mécanismes du SHE : la déviation intrinsèque (c), le saut latéral (d) et la diffusion oblique (e). [45]

Il existe trois types de mécanismes générant la dispersion des spins up et des spins down dans le matériau non ferromagnétique à fort SOC : la déviation intrinsèque, le saut latéral (*side jump*) et la diffusion oblique (*skew scattering*). Pour la déviation intrinsèque, l'application d'un champ électrique externe donne lieu à une déviation des spins perpendiculairement à la direction du champ [Figure I-12 (c)]. Ce type de mécanisme est observé pour les métaux $5d$ comme le Pt ($\theta_{SH} = 0,07$), le Ta ($\theta_{SH} = -0,15$) et le W ($\theta_{SH} = 0,3$). Dans le cas du saut latéral [Figure I-12 (d)], les électrons sont déviés dans des directions opposées par les

champs électriques opposés qui se produisent à l'approche et à la sortie d'une impureté. La diffusion oblique [Figure I-12 (e)] correspond à une diffusion asymétrique due au couplage efficace spin-orbite de l'électron ou d'une impureté dans le matériau. Ces deux derniers mécanismes sont observés pour des matériaux présentant des impuretés (par substitution d'éléments : dopage) comme dans le cas du $\text{Cu}_{1-x}\text{Ir}_x$, [44], [45]

Avec l'effet Hall de spin il est donc possible de générer un courant de spin dans des matériaux non-magnétiques présentant un couplage spin-orbite élevé. On peut comparer un STT par *spin filtering* et par SHE. Par *spin filtering*, le courant électrique est appliqué perpendiculairement au plan de la couche et $J_s = J \times \text{polarisation}$; par SHE, le courant électrique est appliqué dans le plan de la couche et $J_s = J \times \theta_{SH}$ avec $J = \text{courant/surface}$.

1.4.2.2. Éléments à fort couplage spin-orbite

Généralement, un électron possède à la fois un spin et un moment angulaire orbital. Le couplage spin-orbite (SOC) est un terme utilisé pour décrire de manière simplifiée une interaction dipolaire entre le spin d'un électron et un champ magnétique créé par le mouvement orbitaire de l'électron. Cette interaction crée un moment angulaire électronique total j avec un moment magnétique résultant $m = \gamma \cdot j$. La constante d'énergie du couplage spin-orbite peut être noté $\epsilon_{s.o.}$ et être simplifiée à :

$$\epsilon_{s.o.} \approx -\frac{\mu_0 \cdot \mu_B^2 \cdot Z^4}{4\pi \cdot a_0^3}$$

avec μ_0 la perméabilité du vide, μ_B le magnéton de Bohr, Z le numéro atomique et a_0 le rayon de Bohr.

Le couplage spin-orbite est important pour les électrons internes mais faibles pour les électrons de conduction et les courants macroscopiques. Plus l'élément est lourd (Z élevé) et plus l'interaction spin-orbite ($\epsilon_{s.o.}$) sera importante. De plus, le fait d'être plus proche du noyau aide à réduire l'interaction du champ cristallin, qui est en concurrence avec le SOC. Les électrons $3d$ des métaux de transition et $4f$ des éléments de terre rares présentent les meilleures constantes d'énergie de SOC. L'interaction spin-orbite est à l'origine d'un grand nombre de phénomènes les plus intéressants du magnétisme, notamment l'anisotropie magnétocristalline, la magnétostriction, la magnétorésistance anisotrope et l'effet Hall de spin. [15], [16]

1.4.2.3. Application de l'effet Hall de spin pour des dispositifs

Un courant de spin généré par effet Hall de spin peut également entraîner un spin torque. Le courant n'est pas appliqué à travers une jonction tunnel qui pourrait l'endommager par la forte densité de courant. Dans ce type de système, les lignes d'écriture et de lecture doivent être séparées. Le transfert de spin obtenu est plus efficace que pour les autres alternatives présentées précédemment. De nombreux systèmes, à base d'oxyde, de métaux et d'alliages sont de plus en plus étudiés. Parmi les systèmes les plus étudiés on peut citer le système à base de YIG (isolant ferromagnétique) et CoFeB (conducteur ferromagnétique).

Le $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) est un oxyde ferromagnétique non conducteur et le principal oxyde étudié dans des systèmes combinant un matériau non magnétique conducteur à fort SOC et un matériau ferromagnétique isolant pour le renversement de l'aimantation et la propagation/détection d'ondes de spin. [3] Il a été montré [Figure I-13 (a)] qu'il était possible de renverser l'aimantation d'un oxyde ferromagnétique, tel que le YIG par l'injection d'un courant de charge d'un métal comme le Pt, ouvrant la porte à l'étude de nouveaux systèmes. [46], [47]

Pai *et al.* [48] ont rapporté pour un système $W(5,2\text{ nm})|CoFeB(2\text{ nm})|MgO(1\text{ nm})|CoFeB(4\text{ nm})|Ta(4\text{ nm})|Ru(5\text{ nm})$ [Figure I-13 (b)], un effet Hall de spin géant dans des films de W. L'angle de Hall de spin trouvé de $0,30$ est suffisamment grand pour qu'un courant dans le plan puisse inverser efficacement l'orientation de l'aimantation d'une couche magnétique adjacente de CoFeB d'une MTJ à l'échelle nanométrique. Le renversement du courant est prévu en dessous de $50\ \mu A$ avec une densité de courant de de l'ordre de $1,8.10^{11}$ à $3,2.10^{11}$ A/m² en fonction de l'épaisseur de la couche de W (5,2 et 6,2 nm respectivement).

Cubukcu *et al.* [49] ont pour le même type de système que précédemment obtenu une hétérostructure $Ta(20\text{ nm})|FeCoB(1\text{ nm})|MgO|FeCoB(1,5\text{ nm})|Ta(5\text{ nm})|Ru(7\text{ nm})$, seul le métal à fort couplage spin-orbite étant modifié. La différence notable avec le système de Pai est la configuration magnétique des couches de CoFeB, qui par une simple modification des épaisseurs et des contraintes, présentent une aimantation qui passe d'une configuration dans le plan à une configuration perpendiculaire. Cubukcu *et al.* [49] pour un système $Ta|FeCoB$ ainsi que Miron *et al.* [2] pour un système $Pt(3\text{ nm})|Co(0,6\text{ nm})|AlO_x(1,6\text{ nm})$ ont permis de mettre en évidence la possibilité de renverser l'aimantation perpendiculaire d'une couche ferromagnétique (FeCoB et Co) par un courant de spin généré par l'injection d'un simple courant électrique dans le plan du tantale et du platine.

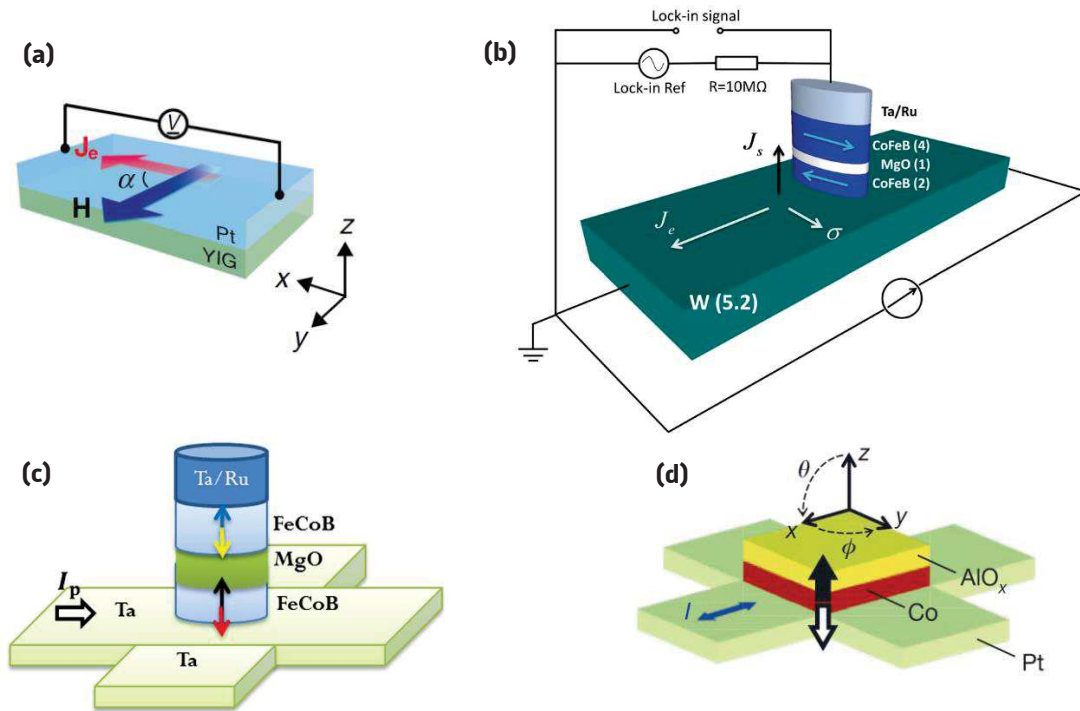


Figure I-13 : (a) Exemple de système étudié à base de Pt/YIG. [47] Représentation du système de Pai et al. à base de W/CoFeB (b) [48] et de Cubukcu et al. à base de Ta/FeCoB (c) [49]. (d) Système à base de Pt/Co/AlO_x présentant une PMA développé par Miron et al. [2]

I.5. Les oxydes fonctionnels

Les éléments et composés les plus étudiés dans les systèmes et dispositifs présentés précédemment sont essentiellement des métaux ou des alliages, et rarement des oxydes. Cependant les oxydes dits fonctionnels présentent de nombreux atouts permettant d'innover ces systèmes.

Les oxydes fonctionnels sont en général des oxydes de métaux de transitions (TMO). Ces oxydes sont étudiés pour leurs variétés de propriétés : ferromagnétisme, supraconductivité à haute température, transitions métal-isolant, piézoélectricité, polarisation de spin, magnétorésistance colossale, multiferroïcité (notamment coexistence de magnétisme et de ferroélectricité), isolant topologique, gaz d'électrons

bidimensionnel (2DEG), effet Hall anormal, etc. [45], [50]–[57] Dans ces oxydes, ce sont les électrons des orbitales d des éléments de la famille des métaux de transition qui jouent un rôle crucial dans leurs propriétés. Leurs électrons s sont transférés aux ions oxygènes.

Les propriétés de ces oxydes sont liées à l'interaction entre ces différents degrés de libertés : la symétrie du réseau, les orbitales, le spin et la charge. Quatre grands types de propriétés peuvent en découler : du magnétisme, du transport électrique, des propriétés optiques et/ou de la conductivité thermique. La coexistence des degrés de liberté :

- de charge et de spin peut conduire à des couplages entre les réponses électriques et magnétiques étudiés dans le cas de la magnétorésistance colossale et dans l'étude de composés multiferroïques ou/et magnétoélectriques pouvant présenter un double échange,
- de l'orbitale et du spin peut présenter un couplage spin-orbite utilisé dans l'étude de l'effet Hall de spin (présenté plus bas) et du super-échange,
- de l'orbitale et de la symétrie du réseau peut se traduire par la présence du champ cristallin et de l'effet Jahn-Teller,
- de la charge et de la symétrie de réseau peut provoquer la présence de bandes passantes et des polarons.

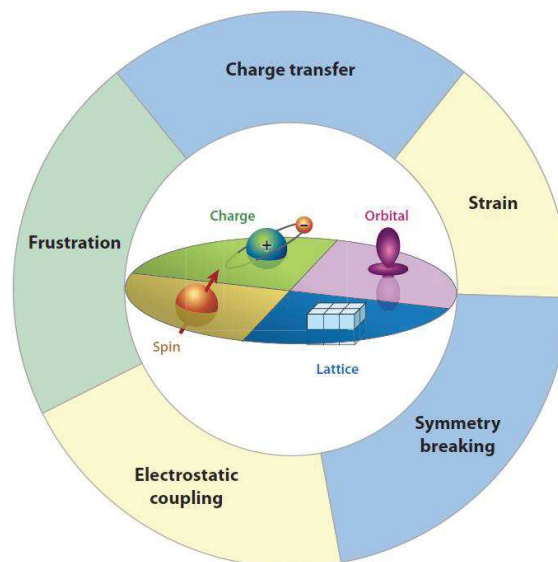


Figure 1-14 : Représentation schématique des degrés de liberté des oxydes de métaux de transition et effets pouvant modifier l'interaction entre ces degrés de liberté. [56]

Le comportement des oxydes de métaux de transition résulte des interactions complexes entre ces différents degrés de liberté. Ces interactions peuvent être modifiées par la présence de contraintes externes au matériau : interface entre le matériau et un matériau adjacent, rupture de symétrie, transfert de charge, couplage électrostatique, une tension ou une frustration pouvant conduire à de nouveaux phénomènes fascinants.

Les propriétés pouvant découler du matériau peuvent être plus variées et les applications plus diversifiées. Par l'interaction des degrés de liberté, peuvent exister trois ordres ferroïques : le ferromagnétisme, la ferroélectricité et la ferroélasticité [Figure I-15 (a)]. Un ordre ferromagnétique se traduit par l'apparition d'une aimantation dans le matériau sous l'action d'un champ magnétique. Un ordre ferroélectrique se traduit par une polarisation électrique (déplacement des ions) sous une sollicitation électrique. Un ordre ferroélastique se traduit par l'observation d'un cycle d'hystérésis d'une déformation mécanique du matériau soumis à une contrainte mécanique uniaxiale. Ces trois ordres sont tous reliés et il est possible de les coupler ensemble. La coexistence, dans un matériau, d'au moins deux de ces ordres conduit à un matériau multiferroïque. Dans ce type de matériau les propriétés de chaque ordre sont ordonnées. On trouve trois types de matériaux multiferroïques : les piézoélectriques (ordres diélectrique et élastique), les magnétoélectriques (ordre magnétique et diélectrique) et les magnétoélastiques (ordres élastique et magnétique). Il existe aussi des matériaux dits magnétoélectriques présentant un couplage entre les propriétés électriques et magnétiques. Ces matériaux multifonctionnels sont très prometteurs dans l'idée qu'ils pourraient permettre la réalisation de nouvelles fonctionnalités dans des dispositifs électromagnétiques comme le contrôle de l'aimantation par un champ électrique. Des exemples de

composés présentant ce type de fonctionnalités sont présentés en Figure I-15 (b). Le nombre de matériaux présentant ce type de caractéristique est limité, on trouve ainsi des oxydes de structure spinelle (CoCr_2O_4) et essentiellement de structure pérovskite (BiFeO_3 , TbMnO_3 , ...).

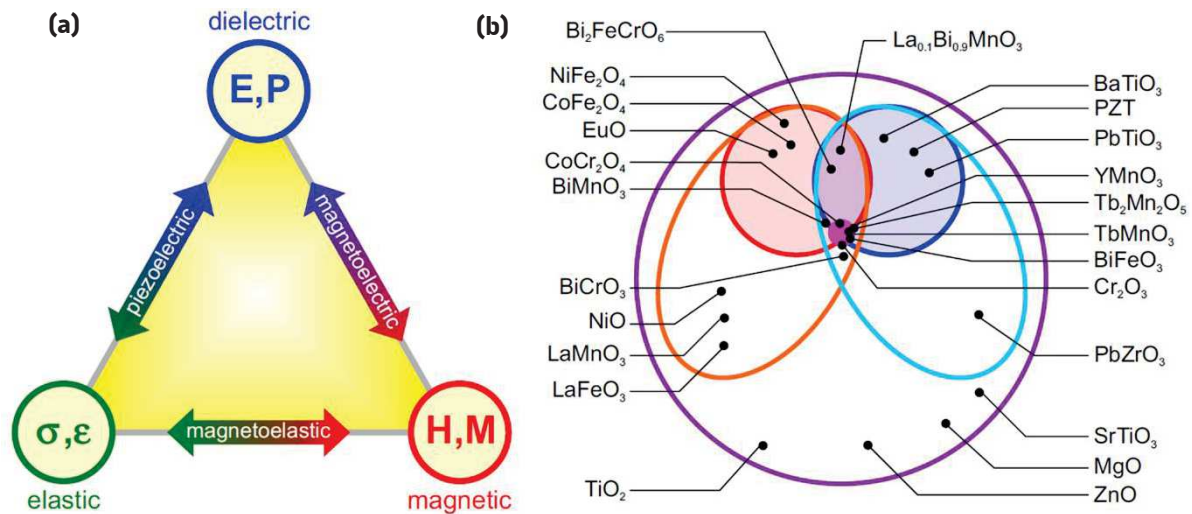


Figure I-15 : (a) Représentation des réponses de la matière condensée face à un stimulus : les réponses sous un champ électrique (E), sous un champ magnétique (H) et sous contrainte mécanique (σ) sont, respectivement, une polarisation (P), une aimantation (M) et un stress (ε). (b) Représentation des oxydes isolants : le grand cercle (en violet) représente tous les oxydes isolants parmi les oxydes que l'on trouve polarisable (ellipse cyan) et magnétisable (ellipse orange). À l'intérieur de chaque ellipse, le cercle représente les matériaux avec une polarisation spontanée (ferroélectrique en bleu) et/ou une aimantation spontanée (ferromagnétique et ferrimagnétique en rouge). En fonction de la définition, les multiferroïques correspondent à l'intersection entre les ellipses ou les cercles. Le petit cercle en magenta au centre représente les systèmes présentant un couplage magnétoélectrique. [58]

I.5.1. Les pérovskites

Les pérovskites sont une classe des matériaux qui présente un grand intérêt dans la communauté scientifique par leur éventail de propriétés. En fonction de la combinaison des cations dans la structure le matériau peut être conducteur (même supraconducteur) ou isolant, peut présenter de la ferroélectricité ou un ferromagnétisme, ou peut présenter un comportement optique non linéaire.

I.5.1.1. La structure cristalline des pérovskites

La structure cristalline des oxydes de type « pérovskite », de formule ABO_3 où A et B sont des cations, et où généralement A est un cation alcalino-terreux ou un élément de terre rare et B un métal de transition (le plus souvent Fe , Co , Ni , Mn , Ti , Ru et Ir) adopte, dans le cas idéal, une structure cubique de groupe d'espace $Pm-3m$ (Figure I-16).

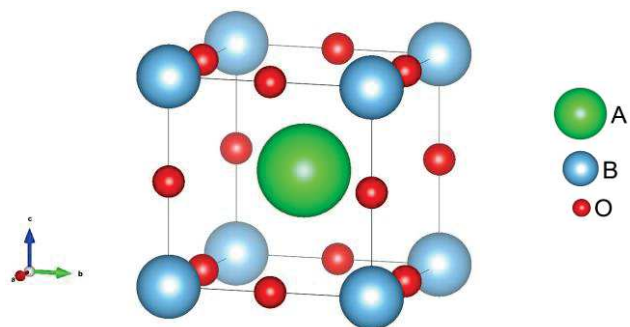


Figure I-16 : Structure cubique de type pérovskite.

Dans cette structure, le cation B est entouré de six anions O^{2-} coordonnés formant un octaèdre BO_6 qui donne des chaînes $\dots\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}\dots$ avec dans angles de liaison $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ de 180° . Les plus gros cations occupent des sites vacants entre les octaèdres et correspondent aux sites du cation A . Cet octaèdre est

fondamental car il permet le saut des électrons des orbitales d d'un élément vers les orbitales d d'un autre. En fonction de la forme, de la taille et de la position de cet octaèdre, les propriétés en seront affectées. Dans cette structure le réseau d'anions O^{2-} favorise les grands déplacements d'électrons. La coordinence entre les cations A et l'oxygène est de 12 et celle des cations B avec l'oxygène est de 6. Le paramètre de maille de ce type de composé cubique est compris entre 3,80 et 4,00 Å. [59]

Ce type de structure à l'avantage de s'adapter à la valence des cations A et B : $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ et $A^{+3}B^{+3}O_3$. Ce large éventail de valence permet d'obtenir un nombre d'oxydes de type pérovskite illimité comme des manganites, des ruthénates, des nickelates, des titanates ou encore des iridates. Cependant dans la pratique, la plupart des pérovskites ABO_3 présentent diverses distorsions structurales qui réduisent la symétrie de l'oxyde par rapport à l'arrangement cubique. En fonction de la périodicité des atomes la structure cristalline diffère. On retrouve ainsi le $FeSiO_3$ dans une structure triclinique, le $BiMnO_3$ en structure monoclinique, le $GdFeO_3$ en structure orthorhombique, le $BaTiO_3$ en structure tétragonale ou encore le $YMnO_3$ en structure hexagonale.

Chaque cation a une taille différente et en fonction de ceux qui composent l'oxyde, une distorsion du réseau cristallin en résulte. Cette distorsion peut être quantifiée par le facteur de tolérance de Goldsmith (noté t_f) selon la relation :

$$t_f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

avec r_A , r_B et r_O les rayons ioniques des ions A, B et O respectivement. Une structure cubique parfaite est obtenue pour un $t_f = 1$. Pour un t_f compris entre 0,89 et 1,0, la structure est toujours de type cubique. En revanche, un t_f en dessous 0,89 se traduit par une transition structurale de la pérovskite vers une plus basse symétrie et donne des structures de type orthorhombique ou rhomboédrique. [60], [61] D'une manière générale, un t_f inférieur à 1 correspond à un cation A trop petit qui se traduit par une rotation et un tilt des octaèdres (par exemple du $PbTiO_3$ qui adopte une structure quadratique). Un t_f supérieur à 1 est rencontré lorsque le cation B est trop petit dans les octaèdres et qu'elle se traduit par une distorsion polaire (par exemple du $PbZrO_3$ qui adopte une structure orthorhombique). [62] Ces déformations sont illustrées en Figure I-17.

Voici quelques facteurs de tolérance calculés à partir des rayons ioniques listés dans le Tableau I-1 de pérovskites étudiées durant cette thèse : 1,00 pour $SrTiO_3$, 0,98 pour $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$, 0,71 pour $LaAlO_3$ et 0,99 pour $SrRuO_3$.

Tableau I-1 : Rayons ioniques effectifs en fonction du nombre de coordination. « b » et « h » correspondent aux états bas spin et haut spin. [63]

Ion	Coordinence	Rayon ionique (Å)
Bi^{3+}	[6]	1,03
Cr^{3+}	[6]	0,615
Fe^{3+}	[6]	0,55 (b) – 0,645 (h)
La^{3+}	[12]	1,36
Mn^{3+}	[6]	0,58 (b) – 0,645 (h)
Mn^{4+}	[6]	0,530
O^{2-}	[6]	1,40
Ru^{4+}	[6]	0,620
Sr^{2+}	[12]	1,44
Ti^{4+}	[6]	0,605

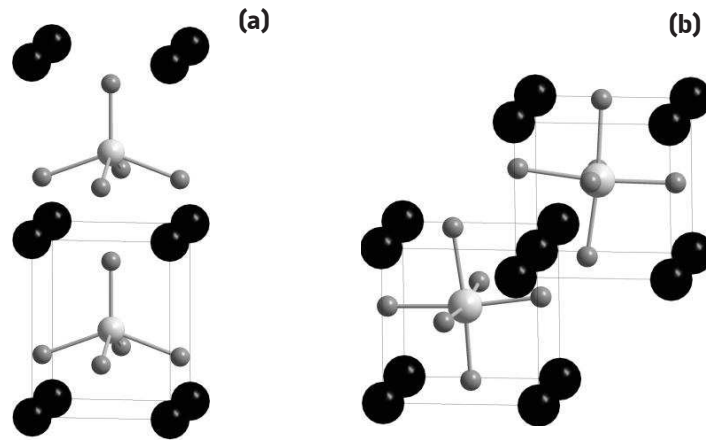


Figure I-17 : Représentation des déformations d'une structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance, pour $t > 1$ (a) et pour $t < 1$ (b). [62]

En fonction de la déformation de la structure les propriétés de certains matériaux peuvent être altérées. Un des moyens d'y remédier et de le faire croître en couches minces sur des substrats dont la structure est compatible à celle de l'oxyde pérovskite avec des paramètres de maille différents. Cette différence de paramètre de maille induit une déformation dans la structure de la pérovskite en raison du changement des énergies des différents degrés de liberté (maille, charge, orbitale et spin). Par le biais de couches minces contraintes, de nouvelles propriétés peuvent être obtenues par rapport au même oxyde en massif structurellement désordonné. [64] Ces déformations peuvent être de nature différente, des exemples sont donnés en Figure I-18 (a). [65]

Une contrainte exercée sur une couche mince de pérovskites peut induire une déformation de l'octaèdre BO_6 traduite par une contraction (①) ou un allongement (②) des longueurs équatoriales des liaisons B-O dans le plan du substrat [Figure I-18 (a)]. L'octaèdre peut également s'adapter aux changements liés aux paramètres du réseau du substrat par une rotation perpendiculairement (③) ou parallèlement (④) au plan du substrat. Les distorsions et les inclinaisons des octaèdres de la structure pérovskite peuvent être décrites à l'aide de la notation de Glazer : $a^{\#}b^{\#}c^{\#}$ où a , b et c correspondent aux rotations autour des axes quaternaires $[100]$, $[010]$ et $[001]$ de la maille cubique et les exposants indiquent si les octaèdres adjacents (dans des plan parallèles) tournent en phase (+), en hors phase (-) ou pas du tout (o) [Figure I-18 (b)]. Une inclinaison de type $a^{\circ}a^{\circ}c^+$ et $a^{\circ}a^{\circ}c^-$ est en phase (c^+) et hors phase (c^-) correspondent à une rotation autour de l'axe z (structure tétragonale). Une inclinaison de type $a^+a^+c^{\circ}$ et $a^-a^-c^{\circ}$ produit des rotations similaires de l'octaèdre mais cette fois-ci dans le plan xy (structure orthorhombique). La rotation des octaèdres peut se faire selon trois axes (α , β et γ) qui se croisent au centre du métal de transition. À partir de son modèle, en combinant les différentes rotations et la géométrie de la symétrie, Glazer a obtenu un ensemble de 23 groupes d'espaces possibles. [66]

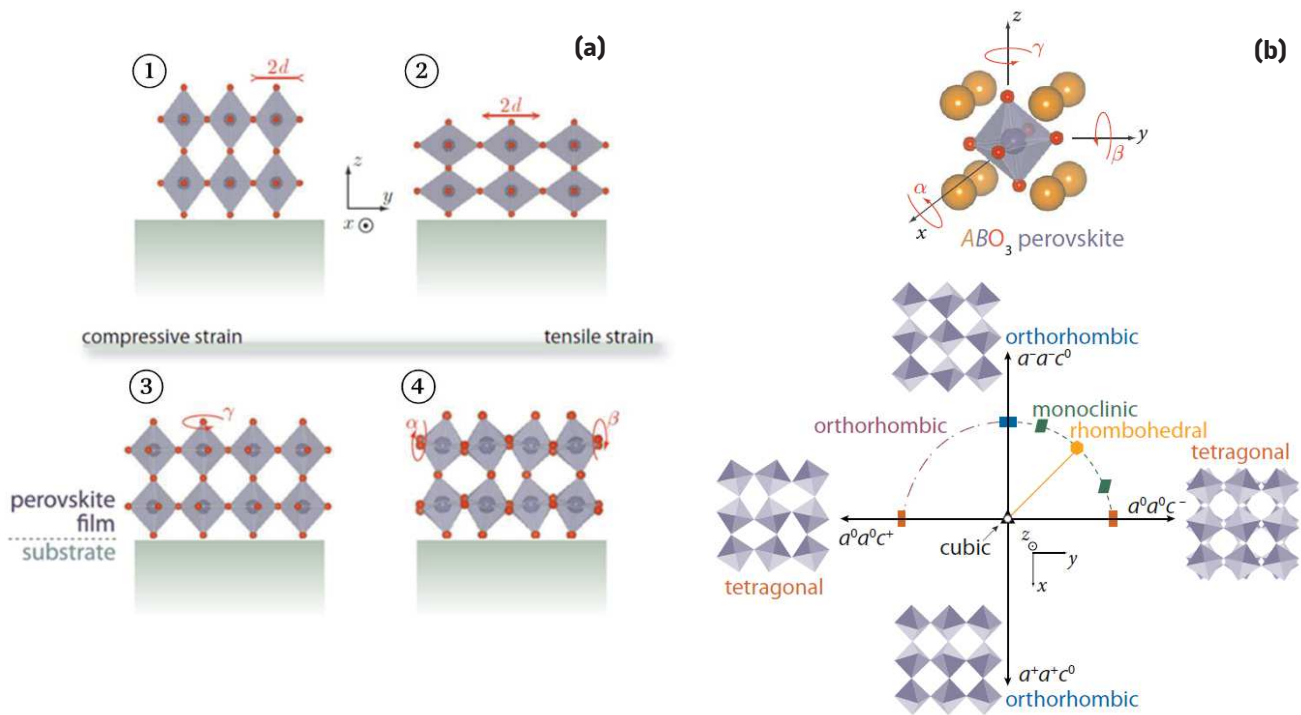


Figure I-18 : (a) Illustration des types de contraintes pouvant être exercées sur les octaèdres BO_6 de l'oxyde en couche mince sur un substrat. L'octaèdre peut s'adapter au changement induit par le substrat par contraction ou étirement des liaisons B-O, mais aussi par une rotation parallèlement ou perpendiculairement au plan du substrat. (b) Représentation des types de rotation des octaèdres et des relations entre une structure pérovskite cubique idéale et des structures pérovskites tétragonale (ou quadratique), orthorhombique et monoclinique. [66]

1.5.1.2. Les pérovskites en spintronique

Les applications des pérovskites en spintronique sont diverses et dépendent des cations présents dans la structure et leur stœchiométrie. Ces cations sont généralement des métaux de transition et en fonction d'eux les propriétés intrinsèques et extrinsèques des matériaux seront différentes. Les pérovskites les plus connues sont le $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$, un oxyde ferromagnétique demi-métallique, le $SrRuO_3$, un oxyde ferromagnétique conducteur, le $BiFeO_3$, un oxyde multiferroïque (AFM/FE), $LaNiO_3$, un supraconducteur et bien d'autres.

En fonction de l'état de l'oxyde, massif (poudres) ou couches minces, les phénomènes et les propriétés physiques des oxydes de type pérovskite peuvent différer. Des exemples sont donnés en Figure I-19. Un des moyens utilisés pour observer de nouvelles fonctionnalités d'un matériau par rapport au massif est de déformer sa structure en réalisant des couches minces épitaxiées. Pour de tels dépôts, différentes techniques sont couramment utilisées : l'ablation laser pulsé, l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique, l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE) ou encore par simple dépôt de solution chimique. Le dépôt de la couche mince se fait sur un substrat monocristallin qui peut induire une déformation élastique de la maille du matériau déposé soit en compression, soit en élongation. [64], [67]

En résumé, les pérovskites présentent une grande variété de propriétés physiques et chimiques qui les rendent intéressantes pour la recherche fondamentale et les applications technologiques.

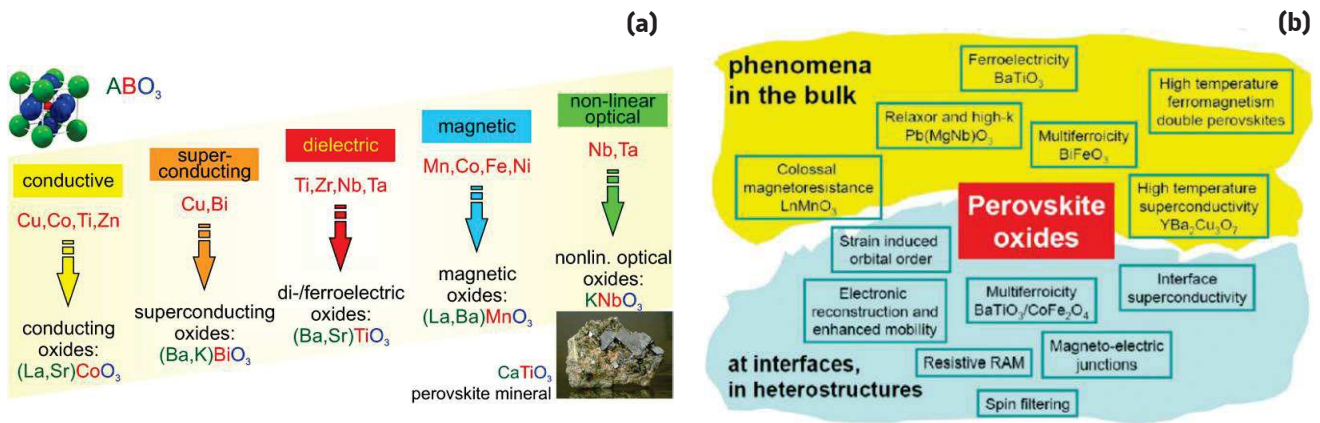


Figure I-19 : (a) Oxydes fonctionnels de type pérovskite. [58] (b) Exemples de propriétés observés chez certaines pérovskites en massif et couches minces. [68]

I.5.2. Le La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO)

Le composé La_{1-x}Sr_xMnO₃ (ou LSMO), est un oxyde composé initialement de manganite de lanthane LaMnO₃ (abrégié en LMO) dopé au strontium qui substitue une certaine quantité x de La dans la formule La_{1-x}Sr_xMnO₃. Il peut également être vu comme un mélange de LaMnO₃ et de SrMnO₃, tous deux des isolants antiferromagnétiques avec une température de Néel de 139 K et 260 K, respectivement. [69], [70] On va s'intéresser à la structure cristalline et électronique du LSMO et aux propriétés magnétiques et électriques en massif et en couche mince.

I.5.2.1. Description de la structure du LSMO

a. Structure cristalline et électronique

À 300 K, en massif et sans contrainte, le LSMO cristallise dans une structure rhomboédrique de type pérovskite ABO₃ où A correspond au lanthane et B correspond au manganèse, de groupe d'espace R-3c (n° 167) et de paramètre de maille $a = 5,4907 \text{ \AA}$ et $c = 13,3245 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS 00-051-0409). [71]

Lors d'un dépôt de couche mince sur un substrat, la structure cristalline peut être déformée (compression ou élongation) selon l'axe de croissance. Au niveau même de la structure, cette déformation peut se traduire par une modification de la rotation de l'octaèdre BO₆, l'inclinaison, la distorsion et/ou un changement de la longueur de liaison B-O par rapport au matériau en massif. Tout dépend du substrat utilisé.

La Figure I-20 (a) présente la structure rhomboédrique du LSMO massif de groupe d'espace R-3c dans laquelle la rotation des octaèdres est de type $\bar{a}\bar{a}\bar{a}$ selon la direction [111]. Si l'on dépose ce LSMO sur un substrat de structure cubique orienté (100), la rotation hors phase de l'octaèdre BO₆ autour de l'axe [111] entraîne une distorsion de cisaillement dans le plan des angles de la maille. Une projection tridimensionnelle de la structure sur le plan ab bidimensionnel montre l'angle entre les vecteurs du réseau a et b différents de 90° [Figure I-20 (b)]. Imposer une contrainte par un substrat cubique sur le LSMO peut forcer cet angle interaxial dans le plan à 90° [Figure I-20 (c)]. Cette modification dans le plan (ab) ne conduit pas à une modification des angles hors du plan. Une croissance pseudo-cubique (c.-à-d. quadratique, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) peut être obtenue.

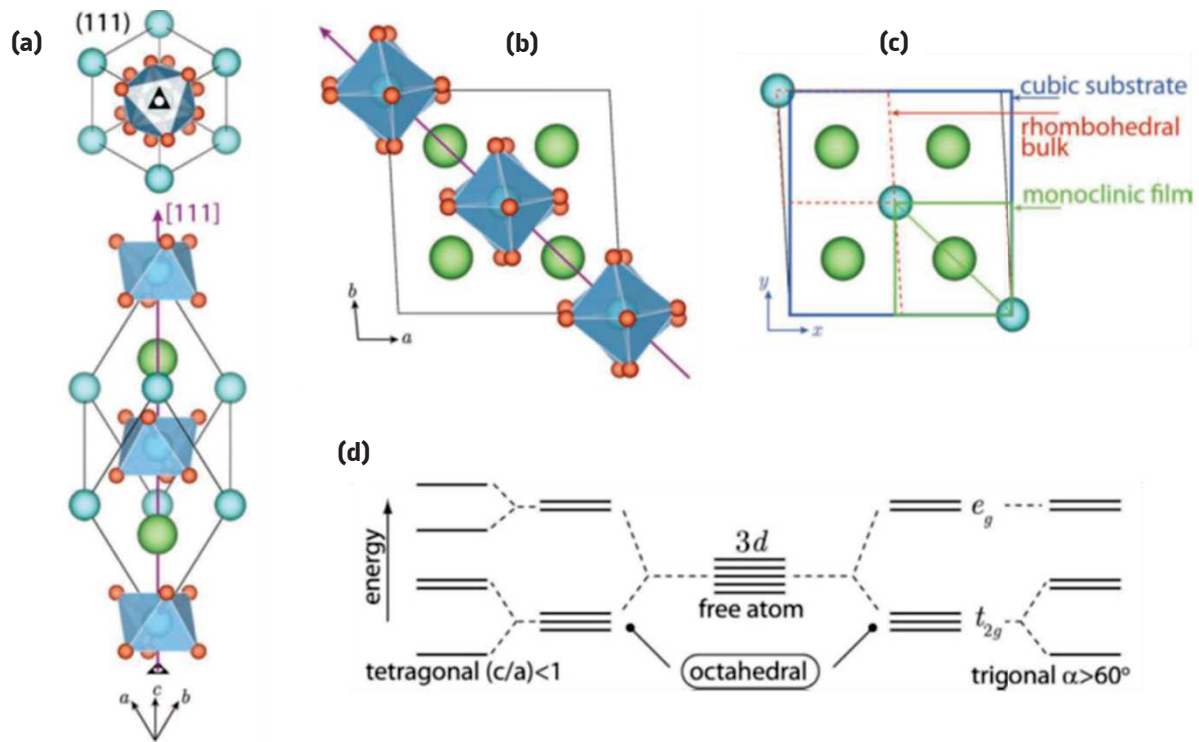


Figure I-20 : (a) Structure d'une pérovskite rhomboédrique présentant une rotation des octaédres de type $a'a'a'$ selon la direction $[111]$ (flèche violette). (b) Projection de la structure 3D présentée en (a) dans un plan épitaxié ab . (c) Une même projection que (b), sans la représentation des oxygènes pour plus de clarté, permet d'illustrer comment une structure rhomboédrique peut être contrainte par un substrat cubique. (d) Effet de la différence de symétrie sur la répartition des niveaux électroniques des électrons $3d$. [66]

Les propriétés électroniques du LSMO sont fortement corrélées avec la structure cristalline. À l'état libre, les ions manganèse possèdent une configuration électronique de type $3d^n$ avec $n = 5, 4$ et 3 correspondant respectivement aux degrés d'oxydation des ions manganèse Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} . Les orbitales d sont dégénérées. Le remplissage de ces orbitales se fait en respectant la première règle de Hund : pour minimiser les énergies de répulsion coulombienne, l'ajout d'un électron dans une orbitale libre d'un système ayant un spin non nul se fait de manière à obtenir une multiplicité de spin maximal. Lorsque l'ion manganèse se trouve dans un environnement anionique de symétrie octaédrique, les orbitales $3d$ subissent le champ anisotrope de ligands et leurs énergies seront différentes. Il en résulte une levée de dégénérescence des orbitales d du Mn et génère un triplet t_{2g} (composé des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un doublet e_g (provenant des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}), comme illustré en Figure I-21. La différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g , notée $10D_q$ ou Δ_{CF} , représente le « splitting » du champ cristallin, il est de 1,5 eV.

La dégénérescence des niveaux est accentuée par les distorsions du réseau qui abaissent la symétrie cristalline. Ce phénomène s'appelle effet Jahn-Teller selon lequel les systèmes électroniques des états dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de plus basse énergie provoquant une dégénérescence élevée. La distorsion tétraogonale de l'octaèdre MnO_6 abaisse énergétiquement le niveau du triplet t_{2g} par rapport au niveau e_g . Une élévation de l'octaèdre (Figure I-21) correspond à une occupation de l'orbitale d_{z^2} . Au contraire, une compression de l'octaèdre se traduira par une occupation de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Les distorsions interagissent entre elles pour minimiser l'énergie élastique du réseau qui conduit à des modifications majeures de la structure cristalline ainsi que des propriétés physiques de ces oxydes. La modification de la symétrie de la maille de la pérovskite a des conséquences sur ces propriétés. Le changement de la symétrie de la position du site cationique du métal de transition peut modifier le champ cristallin des orbitales d . Deux exemples des niveaux énergétiques des orbitales d de l'ion de métal de transition en site octaédrique obtenus dans une symétrie tétraogonale et trigonale sont représentés en Figure I-20 (d).

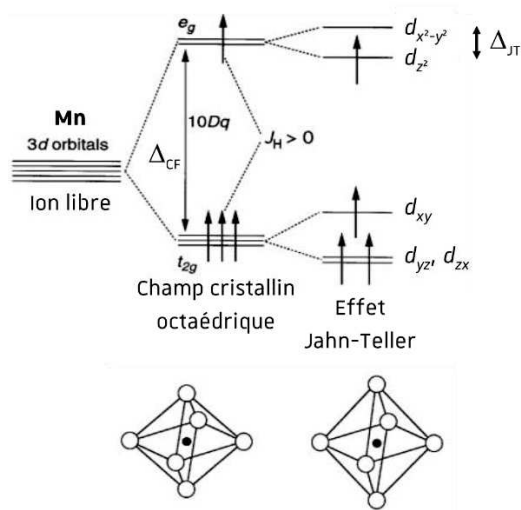


Figure I-21 : Champ cristallin et effet Jahn-Teller sur les orbitales 3d du Mn en géométrie octaédrique. [72]

La substitution des cations trivalent La^{3+} par des cations divalents Sr^{2+} modifie le caractère antiferromagnétique du LaMnO_3 en LSMO ferromagnétique. [73] En dopant le LMO avec du Sr^{2+} , la valence du Mn^{3+} devient une valence mixte Mn^{3+} ($3d^4$) et Mn^{4+} ($3d^3$). Le changement du comportement magnétique s'explique par le mécanisme de « double échange » entre cette double valence, dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct cation-cation est nul. L'énergie du système sera minimale lorsque l'organisation des spins des cations de Mn voisins sera parallèle conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et en même temps à une délocalisation des électrons (Figure I-22). Il y a un couplage ferromagnétique entre les spins maximal entre les électrons de cœur t_{2g} et ceux situés sur les orbitales e_g . Les électrons des orbitales e_g assurent le transport électrique.

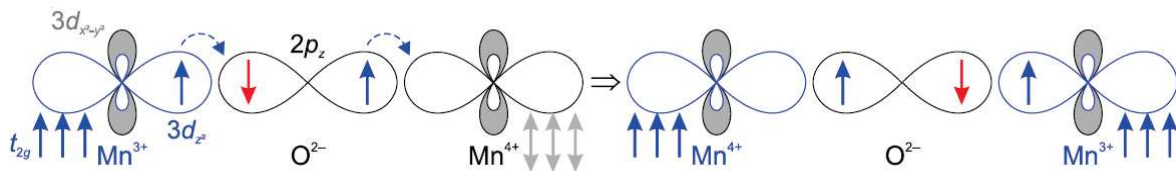


Figure I-22 : Représentation du phénomène de double échange entre les orbitales $3d_{z^2}$ des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} via les orbitales $2p_z$ de l' O^{2-} . [58]

Dans l'état de valence Mn^{4+} les états t_{2g} bas sont occupés par trois électrons à spin parallèles formant un spin $S = 3/2$ alors que dans l'état de valence Mn^{3+} ($S = 2$) l'électron supplémentaire occupe un état e_g supérieur. Pour une valeur de x dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ compris entre 0,3 et 0,4, le ratio des ions Mn^{3+} - Mn^{4+} est à peu près égale. La bande de conduction du LSMO est remplie à plus de la moitié. La bande t_{2g} est entièrement occupée de spin up et la bande e_g l'est partiellement, elles sont séparées par des bandes minoritaires vides par une énergie de Hund d'environ 2,5 eV. Pour les deux orientations de spin, les états $2p$ de l'oxygène sont complètement occupés et la structure électronique près du niveau de Fermi est déterminée par l'hybridation entre les états e_g majoritaires du Mn et les états $2p$ de l'oxygène. Les états des spins minoritaires et la bande $2p$ de l'oxygène sont séparées par une bande interdite isolante et donc seuls les porteurs majoritaires sont présents au niveau de Fermi. Le LSMO est donc un demi-métal pour des valeurs de x comprises entre 0,3 et 0,4. La polarisation de spin du LSMO au niveau de Fermi est de 100 % alors qu'elle n'est que de 40 % pour les métaux de transition $3d$ ferromagnétiques. [74]

Dans le cas de la symétrie octaédrique du manganèse dans une structure de type pérovskite, deux de ses cinq niveaux $3d$ dégénérés, nommés e_g sont dirigés vers les sites d'oxygène chargés négativement (O^{2-}) de l'oxygène, tandis que les trois autres, nommés t_{2g} , sont en diagonale entre ces sites.

b. Structure cristalline du LSMO en couche mince

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'étude de la croissance et des propriétés de couches minces de LSMO en fonction des contraintes sur différents substrats. [75]–[87] En fonction du substrat, la structure du LSMO est contrainte dans le plan du substrat. Les substrats utilisés sont de structure cubique pour contraindre la structure rhomboédrique du LSMO. Dans tous les cas, la structure obtenue du LSMO est dite pseudo-cubique (c.-à-d. quadratique) caractérisée par des paramètres de maille dans le plan identiques contraints par le substrat, un paramètre de maille hors-du-plan non contraint par le substrat mais différent du paramètre de maille du LSMO massif (volume de la maille constant pour de faibles déformations) et des angles de 90° . En fonction des paramètres de maille des substrats par rapport à ceux du LSMO [$a = 3,890 \text{ \AA}$ pour un LSMO de structure cubique, JCPDS 04-013-6950] deux tendances sont observées : une compression ou un étirement de la maille.

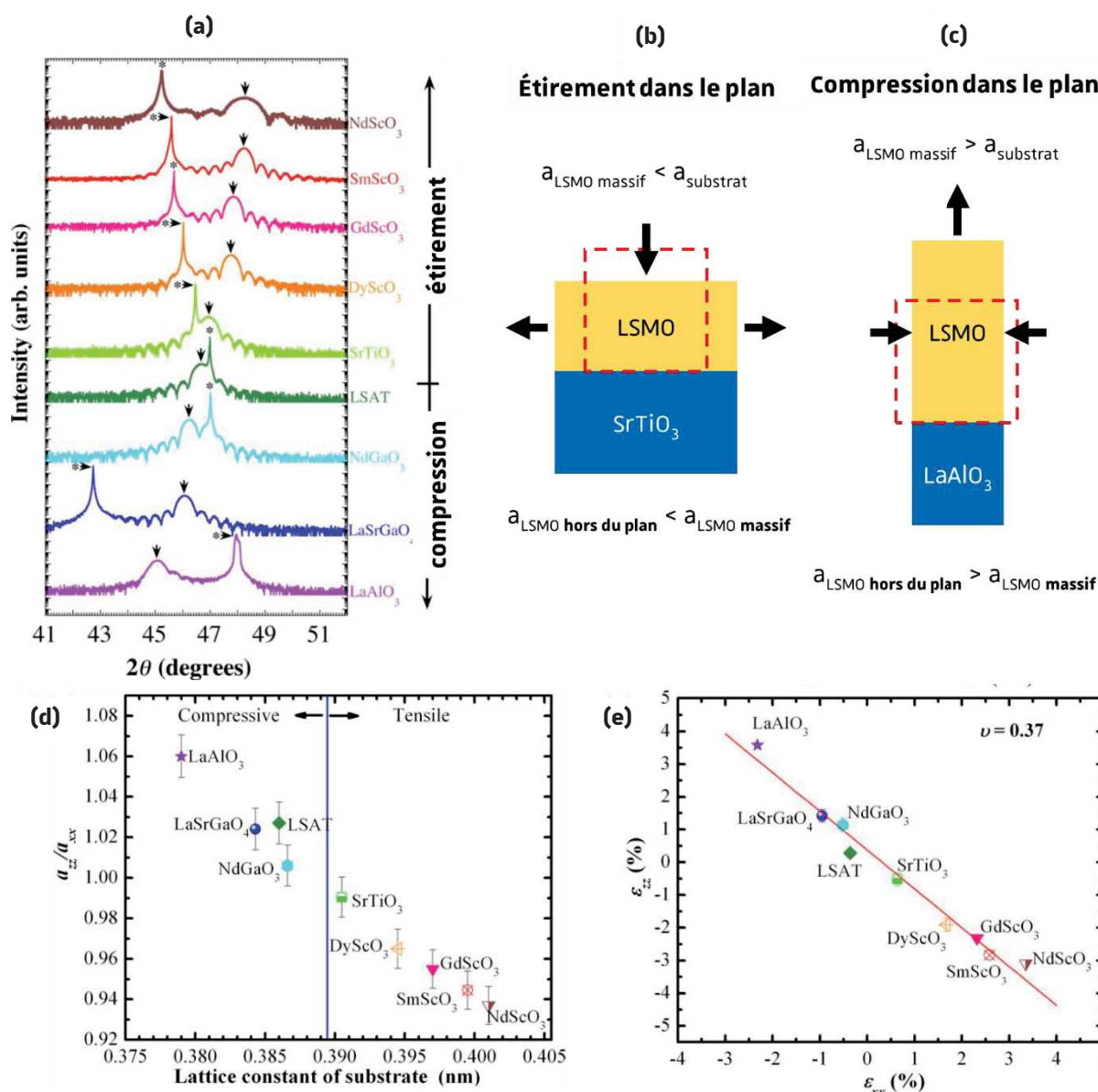


Figure I-23 : (a) Diffractogrammes de couches minces de LSMO de 22 nm déposées sur différents substrats (pour NdScO₃ la couche de LSMO est de 10 nm). L'astérisque donne la position du pic (002) du substrat et la flèche noire celle du pic (002) du LSMO. Représentation de la déformation de la maille du LSMO dans le cas d'un étirement (b) et d'une compression (c) dans le plan du substrat. Le carré en pointillé rouge représente une structure cubique non contrainte. (d) Rapport entre le paramètre de maille a_{xx} dans le plan a_{zz} hors du plan des couches de LSMO. En fonction du paramètre de maille dans le plan du substrat. (e) Contrainte du réseau hors du plan ϵ_{zz} en fonction de la contrainte du réseau dans le plan ϵ_{xx} . [83]

Les diffractogrammes de couches minces de LSMO épitaxiées sur différents substrats sont présentés en Figure I-23 (a). En fonction des paramètres de maille du substrat, la maille contrainte du LSMO s'adapte en modulant ses paramètres de maille dans le plan pour tendre vers ceux du substrat. Le changement du paramètre de maille hors du plan de croissance s'adapte à la contrainte en diminuant par rapport au paramètre de maille du massif dans le cas d'un étirement de la maille et augmente dans le cas d'une compression exercée dans le plan du substrat [Figure I-23 (b, c)]. Plus le paramètre de maille du substrat diminue par rapport à celui du LSMO et plus le paramètre de maille hors du plan du LSMO va augmenter et inversement. La réponse de la maille du LSMO semble évoluer linéairement par rapport à la contrainte exercée par le substrat [Figure I-23 (d, e)].

I.5.2.2. Propriétés magnétiques

Dans ce type d'oxyde et pour ce type d'application visé (MTJ) les propriétés magnétiques sont primordiales. En fonction de son format, en massif ou en couche mince et des contraintes liées à son environnement, les propriétés obtenues vont différer. Elles sont présentées ci-dessous.

a. LSMO massif

La possibilité de moduler la composition en La et Sr dans la structure du LSMO permet d'obtenir un éventail de propriétés électriques et magnétiques différentes. Dans cette partie on ne s'intéresse qu'aux propriétés magnétiques. Un diagramme de phase de l'évolution des comportements magnétiques du $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ en fonction de x et de la température est présenté en Figure I-24.

En fonction de la composition et de la température six différents états magnétiques peuvent être observés. La composition qui nous intéresse est celle qui présente un comportement ferromagnétique et la température de Curie la plus élevée. Ainsi celle qui présente ces caractéristiques est comprise entre $0,3 < x < 0,4$ et est plus particulièrement égale à $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ aussi notée $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. À cette composition la température de Curie est de 370 K. [72]

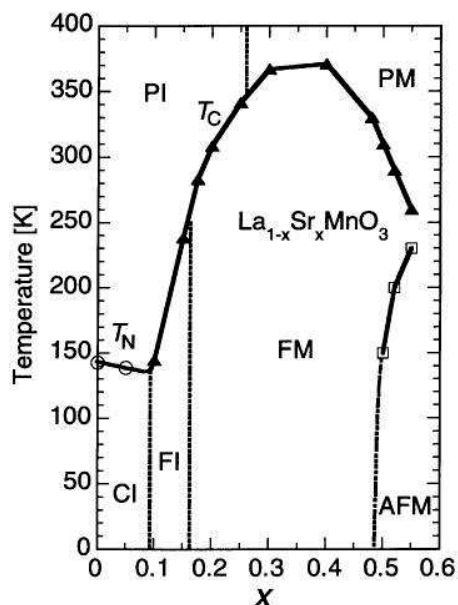


Figure I-24 : Diagramme de phase de la composition (x) en Sr dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ en fonction de la température. Les cercles ouverts correspondent à des températures de Néel (T_N) et les cercles fermés à des températures de Curie (T_C). Les abréviations signifient paramagnétique isolant (PI), paramagnétique métallique (PM), « spin-canted » isolant (CI), isolant ferromagnétique (FI), ferromagnétique métallique (FM) et antiferromagnétique métallique (AFM). [72]

b. LSMO en couche mince

Le substrat présentant le moins de contrainte par rapport aux paramètres de maille du LSMO est le SrTiO_3 . Deux études ont été réalisées pour des couches minces de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ déposées sur ce substrat dans un cas à différentes pressions [Figure I-28 (a-b)] et dans un second pour différentes épaisseurs [Figure I-28 (c-d)]. On observe que pour de mêmes épaisseurs de couche, plus la pression de dépôt est élevée et plus la température de Curie du LSMO est élevée, son champ coercitif est petit et son aimantation à saturation élevée proche de celle du LSMO massif. L'autre influence importante est le comportement magnétique du LSMO par rapport à sa propre épaisseur. Comme on peut s'y attendre plus son épaisseur est élevée et plus sa température de Curie augmente, avec un maximum au-delà de 26 mailles (u.a.). En dessous de 13 u.a. la température de Curie chute en dessous de la température ambiante. Cette variation d'épaisseur a aussi une influence sur les cycles d'hystérésis où l'on peut observer que les champs coercitifs les plus faibles et les aimantations à saturation les plus proches du LSMO massifs sont obtenues pour les couches les plus épaisses (supérieures à 26 u.a.). Il semble donc y avoir une épaisseur critique à 10 nm (26 u.a.). Le champ coercitif et la température de Curie semblent corrélés car lorsque l'un augmente l'autre diminue et inversement. Cette étude met donc en évidence une couche morte de 8 u.a. soit environ 3,2 nm qui représente l'épaisseur minimum pour laquelle on observe un comportement magnétique et électrique pour un dépôt de LSMO sur du SrTiO_3 . [88] D'autres travaux présentent une épaisseur de couche morte comprise entre 3 et 5 nm pour du LSMO sur du SrTiO_3 (faible contrainte) et entre 5 et 8 nm pour du LSMO sur LaAlO_3 (contrainte importante). Ces résultats sous-entendent qu'en augmentant la contrainte l'épaisseur de couche morte magnétique augmente. [89]

Une autre étude sur l'influence de la contrainte du substrat sur les propriétés magnétiques d'une couche mince d'une vingtaine de nanomètre est présentée en Figure I-28 (e). On constate que plus la différence de paramètre de maille entre le substrat et LSMO est importante (plus la contrainte exercée est importante), plus la température de Curie diminue. [83]

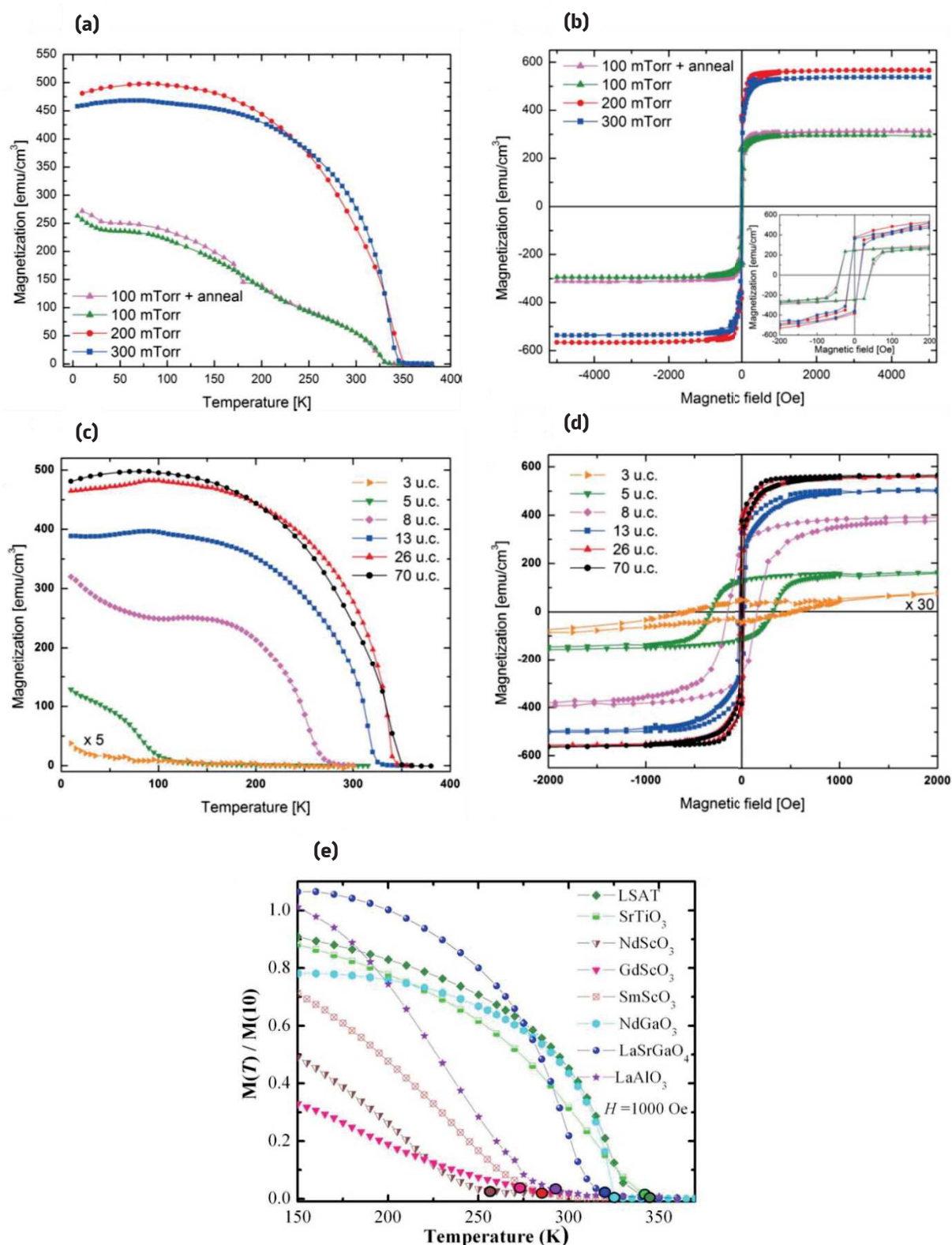


Figure I-25 : Propriétés magnétique d'une couche mince de 28 nm d'épaisseur de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ déposée sur $\text{SrTiO}_3(001)$ sous différentes pressions en oxygène : (a) mesure d'aimantation en fonction de la température sous un champ de 100 Oe et (b) mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique, selon la direction [100]. Propriétés ferromagnétiques de couches minces de LSMO de différentes épaisseurs sur $\text{SrTiO}_3(001)$: (c) mesure d'aimantation en fonction de la température sous un champ de 100 Oe et (d) mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique, selon la direction [100]. [88] (e) Variation de l'aimantation normalisée à 10 K en fonction de la température pour une couche mince de 22 nm de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ refroidie sous un champ de 1 kOe et déposées sur différents substrats (10 nm d'épaisseur sur NdScO_3). [83]

c. Modulation de l'anisotropie magnétique du LSMO en couche mince

Tsui *et al.* ont réalisé des études magnétiques sur des couches minces de $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ de 25 et 50 nm déposées par pulvérisation cathodique sur deux substrats : $\text{SrTiO}_3(001)$ et $\text{LaAlO}_3(001)$. [78] La Figure I-23 présentait un large éventail de couches minces de LSMO déposées sur différents substrats, un dépôt réalisé sur du SrTiO_3 induisait une structure du LSMO étirée dans le plan tandis qu'un dépôt réalisé sur du LaAlO_3 induisant une structure du LSMO comprimée dans le plan du substrat ($a_{\text{LSMO},\parallel} = 3,79 \text{ \AA}$, $c_{\text{LSMO},\perp} = 3,99 \text{ \AA}$). Cette différence de déformation implique des différences de comportement magnétique de ces deux systèmes. La Figure I-26 renvoie à des mesures d'aimantation en fonction de la température (a) et en fonction du champ magnétique appliqué (b) pour les deux échantillons. La T_c obtenue pour le LSMO sur STO est identique à ce qui a déjà été mentionné plus haut et les aimantations à saturations obtenues sur les cycles d'hystérésis sont identiques également. L'axe de facile aimantation du LSMO déposé sur SrTiO_3 est dans le plan de la couche. À l'inverse, la couche de LSMO sur LaAlO_3 présente une aimantation à saturation deux fois moindre fortement liée à une diminution de la température de Curie réduite de 360 à 300 K. Les cycles d'hystérésis sur cet échantillon montrent clairement la présence d'une anisotropie magnétique perpendiculaire. [78]

La diminution de la température de Curie et la modification de l'anisotropie magnétique du LSMO en fonction du substrat sur lequel est déposé le LSMO sont liées à la déformation de la structure contrainte et donc de ces orbitales. Une représentation de la déformation des orbitales est donné en Figure I-26 (c). Dans le cas où $c < a$ (par exemple LSMO sur SrTiO_3), la contraction du paramètre c favorise l'occupation de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, un fort couplage ferromagnétique dans le plan avec une température de Curie élevée. Dans le cas où $c > a$ (par exemple LSMO sur LaAlO_3) une elongation dans la direction c favorise l'occupation de l'orbitale d_{z^2} , un faible couplage ferromagnétique dans le plan et une faible température de Curie, la délocalisation étant essentiellement selon la direction c . [90]

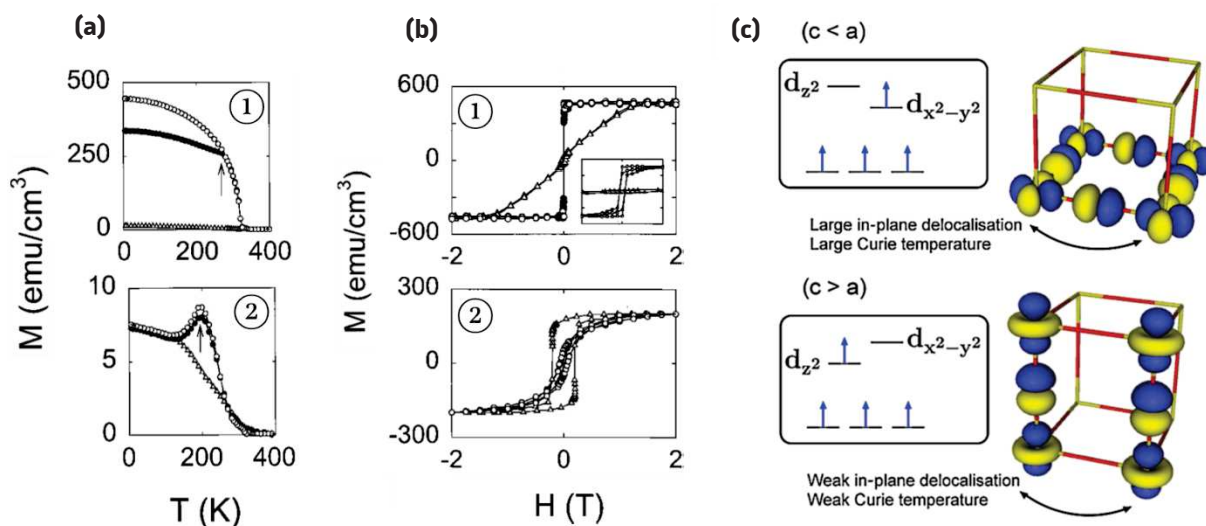


Figure I-26 : (a) Aimantation en fonction de la température pour une couche mince épitaxiée de $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3(001)$ sur $\text{SrTiO}_3(001)$ (①) et $\text{LaAlO}_3(001)$ (②) et refroidie sous champ (FC) à 5 Oe. (b) Cycles d'hystérésis à 5 K des mêmes échantillons sur $\text{SrTiO}_3(001)$ (①) et $\text{LaAlO}_3(001)$ (②). Toutes les aimantations (a et b) sont mesurées selon les directions dans le plan [110] (cercle vides), dans le plan [100] (cercles pleins) et hors du plan [001] (triangles). Les flèches sur les FC montrent les transitions de réorientation des spins. [78] (c) Représentation schématique de l'organisation des orbitales induite par une distorsion dans un système bidimensionnel. a et c correspondent aux paramètres de maille dans et hors du plan de la couche, respectivement. [90]

1.5.2.3. Propriétés électriques

Les dispositifs spintroniques dans lesquels l'information est codée sous forme de spin corrélée à une charge sont considérés comme la technologie de remplacement de l'électronique dite conventionnelle à base de semi-conducteurs. [91] Ces dispositifs spintroniques reposent sur une source de courant de spin polarisée, et pour cela il faut utiliser les matériaux présentant des polarisations de spin les plus élevées. Les plus importants d'entre eux sont ceux présentant un caractère demi-métallique, comme le LSMO. Les premiers demi-métaux ferromagnétiques ont été étudiés par Groot *et al.* en 1983. [92] Dans un demi-métal [Figure I-27 (a)] une seule population de spins est présente au niveau de Fermi (spins majoritaires) tandis que pour les spins minoritaires, le matériau se comporte comme un isolant. [77] Cette particularité rend le LSMO conducteur et peut donc servir d'électrode ferromagnétique demi-métallique. Pour plus de précision, une représentation du diagramme de la densité d'états du LSMO est donnée en Figure I-27 (b). [93]

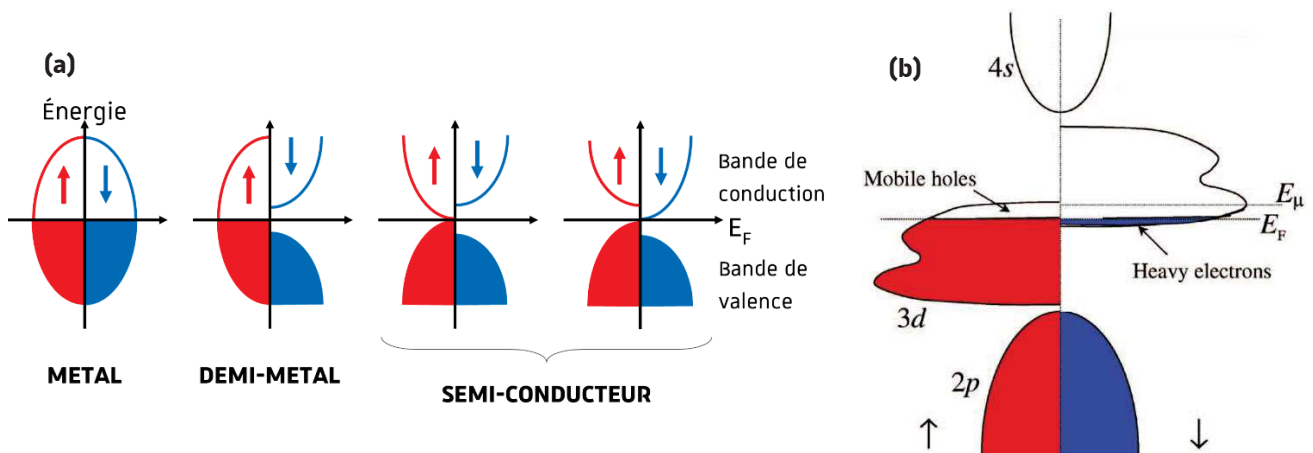


Figure I-27 : (a) Représentation de l'énergie des bandes de conduction et de valence en fonction de la densité d'états de matériaux à caractères métallique, demi-métallique et semi-conducteur. En rouge sont représentés la densité d'états des spins up et en bleu celle des spins down. E_F est l'énergie de Fermi. (b) Diagramme de la densité d'états du LSMO.

En plus de présenter un caractère demi-métallique, le LSMO présente une transition métal-isolant dépendant de la composition du LSMO et de la température. [73] En effet, la Figure I-28 (a) montre la dépendance de la résistivité de cristaux de La_{1-x}Sr_xMnO₃ pour des compositions x en Sr comprises entre 0 et 0,4. Les flèches présentent la température de Curie, celle-ci augmente en augmentant x. À chaque température de Curie, une modification de la résistivité est observée. Pour une composition supérieure ou égale à 0,175 une conduction métallique est observée en dessous de la température de Curie. À ces compositions la résistivité augmente en fonction de la température alors qu'en dessous d'une composition de 0,175, elle diminue.

De manière analogue aux propriétés magnétiques, la résistivité de couches minces de LSMO évolue en fonction de la température et de la contrainte structurale liée au substrat [Figure I-28 (b)]. La déformation de la structure du LSMO a un effet significatif sur la température de transition métal-isolant. Pour de faibles contraintes, cas du SrTiO₃, (LaAlO₃)_{0,3}-(SrAl_{0,5}Ta_{0,5}O₃)_{0,7} (abrégié en LSAT), NdGaO₃, les résistivités à basse température sont similaires à celle du LSMO massif. La température de transition est supérieure à 390 K pour les échantillons déposés sur NdGaO₃ et LSAT, celui sur STO monte une température de 370 ± 10 K. Cette température diminue à mesure que la contrainte exercée sur la couche de LSMO augmente. La couche déposée sur LaAlO₃ présente un caractère isolant sur toute la plage de température. Des couches minces de LSMO déposées sur GdScO₃, SmScO₃ et NdScO₃ montrent une résistivité de l'ordre de 1 Ω.cm (pas représentées sur la figure). [83]

Le dernier critère à prendre en compte est l'épaisseur de la couche de LSMO déposée, pour des conditions de dépôts identiques, on constate sur la Figure I-28 (c) que deux comportements sont observés. En dessous d'une certaine épaisseur critique inférieure à 13 u.a. (environ 5 nm) le comportement du LSMO est isolant alors que pour des épaisseurs plus élevées le LSMO est conducteur. Le choix de l'épaisseur du LSMO n'est donc pas un facteur à négliger. [88]

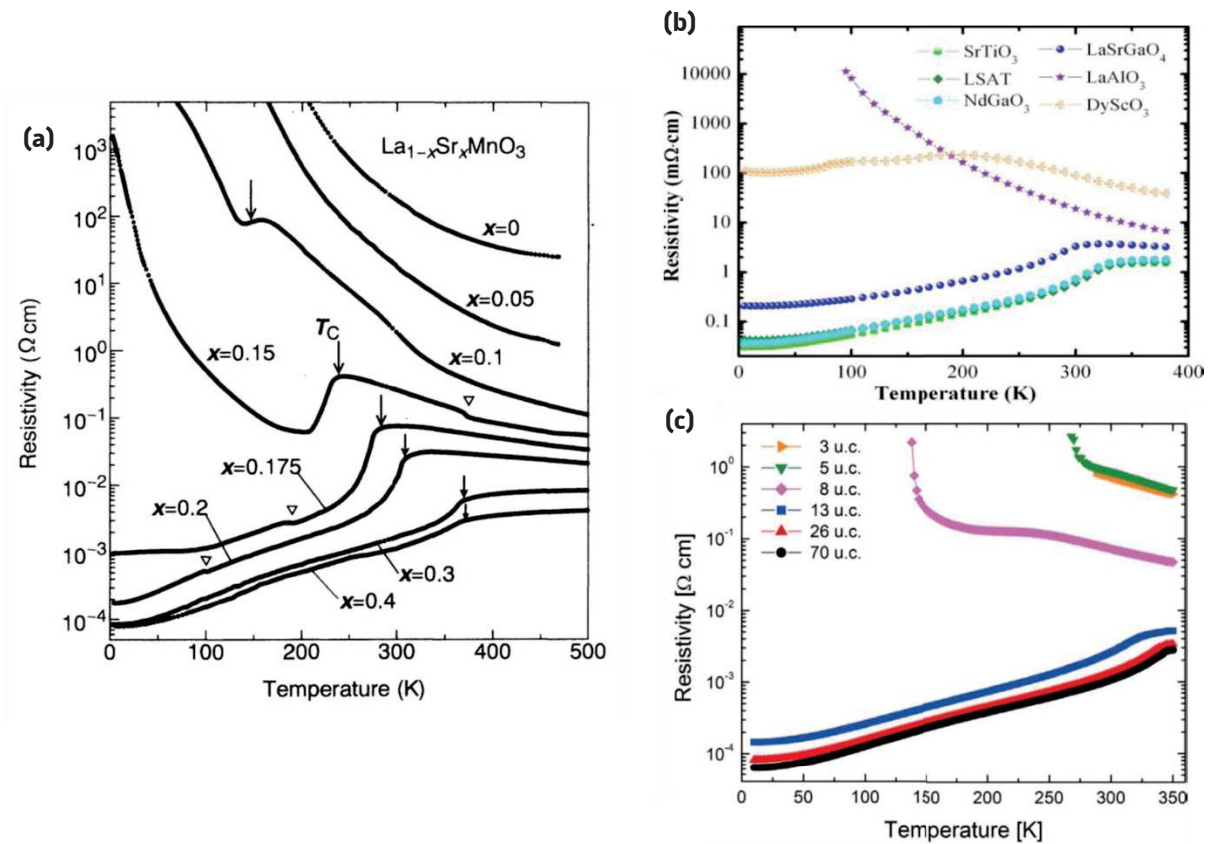


Figure I-28 : (a) Dépendance de la résistivité en fonction de la température et de la composition x en Sr dans des cristaux de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, [73] La flèche indique la température critique de la transition de phase ferromagnétique. Les symboles triangulaires symbolisent les transitions structurales. (b) Variation de la résistivité en fonction de la température, sans champ magnétique, de couches minces de 22 nm de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ déposées sur différents substrats (10 nm sur NdScO_3). [83] (c) Propriétés de transport de couches minces de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ de différentes épaisseurs déposées sur $\text{SrTiO}_3(001)$. [88]

La combinaison des propriétés magnétiques (ferromagnétique et température de Curie au-dessus de la température ambiante) et électriques (demi-métal) du LSMO confirment son intérêt comme électrode pour la réalisation de jonctions tunnels magnétiques avec des TMR élevées.

1.5.2.4. Le LSMO dans des jonctions tunnels

Les propriétés magnétiques et électriques évoquées précédemment correspondent aux critères recherchés pour le développement de jonctions tunnels magnétiques. Le LSMO a déjà fait l'objet d'études approfondies dans des MTJ. Deux aspects importants seront évoqués ci-après : l'évolution des propriétés de transport et magnétiques de MTJ à base de LSMO en fonction de la température et l'influence des barrières et des interfaces atomiques LSMO/barrière sur la valeur et le signe des TMR.

a. Évolution du transport et du magnétique en fonction de la température de MTJ

Avant de présenter les principales jonctions clés à base de LSMO, il est important d'aborder la dépendance des propriétés des jonctions de LSMO en fonction de la température. Garcia *et al.* ont mis en évidence [Figure I-29 (a)], pour des jonctions LSMO/barrière/LSMO où la barrière est constituée de SrTiO₃, de TiO₂ et de LaAlO₃, une diminution rapide du taux de magnétorésistance tunnel (TMR) en augmentant la température. Elle disparaît en dessous de la température ambiante, bien en dessous de la température de Curie du LSMO massif ($T_c = 360$ K). [94]

Cette observation est expliquée par une perte prématurée de la polarisation aux interfaces du LSMO car c'est la polarisation de spin interfaciale qui est à l'origine des propriétés de transport tunnel. Park *et al.* montrent que la polarisation de spin d'une surface de LSMO seule (sans jonction) se dégrade beaucoup plus rapidement avec l'augmentation de la température que l'aimantation du matériau en fonction de la température. Les propriétés ferromagnétiques peuvent également être fortement dégradées pour de très faibles épaisseurs en LSMO avec un abaissement de la température de Curie et une aimantation plus faible. [95]

Garcia *et al.* [92] ont également étudié l'influence de la température sur la polarisation pour différentes interfaces électrode/barrière : LSMO|SrTiO₃, LSMO|TiO₂ et LSMO|LaAlO₃ et l'ont comparé avec celle obtenue par Park *et al.* [93] sur du LSMO seul. Cette étude présentée en Figure I-29 (b) montre que les courbes de polarisation interfaciale ressemblent à celles de l'aimantation du LSMO massif plutôt qu'à celle de la polarisation de surface. Le magnétisme du LSMO est donc préservé non seulement à la surface mais aussi à proximité de l'interface. On constate cependant que la température critique est inférieure de 60 K. La différence de dégradation de la polarisation de spin entre la surface et l'interface est liée à la préservation des octaèdres MnO₆ à la surface, où les couches atomiques à l'extrême surface peuvent être déficientes en oxygène ce qui peut modifier les niveaux énergétiques et donc affaiblir le mécanisme de double échange. En comparaison au LSMO seul, pour les échantillons LSMO/barrière la continuité des octaèdres MnO₆ est préservée même si des distorsions peuvent être présentes mais l'impact sur sa structure électronique sera plus faible. La modification de la géométrie de la structure des octaèdres aux interfaces et la diminution des porteurs de charges sont responsables de la diminution de la température de Curie. [94], [95]

Pour expliquer une baisse de la température de Curie, Garcia *et al.* [92] suggèrent la formation d'une couche magnétiquement morte à l'interface LSMO/STO préjudiciable aux propriétés ferromagnétiques et donc à la polarisation de spin du LSMO. Il conclut que la polarisation se dégrade plus rapidement que dans le LSMO massif en raison de l'interruption de liaisons oxygène à la surface. La distorsion de l'octaèdre par des liaisons pendantes détériorerait les propriétés magnétiques et électriques et se traduirait par une diminution de la température de Curie et de TMI (transition métal-isolant), une diminution de l'aimantation à saturation, une augmentation de la résistivité et une TRM observable qu'à basse température. Selon lui, les liaisons oxygène sont mieux préservées au niveau des interfaces de la barrière et du LSMO. Par conséquent, la polarisation de spin à l'interface est considérablement plus importante que dans les cas des surfaces de LSMO seul. Toutefois, cette étude montre que même si les liaisons oxygènes sont mieux préservées, la polarisation de spin à l'interface LSMO/barrière disparaît complètement à température ambiante. Des valeurs de TMR élevées à température ambiante semblent donc insaisissables. Ogimoto *et al.* ont cependant réussi à mesurer des TMR à température ambiante pour un système La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (40 nm)|SrTiO₃ (10 mailles)|La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (100 nm) d'environ 2 % à 250 K et qui décroît à 1 % à 300 K et est inférieur à 0,5 % à 320 K. [96]

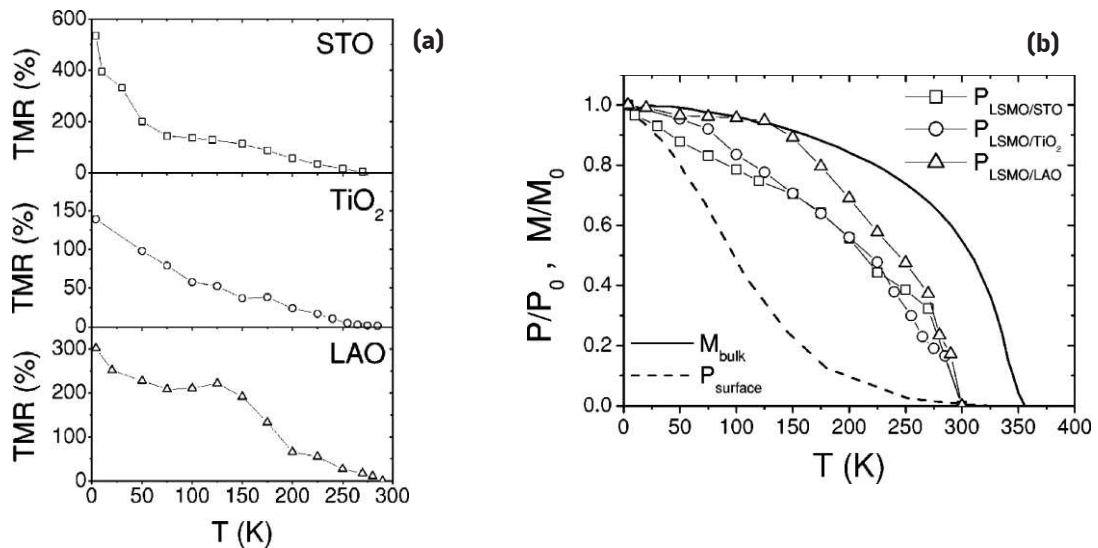


Figure I-29 : (a) Évolution de la TMR en fonction de la température pour différentes jonctions LSMO/barrière/LSMO, dont la barrière est STO, TiO₂, et LAO. (b) Évolution de la polarisation de spin normalisée en fonction de la température à l'interface entre du LSMO et trois différents isolants, STO, TiO₂, LAO, du LSMO massif et d'une couche mince de LSMO seule. [94]

b. Les jonctions tunnels magnétiques

Maintenant que l'on connaît mieux l'évolution des propriétés électriques et magnétiques des couches de LSMO en fonction des barrières isolantes utilisées et en fonction de la température, quelques jonctions importantes à base de LSMO sont présentées dans cette partie. Pour pouvoir mieux appréhender la compréhension des jonctions à base de LSMO une représentation de l'alignement des bandes électroniques d'un système épitaxié LSMO|STO|LSMO orienté selon la direction (001) est donnée en Figure I-30 (a). À une température suffisamment basse, il n'y a que des états de spin majoritaires disponibles au niveau de Fermi des électrodes de LSMO, le LSMO se comporte comme un isolant pour le spin minoritaire. [97] En raison d'une discontinuité polaire, une barrière de SrTiO₃ donne des trous aux électrodes de LSMO.

Les jonctions tunnel à base de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (comme électrode ferromagnétique) ayant montré les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant une barrière de SrTiO₃ (STO) d'une épaisseur comprise entre 3 et 6 nm. [98], [99] Les premières jonctions obtenues par une combinaison de lithographie optique et de gravure par faisceau d'ions présentent une TMR de 83 % à 4,2 K. [98] Selon la formule de Jullière, cette TMR correspondrait à une polarisation de spin de 54 %.

Quelques années plus tard, Bowen *et al.* [100] ont observé sur une jonction tunnel épitaxiée de La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (35 nm)|SrTiO₃ (2,8 nm)|La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (10 nm) une magnétorésistance de 1850 % d'où ils déduisent une polarisation moyenne de spin d'au moins 95 % pour le LSMO à l'interface avec le STO qui peut atteindre 99 % pour une température et une tension plus faible. Ces résultats illustrés en Figure I-30 (b) présentent la plus haute polarisation de spin jamais mesurée pour ce type de matériaux dans des dispositifs tunnel et ils confirment le caractère demi-métallique à valence mixte du LSMO. La température à partir de laquelle la TMR est en général nulle est légèrement supérieure et atteint les 280 K, la TMR est encore de 30 % à 250 K. Ils attribuent cette augmentation à l'amélioration du procédé lithographique qui réduit la taille des jonctions au micron et minimise le chauffage des échantillons qui ont tendance à dégrader les propriétés du LSMO. Même si des progrès au niveau de la TMR ont émergés, les jonctions à base de LSMO présentent toujours un même problème de performance : la dépendance de la TMR en fonction de la qualité des interfaces entre les électrodes et la barrière.

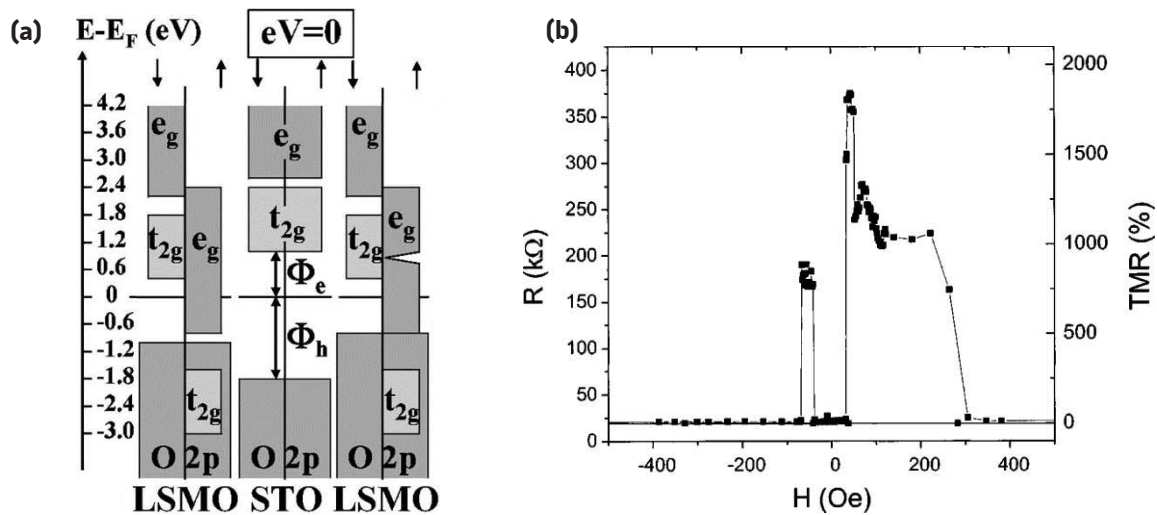


Figure I-30 : (a) Représentation schématique de la densité d'états et de la symétrie électronique des interfaces d'un système LSMO/STO/LSMO(001) à l'équilibre. Φ_e et Φ_h représentent respectivement la hauteur de la barrière des électrons et des trous. t_{2g} correspond aux symétries Δ_2 et Δ_5 , et e_g représentent Δ_1 et Δ_2 . [97] (b) Évolution de la résistance (et de la TMR) en fonction du champ magnétique appliqué pour une jonction épitaxiée LSMO (35 nm)/STO (2,8 nm)/LSMO (10 nm) de $5,6 \times 5,6 \mu\text{m}^2$ à 4,2 K. [100]

Bowen a montré que le processus lithographique des jonctions tunnels avait une influence non négligeable sur les propriétés de transport dépendant de spin du LSMO : TMR colossale, polarisation maximale et amélioration de la température critique au-dessus de laquelle la TMR est nulle. L'autre facteur à prendre en compte est la qualité de l'échantillon. En effet, l'hétérostructure à la base des jonctions est épitaxiée selon une même direction [001]. Un autre facteur qui est à prendre en compte et modifie le signe de la TMR pointe vers les interfaces au niveau de l'électrode et de la barrière. En fonction du type de barrière utilisé (SrTiO_3 [STO], Al_2O_3 [ALO], $\text{Ce}_{0,69}\text{La}_{0,31}\text{O}_3$ [CLO]) et de la tension de polarisation appliquée, des TMR positives et négatives peuvent être obtenues. De Teresa *et al.* [101] ont montré que pour des jonctions Co|ALO|LSMO ils obtenaient une TMR positive tandis qu'avec des barrières de STO et de CLO la réponse était négative [Figure I-31]. Ils ont montré qu'il était possible de modifier la TMR négative avec une barrière de STO par l'ajout d'une couche de ALO entre le LSMO et le STO et d'obtenir une TMR positive. Ces différences s'expliquent par un changement de polarisation de spin dû aux différents types de liaisons aux interfaces oxyde|Co. Une TMR négative indique une transmission de polarisation préférentielle des électrons d , tandis qu'une TMR positive est due à une polarisation préférentielle des électrons s aux interfaces. [74]

Une autre étude, réalisée par Vera Marín *et al.* [102], a permis de mettre en évidence pour une jonction $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (11,3 nm)/ SrTiO_3 (4,3-5,1 nm)/Co (11 nm)/Au(7 nm) des TMR positive et négative (De Teresa a obtenu une TMR négative) en fonction du plan atomique de terminaison de la barrière et de lacune en oxygène. Ainsi en faisant varier la tension de polarisation à 90 K, une jonction avec une terminaison en TiO_2 présente une TMR négative tandis qu'avec une terminaison en SrO une TMR positive est obtenue pour une tension négative et négative pour une tension positive. L'interface a donc une influence sur le signe de la TMR tout en conservant un comportement similaire de la TMR en fonction de la tension. Ils ont également montré que la présence de lacunes en oxygène dans la barrière permettant l'obtention d'une TMR positive pour une tension négative et négative pour une tension positive, et qu'une TMR toujours positive en fonction de la tension a été obtenue pour une barrière terminée en SrO et déficiente en oxygène. Nous pouvons tirer de l'ensemble de ces études une conclusion importante : la dépendance du signe et de la valeur de la TMR en fonction de l'interface électrode/barrière et des lacunes en oxygène présentent dans la structure pour un même système.

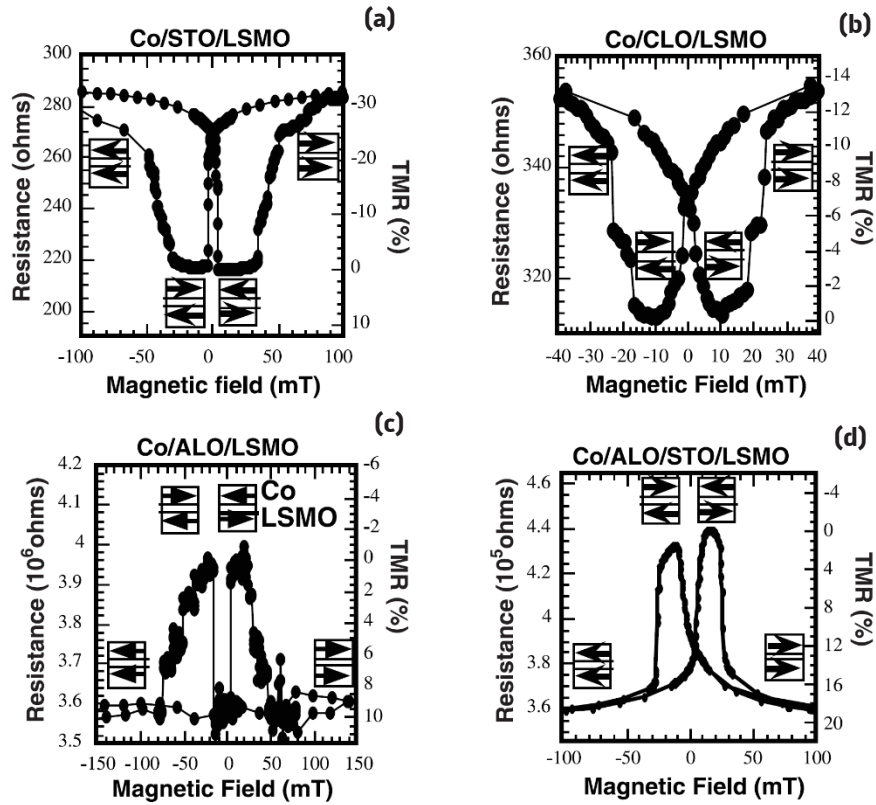


Figure I-31 : Évolution de la résistance et de la TMR de jonctions tunnels de type Co/barrière/LSMO à 40 K pour des barrières de $SrTiO_3$ (a), $Ce_{0,69}La_{0,31}O_3$ (b), Al_2O_3 (c) et $Al_2O_3/SrTiO_3$ (d). [101]

Ainsi pour obtenir des MTJ les plus performantes possible, trois critères sont importants et modifient de façon non négligeable les TMR obtenues : la structure du LSMO (les propriétés sont directement liées à la structure), le contrôle des interfaces électrode/barrière et le procédé lithographique (de préférence, non destructif).

I.5.3. Système envisagé

L'objectif de ce travail est de réaliser et étudier des jonctions tunnel tout oxyde. L'électrode ferromagnétique choisie sera composée de $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ (LSMO), un oxyde ferromagnétique à température ambiante présentant un caractère demi-métallique en fait un excellent candidat. Dans un souci de stabilité vis-à-vis de l'environnement extérieur (oxydation des métaux...), des jonctions tout oxyde seront privilégiés selon un arrangement $LSMO|SrTiO_3|LSMO$. Cet type de jonction a déjà été étudié au laboratoire dans le passé [100] avec des moyens qui ne permettaient pas un contrôle fin des interfaces. Moyennant l'arrivée d'un nouveau système PLD au laboratoire, on propose donc dans ce travail *i*) d'étudier l'effet des interfaces électrode|barrière, *ii*) de moduler l'anisotropie magnétique du LSMO (visant une augmentation de la densité de stockage) par une contrainte de déformation de la maille par un substrat et *iii*) de contrôler l'orientation de l'aimantation de l'électrode magnétiquement douce par des effets spin-orbitroniques, à savoir une injection de courant de spin généré par SHE dans une couche adjacente, ou en utilisant le couplage existant entre les ordres FM et FE dans des matériaux magnétoélectriques.

Les différents axes de recherche de ce travail sont découpés en quatre temps principaux, chacun réparti sur un chapitre.

1.5.3.1. Préparation et optimisation des couches minces de LSMO

Le chapitre III traite de la préparation de la cible de LSMO nécessaire pour la réalisation de couches minces de LSMO par ablation laser pulsé. Dans ce chapitre le LSMO en couche mince est optimisée d'un point de vue de la structure cristalline et des propriétés physiques (magnétiques et électriques). Une attention particulière sera portée au suivi de la croissance des couches minces et à la morphologie des interfaces magnétiques/non-magnétiques. Ce chapitre est donc fondamental pour comprendre les propriétés et le comportement d'une couche unique de LSMO avant de procéder à l'étude de jonctions tunnel.

1.5.3.2. Élaboration d'hétérostructures, réalisation et étude des jonctions tunnel

Le chapitre IV se focalise sur l'élaboration d'hétérostructures pour réaliser des jonctions tunnel dont les interfaces entre les électrodes et la barrière sont contrôlées au niveau atomique. Le choix d'une jonction tout oxyde a déjà été justifiée. Un problème peut cependant émerger pour un système unique LSMO#1|STO|LSMO#2. Même s'il est possible de moduler le champ coercitif du LSMO en jouant sur son épaisseur, pour des conditions de dépôts identiques, comme l'a montré la Figure I-25, il reste difficile d'obtenir des électrodes magnétiques dures et douces bien distinctes. Une alternative est proposée à travers l'ajout d'une couche métallique de CoFe_2 connu pour être magnétiquement dur et qui permettra d'avoir deux couches magnétiques de dureté « très » différentes : une couche douce (de LSMO#1) et une couche dure (de LSMO#2 et CoFe_2).

Les alliages de $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($0,3 < x < 0,7$) dont le CoFe_2 (ou $\text{Co}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}$) est connu pour être un métal de structure cristalline cubique à faces centrées de groupe d'espace $Pm-3m$ ($n^\circ 221$) caractérisé par un paramètre de maille de $2,863 \text{ \AA}$ et une densité de $8,031 \text{ g/cm}^3$ (fiche JCPDS 00-048-1816). Ces alliages sont ferromagnétiques à température ambiante avec une température de Curie autour des $1400\text{-}1500 \text{ K}$ [$T_c(\text{Fe}) = 1043 \text{ K}$, $T_c(\text{Co}) = 1403 \text{ K}$] et possèdent une aimantation à saturation de l'ordre de 1900 emu/cm^3 (équivalent à 240 emu/g). À température ambiante le champ coercitif oscille entre 100 et 150 Oe pour des épaisseurs entre 10 et 100 nm . [103]–[107]

1.5.3.3. Optimisation des conditions nécessaires à l'obtention d'une anisotropie magnétique perpendiculaire du LSMO en couche mince

L'obtention d'une anisotropie magnétique perpendiculaire du LSMO n'est pas aisée. De nombreuses équipes de recherche s'y sont intéressées et peu y sont parvenues. Les meilleurs résultats jamais publiés sur cette anisotropie sont présentés en Figure I-26 et ont été obtenus sur une couche mince de LSMO de 25 nm d'épaisseur déposée sur $\text{LaAlO}_3(001)$ par pulvérisation cathodique. Cette technique d'élaboration n'est pas la plus adaptée pour l'élaboration d'oxydes en couches minces. Le chapitre V est axé sur l'optimisation des conditions de dépôts par ablation laser pulsé pour l'obtention d'une anisotropie magnétique perpendiculaire au plan de couches mince déposée sur $\text{LaAlO}_3(001)$.

1.5.3.4. Options envisageables pour le renversement des moments magnétiques de l'électrode ferromagnétique douce de LSMO

Le chapitre VI propose différentes options de renversement des moments magnétique de l'électrode ferromagnétique douce :

- l'utilisation d'un métal non-magnétique à fort couplage spin-orbite :

Cette option repose sur l'utilisation de l'effet Hall de spin pour générer un courant de spin par l'injection d'un courant de charge dans un matériau à fort couplage spin-orbite. L'objectif de cette option est de retourner l'aimantation dans l'électrode ferromagnétique de LSMO par une accumulation de spin à l'interface entre ce métal et le LSMO. Deux métaux sont envisagés : le platine et l'iridium. *Lee et al.* [108] ont montré sur des multicouches de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (30 nm) et de Pt sur STO(001) une augmentation de ~ 50 % de l'amortissement de Gilbert grâce au « spin pumping » passant de $\alpha_{\text{LSMO}(25 \text{ nm})} = 1,9(1) \cdot 10^{-3}$ à $\alpha_{\text{LSMO/Pt}} \approx 2,9(5) \cdot 10^{-3}$. L'amortissement de Gilbert décrit le mouvement de précession de l'aimantation dans le LSMO et est assimilée à une énergie de dissipation. Le LSMO est connu pour avoir un faible amortissement proche du NiFe qui peut être attribué à son faible champ coercitif. Cette augmentation de l'amortissement permet d'envisager l'utilisation de système LSMO/Pt avec un amortissement contrôlé comparable à d'autres matériaux déjà utilisés à base d'alliage Fe-V ($\alpha = 2,1 \cdot 10^{-3}$, [109]), de $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($\alpha = 2,3 \cdot 10^{-3}$, [110]) ou de Co_2FeAl ($\alpha = 1,0 \cdot 10^{-3}$, [111]). Un faible amortissement permet de mieux contrôler et moduler le renversement de l'aimantation (énergie nécessaire faible) mais une fois l'aimantation renversée, l'aimantation continue d'osciller ce qui rend l'aimantation instable et induit du « bruit » dans le signal. Un amortissement élevé nécessitera un apport énergétique important pour retourner l'aimantation mais une fois retournée elle arrêtera d'osciller. *Luo et al.* ont également observé que la constante d'amortissement du LSMO dans un système LSMO (20 nm)/Pt (5,5 nm) est trois fois supérieure à celle du LSMO (20 nm) seul et que les couches minces présentaient une faible anisotropie uniaxiale dans le plan. Pour eux l'amélioration de l'amortissement est due à la génération de courant de spin dans la couche de Pt. [112]

- l'utilisation d'un oxyde composé d'un élément à fort couplage spin-orbite :

Cette option repose sur le même principe physique que celui décrit précédemment. La différence réside en l'utilisation d'un oxyde contenant un élément à fort couplage spin-orbite et non plus d'un métal. Notre choix s'est porté sur le ruthénate de strontium SrRuO_3 . Cette option permettrait de conserver un système tout oxyde entre le substrat et l'hétérostructure composant les futures jonctions.

- l'utilisation d'un oxyde multiferroïque, le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$:

Cet oxyde a la particularité de présenter un ordre électrique (FE) et un ordre magnétique (FM), mais jamais son caractère magnétoélectrique n'a été mis en évidence. On se propose de prouver que le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ est magnétoélectrique. S'il l'est, cet oxyde pourrait être utilisé dans des jonctions semblables aux jonctions réalisées par *Bibes et al.* et présentées en Figure I-32 où il serait possible de contrôler l'aimantation de la couche ferromagnétique libre par un champ électrique.[113]

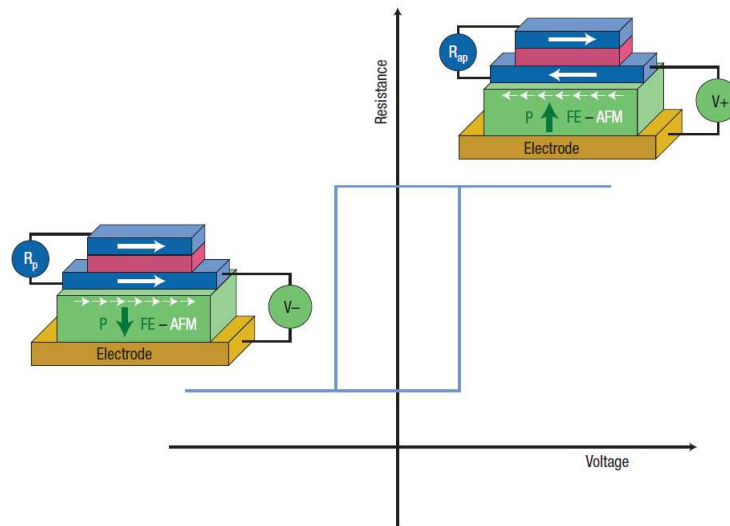


Figure I-32 : Exemple d'empilement de mémoire magnétoélectrique (MERAMs). L'information est stockée dans l'électrode inférieure, lue par la résistance de l'empilement électrode ferromagnétique/barrière/électrode ferromagnétique (R_p quand les deux aimantations sont en configuration parallèles) et écrites en appliquant une tension à travers la couche magnétoélectrique (FE-AFM). [113]

Conclusions

Ce chapitre résume les enjeux actuels liés à la course à la miniaturisation des mémoires et l'augmentation de la densité de stockage. Les dernières nouveautés pour l'amélioration des performances des MRAM, dont la brique élémentaire est composée de jonctions tunnel magnétiques, ont été présentées dans ce chapitre. Dont deux sont essentielles dans cette thèse : le transfert de spin et l'anisotropie magnétique perpendiculaire. Différentes notions ont été abordées pour permettre une meilleure compréhension des enjeux et des motivations de ce travail : jonction tunnel, anisotropie magnétique, caractère demi-métallique, etc.

Tous ces concepts présentés en première partie de ce chapitre permettent de poser les fondations de ce travail. La deuxième partie est plus axée sur la présentation de notre matériau ferromagnétique, de ses propriétés et de ces applications.

Ce chapitre se termine par la présentation des différentes étapes clés de ce travail de recherche et des résultats obtenus seront présentés dans les chapitres suivants.

II. Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisations

La préparation et la caractérisation de couches minces nécessitent l'utilisation de nombreuses techniques et dispositifs. La qualité des échantillons dépend de la technique d'élaboration utilisée. Le choix de la méthode de caractérisation et la qualité des analyses sont essentiels à la compréhension des propriétés physiques des systèmes étudiés dans ce travail. Ces différentes techniques expérimentales sont décrites dans ce chapitre.

II.1. Techniques d'élaboration

Pour obtenir des couches minces par ablation laser pulsé deux étapes sont nécessaires. Dans un premier temps il faut synthétiser le matériau d'intérêt qui sera utilisé pour fabriquer une cible. Le matériau doit être sous la forme de poudres compactées et frittées pour permettre son maintien. La cible doit être la plus compact possible. De nombreuses techniques existent pour la synthèse du matériau. Notre choix s'est porté sur la méthode céramique. Après l'obtention de la cible, on peut élaborer les couches minces par ablation laser pulsé.

II.1.1. Synthèse de la cible par la méthode céramique

La méthode céramique est une méthode de synthèse par voie solide qui permet d'obtenir à partir d'un mélange de composés solides sous forme de poudres, en proportions stœchiométriques, un nouveau produit par un ou plusieurs traitements thermiques appropriés sous atmosphère et pression contrôlées. Cette méthode se fait en plusieurs étapes qui sont résumées en Figure II-1 (a).

Les produits de départ (ou précurseurs) sont des oxydes simples, des fluorures, des carbonates, des sulfates, des nitrates ou encore des oxalates. Leur choix se fait en fonction de leurs propriétés thermiques (température de fusion, de décomposition, de sublimation...), de leurs propriétés chimiques (pureté, stabilité, comportement vis à vis de l'humidité de l'air...), de leur morphologie (poudre fine, granulés...), de leur disponibilité au laboratoire et enfin de leur toxicité (toxicité initiale ou formation de vapeurs de gaz toxiques lors de la décomposition : dégagement de dichlore avec les chlorures ou encore dégagement de monoxyde d'azote avec les nitrates). La dégradation des précurseurs en fonction de la température peut être contrôlée par analyse thermogravimétrique (ATG).

Les précurseurs sont mélangés et broyés ensemble. Cette étape permet d'homogénéiser le mélange et d'améliorer la granulométrie. Le broyage peut être réalisé manuellement dans un mortier en agate. Cependant pour plus de reproductibilité, une technique au sein du laboratoire a été développée, permettant également d'améliorer la granulométrie des poudres à broyer et d'améliorer le frittage de la cible : l'attrition. L'attrition est une méthode de broyage qui utilise des billes très dures de petit diamètre (1,15 mm) à base de zircone. Elles présentent une énergie cinétique élevée et permettent une excellente dispersion des poudres. Elles empêchent toute agrégation et engendrent un phénomène de cisaillement et d'écrasement générant un échauffement du mélange. L'attrition a lieu à température ambiante stabilisée grâce à un système de refroidissement qui compense l'échauffement engendré par les frottements de billes. Cette technique est une technique de broyage en milieu humide (eau, éthanol, solution acide, solution basique...). Le temps de broyage moyen est de 1 heure. Un temps de broyage trop long peut provoquer une pollution liée à l'usure des billes utilisées. Elle permet d'obtenir une granulométrie finale plus fine et homogène que celle pouvant être obtenue par un broyeur planétaire ou un broyage à la force de la main (au mortier). Une représentation du dispositif de l'attrition est donnée en Figure II-1 (b). Le dispositif est composé d'un bol en téflon dans lequel la barbotine est placée. La barbotine est composée de la poudre à broyer et du liquide dispersif. D'une manière générale pour 10 g de poudre, 30 cm³ de liquide dispersant (volume suffisant pour avoir une bonne viscosité) est ajouté et mélangé à 60 cm³ de billes de broyage. [114]–[117]

Le broyage est succédé d'un premier traitement thermique. Ce traitement permet d'obtenir la phase recherchée, de décarboner les précurseurs ou encore d'éliminer l'eau présente dans la structure. Les précurseurs réagissent entre eux, des premières microstructures peuvent apparaître. Deux types de four sont utilisés : des fours tubulaires (allant jusqu'à 1200 °C) et des fours à moufles (allant jusqu'à 1450 °C). Les traitements thermiques sont réalisés dans des nacelles en alumine pouvant résister à des températures jusqu'à 2000 °C. La nouvelle poudre ainsi formée est broyée à nouveau. Un liant organique est ajouté au mélange, et l'ensemble est mis en forme dans un moule de pressage pour former une cible de forme circulaire (\varnothing 26 mm).

Un deuxième traitement thermique est réalisé pour réaliser le frittage. Ce processus permet de consolider des poudres fines en dessous de la température de fusion du matériau massif, en rendant la cible plus résistante et plus compacte. Il est important pour cette étape d'avoir des poudres très fines. Le frittage peut être influencé par la température du four, le temps de chauffage, la granulométrie et la morphologie des poudres (optimisées avec l'attrition), l'atmosphère ou encore la pression. La qualité d'un frittage se définit par la valeur de la densité de la cible formée. Elle peut être calculée par une prise de pesée et des dimensions. Elle permet d'estimer la porosité de la cible.

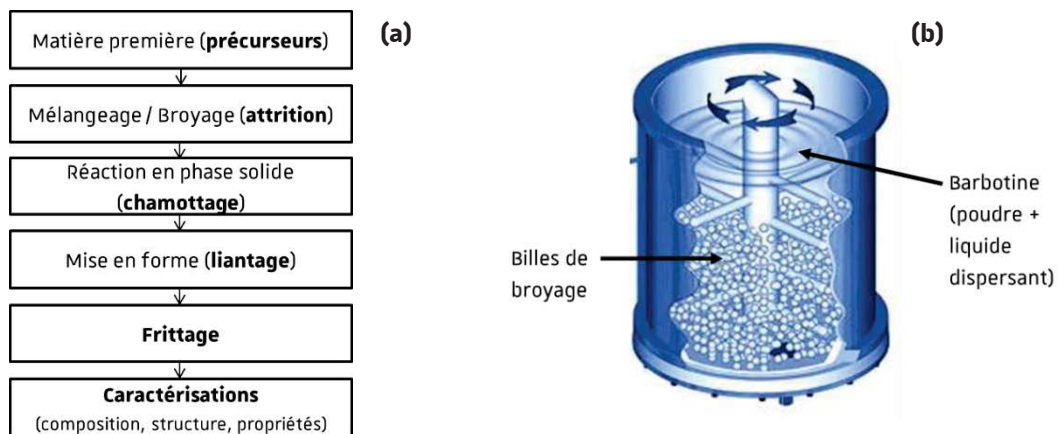


Figure II-1 : Représentation des différentes phases de la préparation d'une cible (a) et du fonctionnement de l'attrition (b) (image tirée de [118]).

II.1.2. Croissance des couches minces par ablation laser pulsé

Une fois la cible obtenue, on peut l'insérer dans le PLD afin de réaliser des couches minces. Dans cette partie seront présentés les mécanismes régissant la croissance des couches minces, la nécessité de choisir habilement son substrat, le choix de la technique d'élaboration et le fonctionnement de l'ablation laser pulsé. [119]

II.1.2.1. Mécanismes d'une croissance de couche mince

La croissance de couches minces se fait en plusieurs étapes représentées en Figure II-2 et décrites ci-après. La croissance commence par l'absorption des atomes sur la surface qui est un phénomène de physisorption (étape 1). Les atomes diffusent sur la surface (étape 2), des liaisons chimiques se forment entre les éléments (atomes, molécules) et le substrat (étape 3) : c'est la chimisorption. Viennent ensuite la nucléation (étape 4) et la formation de microstructures (structure cristalline, défauts) avec la croissance de grains (étape 5). Dans la dernière étape on peut observer la diffusion entre le matériau déposé et le matériau en dessous (couche déposée précédemment ou substrat) (étape 6).

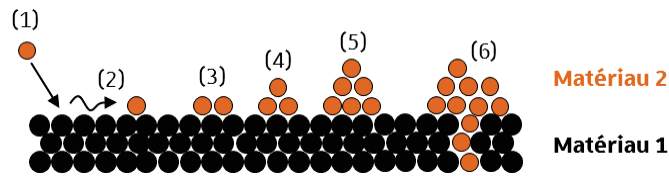


Figure II-2 : Les différentes étapes de la croissance des couches minces.

Il existe trois types de mécanismes de croissance [58] illustrés en Figure II-3 :

- (a) une croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche dite de type **Frank-van der Merwe**. On obtient une couche lisse, plan atomique par plan atomique. La couche mouille parfaitement la surface pour réduire l'énergie de surface. La diffusion des atomes est rapide. Les atomes de la couche sont plus fortement liés au substrat qu'entre eux. Cette croissance permet d'obtenir des énergies de liaisons comparables au massif permettant une relaxation des contraintes dans les couches.
- (b) une croissance tridimensionnelle (3D) dite de **Volmer-Weber** est caractérisée par la formation d'îlots correspondant à des nucléations en clusters (croissance verticale) à la surface du substrat. Ce type de croissance est observé pour des métaux déposés sur des oxydes ou pour des différences structurales trop importantes entre le substrat et la couche mince. L'énergie de surface totale des interfaces entre les couches est supérieure à celle de l'interface substrat-vapeur. Le matériau forme des îlots pour minimiser l'interface avec le substrat. La croissance est inégale, non homogène. La diffusion est lente. Dans ce cas les atomes de la couche sont plus fortement liés les uns aux autres qu'au substrat.
- (c) une croissance mixte dite de **Stranski-Krastanov** combinant la formation d'îlots et de couches. La croissance initiale est de type couche par couche où le matériau déposé mouille parfaitement le substrat et après seulement le dépôt de quelques plans atomiques, il finit par relâcher la tension et se transformer en une croissance en îlots et donc en structure 3D.

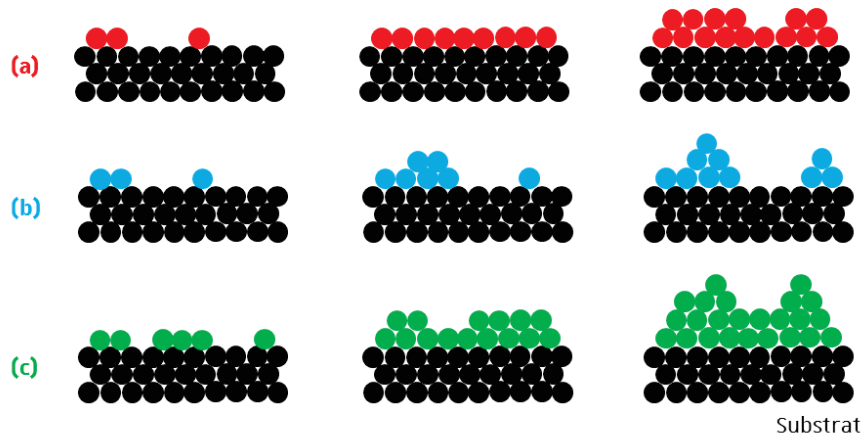


Figure II-3 : Représentation des différents types de croissance de couches minces rencontrés sur un substrat (symbolisé par des sphères noires) : en rouge croissance de type Frank-van der Merwe (a), en bleu de type Volmer-Weber (b) et en vert de type Stranski-Krastanov (c).

En fonction du mécanisme de croissance, trois différents types de cristallinité des couches minces peuvent en résulter. On peut obtenir des couches minces :

- **épitaxiée** : dans ce cas le matériau obtenu est monocristallin, le réseau cristallin de la couche mince correspond à celui du substrat. Il existe une relation dans le plan entre deux directions cristallines, une du substrat et l'autre de la couche mince. Ce type de croissance est possible aussi

bien avec des oxydes qu'avec des métaux. Il est favorisé par des vitesses de croissance lente. On obtient ainsi des couches minces de haute qualité cristalline et morphologique. L'épitaxie peut se faire uniquement si le substrat est monocristallin. Deux types d'épitaxies existent :

- **homoépitaxie** correspondant à une extension du réseau du substrat par une surcroissance d'une couche mince du matériau identique, sans problème de compatibilité ou de désaccord de maille.
- **hétéroépitaxie** où les deux matériaux (couche mince et substrat) sont de structures cristallines ou/et sont de compositions chimiques différentes.

Dans ces deux cas, le substrat doit être physiquement et chimiquement inerte par rapport à l'environnement de croissance et être préparé de telle sorte qu'il n'y ait aucune interdiffusion à la surface. Les matériaux (couches minces et substrat) doivent être compatibles chimiquement pour éviter la formation de composés intermédiaire ou des effets de démouillage. Enfin les caractéristiques de dilatation thermique doivent être adaptées entre la couche mince et le substrat pour éviter toute contrainte excessive lors du refroidissement pouvant provoquer des dislocations à l'interface, voire même dans la structure.

- **polycristallines** observées pour des croissances en îlots (Volmer-Weber) ou mixte (Stranski-Krastanov). Dans ce cas on obtient essentiellement des grains à la surface. Ce type peut être observé pour des croissances sur des substrats polycristallins ou amorphes.
- **amorphes** caractérisé par des croissances de type Frank-van der Merwe, en îlot ou mixte (îlots + couches) selon le matériau, la technique et les conditions de dépôt utilisées. Les structures obtenues ne présentent d'ordre atomique qu'à courte distance.

II.1.2.2. Choix du substrat

Les différents modes de croissance décrits plus haut montrent que le choix du substrat est primordial. Les substrats généralement utilisés pour la croissance de couches minces d'oxydes épitaxiés sont des oxydes monocristallins. Le substrat va de par sa structure cristalline, son orientation [(001), (110), (111), ...], sa composition chimique et ses paramètres de maille induire des contraintes sur la couche mince à élaborer.

Dans le cas de couches minces épitaxiées, quatre cas sont théoriquement envisageables [58] et sont présentés ci-dessous et en Figure II-4 :

- (a) si la maille (structure cristalline + paramètre de maille) de la couche est identique à la maille du substrat, envisageable essentiellement pour des homoépitaxies, alors la correspondance entre la maille de la couche et du substrat sera parfaite sans aucune déformation de la maille de la couche.
- (b) si la maille de la couche est plus grande que celle du substrat, les paramètres de maille de la couche dans le plan vont diminuer (compression) et celui hors du plan va augmenter (étirement) pour conserver un volume constant par rapport au même matériau en massif.
- (c) si la maille de la couche est plus petite que celle du substrat, les paramètres de maille de la couche dans le plan vont augmenter (étirement) et celui hors du plan va diminuer (compression) pour conserver un volume constant par rapport au même matériau en massif.
- (d) un dernier cas est possible, obtenir un dépôt non contraint. Dans ce cas précis, à l'interface entre la couche mince et le substrat on trouvera une couche intermédiaire présentant de nombreuses

dislocations ou défauts, elle correspondra à une épaisseur dite critique. Au-delà de cette épaisseur, le reste de la couche mince ne sera plus contrainte par le substrat. Il est également possible que la relaxation de la couche mince par rapport au substrat se répercute sur l'ensemble de la couche mince en présentant des dislocations du début jusqu'à la fin de la couche.

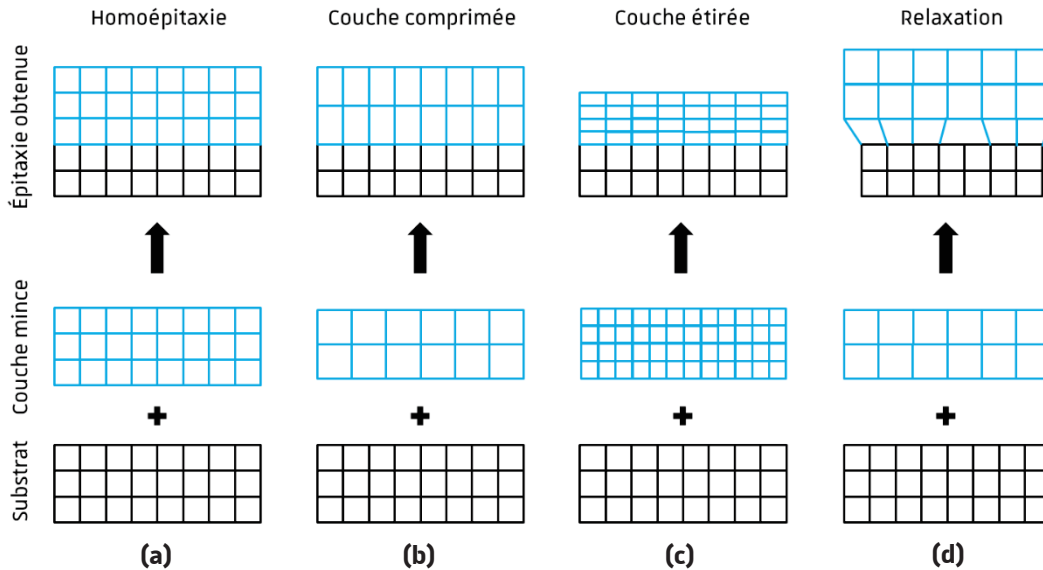


Figure II-4 : Illustration schématique d'une structure homoépitaxiée (a), d'une structure contrainte par une compression dans le plan (b), d'une structure contrainte par un étirement dans le plan (c) et d'une structure hétéroépitaxiée relaxée (d).

En fonction des propriétés physico-chimiques recherchées des couches minces (structure cristalline, contrainte, orientation préférentielle) un choix judicieux du substrat, de sa composition, de sa structure cristalline et de son orientation sera indispensable. Des exemples de paramètres de maille de substrat de structure cubique et de matériaux typiques déposés en couches minces sont représentés en Figure II-5. Un facteur important à prendre en compte concerne également les propriétés intrinsèques du substrat : ses propriétés électrique (doit-il être isolant ou conducteur), ses propriétés magnétiques (diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique) ou ses propriétés optiques (transparence) en fonction des propriétés de la couche mince que l'on souhaite étudier. Par exemple, il faudra toujours utiliser un substrat diamagnétique si l'on souhaite étudier les propriétés magnétiques de la couche mince.

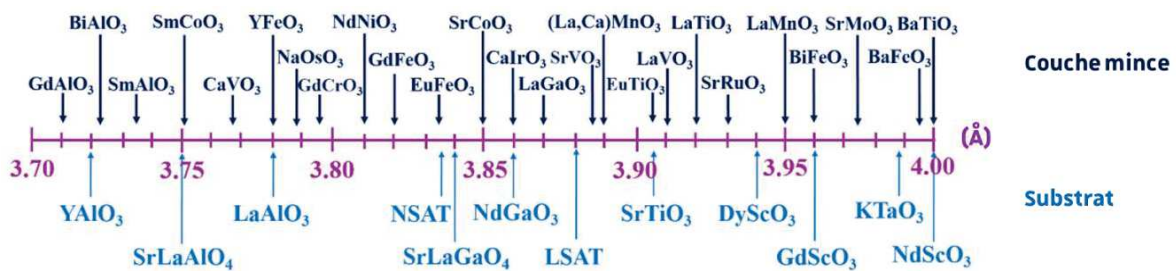


Figure II-5 : Relations structurales entre des substrats disponibles commercialement (en bleu clair) et des oxydes complexes les plus étudiés (en bleu foncé). L'échelle est donnée en Angstrom. Adapté de [65], [120].

Un indicateur, appelé désaccord de maille et noté Δ , permet de chiffrer en pourcentage la différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche mince :

$$\Delta = \frac{2(a_{\text{couche mince}} - a_{\text{substrat}})}{a_{\text{couche mince}} + a_{\text{substrat}}} \approx \frac{a_{\text{couche mince}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{substrat}}}$$

avec a le paramètre de maille de la couche mince ou du substrat (ou un multiple de a). Il est préférable que le désaccord de maille soit le plus faible pour obtenir une croissance couche par couche épitaxiée avec le

moins de contrainte et défauts possibles sur la structure de la couche mince et éviter toute relaxation de celle-ci. Au contraire si l'on souhaite déformer la structure il faut augmenter le désaccord de maille. La structure de la couche sera comprimée si $a_{couche} > a_{substrat}$ traduit par un désaccord de maille positif. À l'inverse, la structure de la couche sera étirée si $a_{couche} < a_{substrat}$ traduit par un désaccord de maille négatif. [58] La plupart des désaccords de maille observés sont en général de l'ordre de $\pm 3\%$ maximum, un record de $6,6\%$ a été obtenu pour des couches minces épitaxiées de BiFeO_3 sur $\text{YAlO}_3(110)$. [65], [121]

Tout substrat est caractérisé par un angle de désorientation (θ , *miscut angle* en anglais). Cet angle est typique d'une surface vicinale. Une surface vicinale est une surface créée par la découpe d'un monocristal selon un plan légèrement désorienté par rapport à des plans cristallographiques denses. Cette surface est caractérisée par des marches de hauteur atomique (h) séparées par des terrasses parallèles aux plans cristallographiques de longueur (L). La surface du substrat obtenue après la découpe est théoriquement périodique (L et h identiques sur l'ensemble du substrat). L'angle de désorientation est défini comme l'angle entre la surface et le plan cristallin, qui est équivalent à l'angle entre la normale de la surface (S_n) et la normale du plan cristallin (C_n) tel qu'illustré sur la Figure II-6. Cet angle influence fortement la hauteur des marches et la largeur des terrasses. Un angle faible sera caractérisé par une largeur moyenne des terrasses élevée et une hauteur des marches les séparant faible. À l'inverse, un angle élevé correspondra à une largeur moyenne des terrasses plus faible et des hauteurs de marches plus élevées. La hauteur des marches est en général un multiple de distance interplanaire.

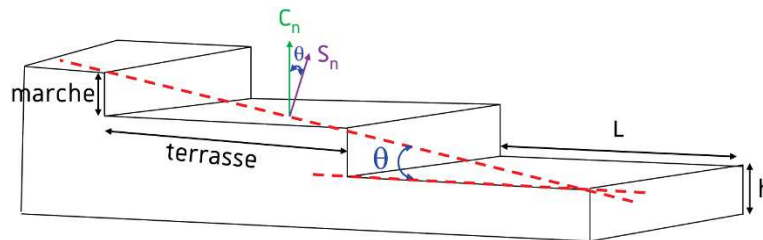


Figure II-6 : Représentation du miscut angle sur la surface d'un substrat.

II.1.2.3. Choix de la technique de dépôt

Trois techniques majeures d'élaboration par voie physique sont utilisées couramment pour obtenir des couches minces d'oxydes, de métaux ou encore d'alliages : la pulvérisation cathodique (*Sputtering*), l'épitaxie par jet moléculaire (*MBE, Molecular Beam Epitaxy*) et l'ablation laser pulsé (*PLD, Pulsed Laser Deposition*). Chacune présente des avantages et des inconvénients.

Dans tous les cas ces techniques permettent un transfert des atomes d'une cible (matériau de départ) vers un substrat par la formation d'un plasma. La technique permettant de former le plasma diffère pour chaque technique. Ces trois techniques permettent un chauffage du substrat pour augmenter la diffusion des atomes et améliorer leur arrangement (c-à-d la structure cristalline).

La pulvérisation cathodique (~ 1 eV) nécessite un apport énergétique important. Elle permet d'obtenir des films minces avec une très faible rugosité à température ambiante et est souvent utilisée pour l'élaboration de couches minces métalliques ou d'oxydes simples (contenant un seul cation : MgO , NiO , ZnO , SnO_2 , TiO_2 ...). Il est difficile de travailler avec des pressions partielles importantes et d'élaborer des oxydes complexes (contenant plusieurs cations : LSMO ...). Des ions Ar^+ sont accélérés vers une cible en utilisant des champs électriques (différence de potentiel entre la cible et le substrat). Les électrons du plasma restent emprisonnés à proximité de la cible par des champs magnétiques. Ces ions Ar^+ sont généralement générés soit par un canon à ions, soit de l'excitation d'un gaz neutre (Ar). Lorsque les ions sont accélérés et bombardent la surface de la cible, ils délogent les atomes de la cible. Les atomes éjectés se fixent au substrat et forment une couche mince du matériau cible.

L'épitaxie par jet moléculaire ($\sim 0,1$ eV) permet de déposer des métaux éventuellement dopés, des alliages mais aussi des oxydes simples (tel que MgO) où la composition reste facilement contrôlable. L'évaporation de la cible (plasma) est générée par balayage d'un faisceau d'électrons. Le taux de dépôt est faible. Sans chauffage important du substrat le risque d'obtenir des îlots est plus important qu'avec la pulvérisation cathodique. Cette technique a été et est toujours très utilisée pour l'élaboration de jonctions tunnel à base de métaux de type Fe|MgO|Fe. [122]–[125]

L'ablation laser pulsé est une technique répandue qui a acquies ses lettres de noblesse dans les années 80 quand les premiers films supraconducteurs ont pu être obtenus. Elle permet d'élaborer des oxydes car n'importe quel matériau peut être ablaté. Le plasma est formé lors de l'impact d'un laser sur la cible. Il est possible de travailler de la pression atmosphérique (sous atmosphère oxydante artificielle par exemple) à l'ultravide. Cette technique est cependant mal adaptée aux métaux dont les cibles sont trop réfléchissantes car la quantité énergétique nécessaire à la sublimation des éléments les composants pour créer le plasma doit être élevée. L'impact du laser permet d'éjecter de la cible des ions, des clusters, ... qui forment un plasma qui s'étend dans le vide permettant de déposer les espèces transportées sur le substrat. C'est la méthode de prédilection utilisée pour le dépôt des oxydes dits complexes sous atmosphère contrôlée et c'est donc la technique qu'on va utiliser pour déposer les couches minces et hétérostructures faisant l'objet de ce travail. [126]–[128]

II.1.2.4. Principe de la PLD

Dispositif expérimental :

L'ablation laser pulsé est composé d'un bâti (aussi appelé chambre de dépôt) où se logent la cible et le substrat. Notre bâti a été conçu par Twente Solid State Technology (TSST) et a été installé à l'IPCMS en 2016. Il est équipé d'un sas d'introduction pour les échantillons, de systèmes motorisés permettant le mouvement des cibles et du substrat, de débitmètres de haute précision et d'un système de pompage permettant de travailler aussi bien sous vide poussé ($\sim 10^{-8}$ mbar) que sous une pression partielle de gaz pur à 99,999 % (~ 1 mbar). L'enceinte du bâti est maintenue sous vide à l'aide d'un système de pompage composé d'une pompe turbomoléculaire pour le vide secondaire couplée à une pompe scroll (vide primaire). La pression de base dans la chambre est de $3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Un système de chauffage par conduction permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 900 °C. La distance cible-substrat est fixée à 55 mm. Le bâti est équipé d'un sas d'introduction permettant de conserver un vide de base dans la chambre convenable. La chambre est également équipée d'un système RHEED qui sera décrit dans la suite du chapitre.

Le laser utilisé est un laser de type Excimer KrF de longueur d'onde $\lambda = 248$ nm (COHERENT COMPex Pro 102). Le faisceau du laser est amené jusqu'au bâti par le biais d'une succession de (7) miroirs et d'une lentille convergente permettant de converger le faisceau du laser sur la cible à ablater. Un atténuateur placé en sortie du laser permet d'ajuster l'énergie du laser précisément (de 20 mJ à la centaine de mJ). Un schéma représentatif du dispositif à notre disposition est donné en Figure II-7.

Mécanisme :

Sous l'effet d'une impulsion laser sur la cible (matériau à ablater), celui-ci s'évapore et migre vers la surface d'un substrat placé en vis-à-vis de la cible. Le faisceau laser est focalisé sur la cible par une lentille convergente. Le mécanisme d'ablation peut être découpé en 4 temps : l'interaction du faisceau du laser avec la cible, l'interaction plasma-laser, l'expansion du plasma (transport des espèces réactives) et enfin l'interaction plasma-substrat (condensation des espèces et croissance du film).

Au contact de l'impulsion laser sur la cible, les photons reçus par la cible sont absorbés dans le matériau (à hauteur de quelques nanomètres), génèrent une excitation électronique dans celui-ci, créant au

passage un fort champ électrique qui est ensuite transformée en énergie thermique, chimique ou cinétique. L'énergie reçue par l'impact des photons sur la cible se relaxe dans le matériau en ~ 1 ps. Lorsque la fluence (ou énergie du laser par surface) dépasse le seuil d'évaporation thermique du matériau, cette énergie diffuse sous la forme de chaleur et génère une fusion pendant quelques dizaines de ns. Les liaisons chimiques dans la cible sont rompues et une évaporation de la cible a lieu créant ainsi un plasma (appelé la « plume ») en seulement quelques microsecondes. Le plasma est un mélange d'atomes neutres, d'ions, de clusters et d'électrons. La taille du plasma dépend de l'atmosphère présente dans l'enceinte. Une forte pression peut freiner l'expansion du plasma et réduire le taux de dépôt. Ces éléments fusionnés peuvent aussi se resolidifier. La température moyenne d'un plasma est comprise entre 3000 et 5000 K. L'énergie reçue pour former un plasma est estimée entre 1 et 100 eV. Les particules ainsi évaporées restent au voisinage de la surface du matériau qui est le siège de nombreuses collisions. L'interaction entre le laser et ces particules induit une expansion isotherme du plasma contenant les éléments constituant la cible. À la fin de l'impulsion laser, le plasma n'est plus entretenu et les espèces sont propulsées par détente adiabatique vers le substrat.

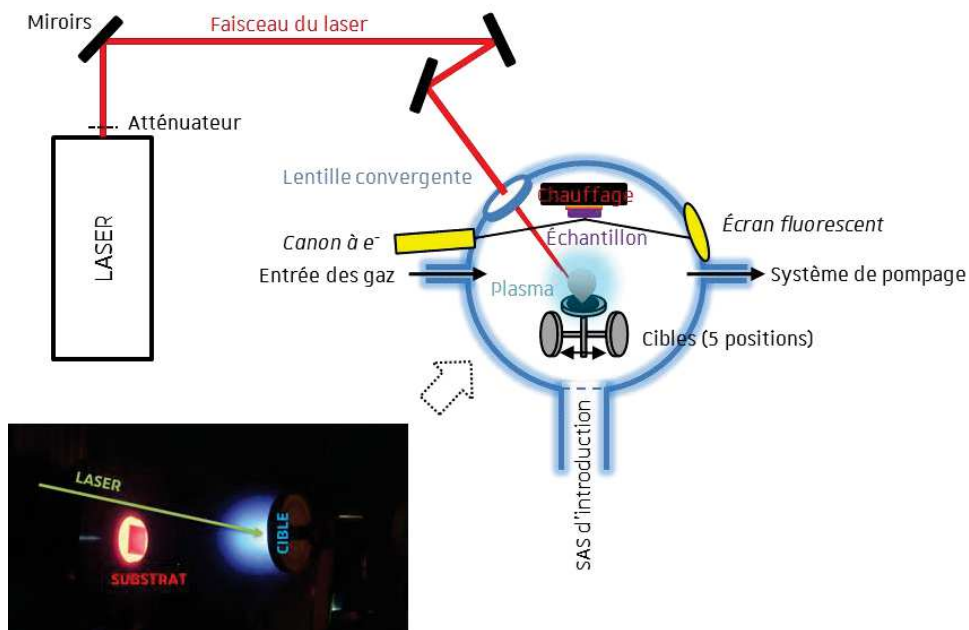


Figure II-7 : Schéma représentatif des différents composants du dispositif.

Avantages :

Cette technique est flexible et facile à mettre en œuvre. Il est possible de réaliser des croissances épitaxiales d'oxydes sous n'importe quel environnement (vaste choix de gaz : oxygène, azote, air, argon...) et à basse comme à haute température (jusqu'à 1000 °C). Le transfert de la matière est stœchiométrique permettant de reproduire la composition de la cible. Un bon contrôle de la croissance est possible en ajustant différents paramètres comme la fluence, la pression ou la température de dépôt. La taille de la cible peut être de petite taille (\varnothing 1 à 3 cm) réduisant les coûts de préparation de celle-ci. La source d'énergie est extérieure à l'enceinte du dépôt, permettant d'éviter la présence d'impureté et de la modifier selon besoin.

Inconvénients :

Malgré les avantages décrits plus haut, l'ablation laser peut provoquer une couverture inégale du dépôt sur le substrat avec des concentrations importantes de gouttelettes ou de défauts. Cette technique n'est adaptée que pour des croissances sur des petites zones (1 cm^2) liée à la petite taille du plasma et restent difficilement transposable à la croissance de films à grande échelle requise en industrie.

II.1.2.5. Suivi RHEED

La technique de diffraction d'électrons de haute énergie par réflexion RHEED (pour *Reflection High Energy Electron Diffraction*) est une technique devenue indispensable pour suivre en temps réel *in-situ* l'évolution de la croissance et de caractériser la surface de couches minces monocristallines par voie physique (PLD, MBE...). Elle sert essentiellement à vérifier l'arrangement monocristallin du substrat (avant dépôt) et de la couche, pendant et après la croissance (surface de la couche).

Cette technique consiste à faire interagir un faisceau d'électrons (généré par un canon à électrons) de haute énergie sous une incidence de quelques degrés (1 à 4°) dite rasante avec la surface de l'échantillon (plans atomiques à l'extrême surface). L'énergie du faisceau primaire est caractérisée par une tension de 35 keV avec un courant compris entre $1,4$ et $1,5$ A. Cette technique permet de visualiser le réseau réciproque de la surface de l'échantillon. Dans l'espace réciproque, la condition de diffraction est graphiquement représentée par la construction de la sphère d'Ewald. La diffraction a lieu quand la sphère de rayon $k = 2\pi/\lambda$ intercepte un nœud du réseau réciproque. Le principe de cette mesure est schématisé en Figure II-8 (a). Les électrons diffractés font fluorescer un écran phosphorescent et le cliché de diffraction obtenu formant des motifs réguliers est ensuite capturé par une caméra CCD. Les électrons qui interagissent avec la surface (environ sur 1 nm) subissent des chocs élastiques. Ils sont à l'origine de la figure de diffraction. La diffusion inélastique des électrons transforme le faisceau incident, parallèle et monocinétique en un faisceau divergent et quasi-monocinétique. La diffusion élastique de ces électrons est à l'origine des lignes de Kikuchi, qui sont la signature d'un matériau bien cristallisé et essentiellement monocristallin. Les électrons diffusés totalement inélastiquement contribuent en fond continu. Des exemples typiques de clichés de diffraction pouvant être obtenus sont présentés en Figure II-8 (b) d'une surface parfaitement lisse dans les conditions de diffractions idéales (b1), d'une surface lisse dans les conditions réelles (b2), d'une surface rugueuse (matériau monocristallin en 3D) (b3) et d'une surface polycristalline (en 3D) (b4). [129]–[131]

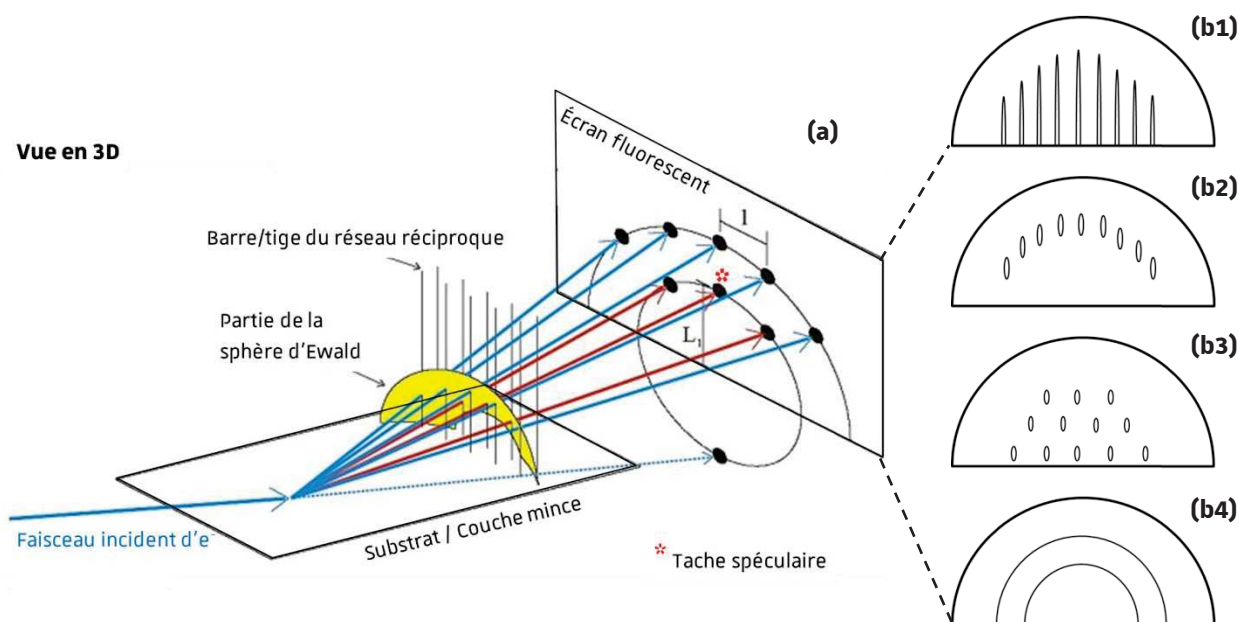


Figure II-8 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du RHEED (a). Adapté de [132]. Clichés RHEED de diffraction d'une surface parfaitement lisse dans les conditions de diffractions idéales (b1), d'une surface lisse dans les conditions réelles (b2), d'une surface rugueuse (matériau monocristallin en 3D) (b3) et d'une surface texturée (b4).

Théoriquement l'intersection des tiges du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald devrait former des points [Figure II-8 (b2)]. De par la construction géométrique de l'espace réciproque par rapport à la position du faisceau incident, à l'énergie des électrons incidents, à la qualité cristalline imparfaite de la surface et au fait que le rayon de la sphère est très grand pour l'énergie considéré par rapport à l'inverse des distances interatomiques, la figure de diffraction apparaît sous la forme de tiges ou de bâtonnets [Figure II-8 (b2)]. Ce raisonnement est vrai uniquement pour des surfaces parfaitement planes (en 2D). Une surface 3D va former un cliché de taches [Figure II-8 (b3)]. Une surface plane mais polycristalline présentera un cliché composé d'anneaux centrés sur la tache spéculaire. Neave *et al.* [133] ont montré en 1983 qu'une croissance couche par couche se traduit par des oscillations d'intensité correspondant au dépôt d'une maille permettant ainsi de mesurer la vitesse de croissance des couches minces. Un atome qui arrive à la surface dispose de plusieurs types de sites de piégeage plus ou moins favorables énergétiquement. La probabilité de migration des atomes en surface croît avec la température et favorise la mobilité et donc le développement des marches et des terrasses. À l'inverse, une température de croissance plus basse ne favorise pas la mobilité des atomes et la croissance se fera sur des sites isolés et formera des îlots. Nouaoura *et al.* [134] ont montrés de manière synthétique que l'évolution avec le temps de l'intensité de la tache spéculaire présente, d'une manière générale [Figure II-9 (a)], les caractéristiques suivantes :

- une stabilité de l'intensité pour une surface maintenue stable à une température constante sous une atmosphère et une pression constante (intensité statique noté I_s),
- des oscillations de forte intensité au début de croissance ($t \geq t_c$, t_c étant le temps de début de croissance),
- un amortissement du phénomène oscillatoire. L'intensité tend à diminuer vers une valeur constante appelée intensité dynamique notée I_d . Cet amortissement s'explique par une perte de la bidirectionnalité de la croissance dans le temps. La rugosité de la surface tend vers une rugosité moyenne (terrasses + îlots) en équilibre thermodynamiquement. Dans cette configuration, la surface moyenne n'évolue plus et l'intensité de la tache spéculaire reste constante.
- à l'arrêt du dépôt (lorsque $t = t_a$), I retourne vers la valeur I_s . À une température et pression constantes, la surface de l'échantillon se lisse par migration des atomes vers celle d'une couche complète. Cette migration est caractérisée par un phénomène de récupération de l'intensité à l'arrêt de la croissance.

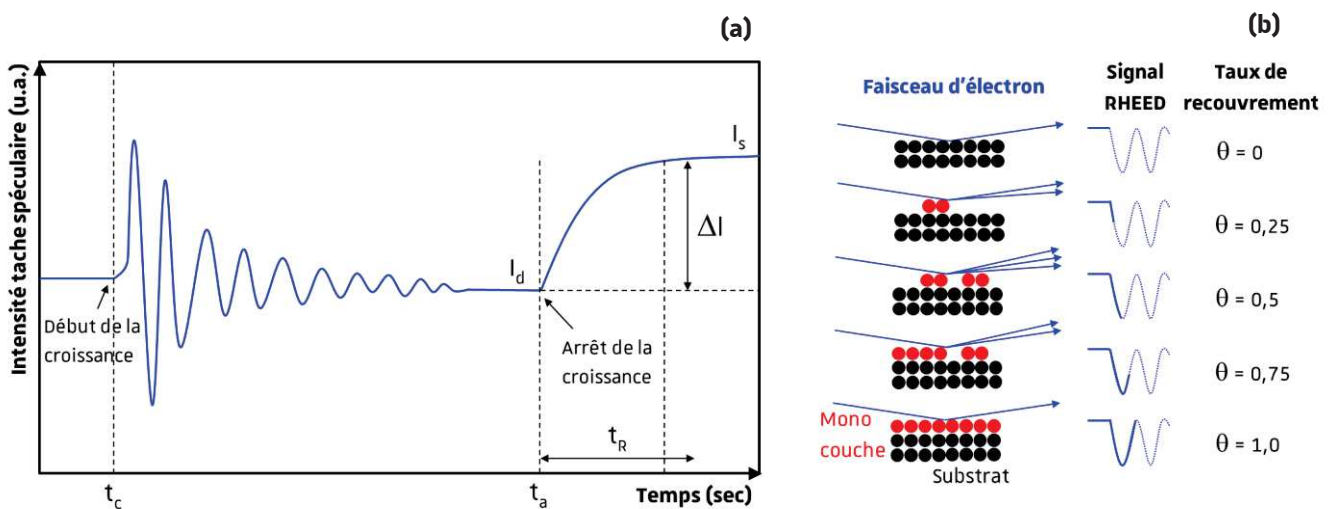


Figure II-9 : Représentation schématique de l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire (a). Adapté de [134]. Représentation du taux de recouvrement de la croissance en fonction du signal de l'oscillation (b).

La Figure II-9 (b) permet d'illustrer le mécanisme régissant la variation de l'intensité de la tache spéculaire générant des oscillations pendant la croissance d'une monocouche. Un suivi dans le temps de l'évolution des oscillations permet de suivre avec précision l'épaisseur de la couche déposée pendant la croissance avec une précision inférieure à celle d'une monocouche. Lors du dépôt, le désordre maximal de couverture par la couche est obtenu par un recouvrement de 50 %, donc pour $\frac{1}{2}$ monocouche déposée (correspondant à l'intensité la plus faible). Un taux de recouvrement à 100 % correspond dans le cas idéal à une couche complète. Une oscillation correspond à la croissance d'une couche atomique. L'intensité des oscillations décroît avec le nombre de couches déposées.

Pour le cas des croissances en îlots (3D), les oscillations peuvent ne pas être observées et alors une décroissance de l'intensité est mesurée jusqu'à atteindre une certaine rugosité de surface. Pour les croissances mixtes (couche 2D et îlots 3D), le signal sera une combinaison d'oscillations (moins d'une dizaine) avec une intensité et une amplitude décroissantes. [135]

Il est possible de travailler en toute sécurité sous des pressions allant de 10^{-1} mbar jusqu'au vide de base de la chambre de dépôt (vide poussé) sur l'équipement à notre disposition. Faire un suivi sous une pression supérieure à 10^{-1} mbar peut provoquer une diffusion des électrons par les espèces environnantes (atmosphère présente), provoquer une perte d'énergie et altérer la cohérence du faisceau. En augmentant la pression dans la chambre de dépôt, l'intensité des oscillations va diminuer.

L'étude RHEED permettant les contrôles du type de croissance et des épaisseurs est réalisée à l'aide d'un système RHEED haute pression de chez STAIB Instruments.

II.2. Méthodes de caractérisations

Afin de caractériser nos échantillons, différentes techniques sont utilisées. En premier lieu la structure cristalline est étudiée car celle-ci présente un impact important sur les autres propriétés physiques (électriques, magnétiques...). Par la suite la morphologie, la composition et les propriétés physiques (électriques, magnétiques, transport dépendant de spin) seront étudiées.

II.2.1. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des couches minces a été possible grâce à l'utilisation d'un diffractomètre spécifiquement configuré pour des mesures sur couches minces, un Smartlab de la marque Rigaku. Ce diffractomètre est équipé d'une source au Cu (9 kW, $\lambda(k_{\alpha 1}) = 0,154056$ nm). Le faisceau est parallèle et monochromatisé par une succession de deux monocristaux de Ge orientés (220). Il possède cinq axes de rotation ω , 2θ , ϕ , χ et $2\theta\chi$ permettant d'accéder au demi-réseau réciproque, délimité par le plan de la couche.

Ce type de diffractomètre permet de réaliser une large gamme de mesures telles la réflectométrie X, les mesures en configuration symétrique θ - 2θ et asymétrique ω - 2θ , les ϕ -scans, les ω -scans (ou rocking-curve) et les cartographies du réseau réciproque.

II.2.1.1. Réflectométrie X

Ce type de mesure en incidence rasante permet de mesurer l'épaisseur, la rugosité et la densité d'une couche mince. Il s'agit d'observer les interférences entre le faisceau réfléchi au niveau de l'interface atmosphère-couche mince et celui réfléchi au niveau de l'interface couche mince-substrat. Ces interférences apparaissent sous la forme d'oscillations, appelées franges de Kiessig. Leur condition d'existence suit la relation suivante :

$$\Delta = 2 \cdot d \cdot \sqrt{n^2 - \cos(\theta)^2} = p \cdot \lambda$$

où Δ est la différence de marche optique, d l'épaisseur de la couche, n l'indice optique, θ l'angle d'incidence, λ la longueur d'onde et p un entier. La différence de marche (correspondant à un $\Delta 2\theta$) doit être un multiple entier de la longueur d'onde du rayonnement incident.

La Figure II-10 donne un exemple de courbe de réflectométrie : la période d'oscillation est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Le point d'inflexion marquant la fin du plateau de réflexion total et directement lié à la densité de la couche. L'amplitude des oscillations est reliée à la différence de densité entre le substrat et la couche ainsi qu'à la rugosité aux interfaces. Enfin, l'inflexion de la courbe va, elle aussi, dépendre de la rugosité aux interfaces.

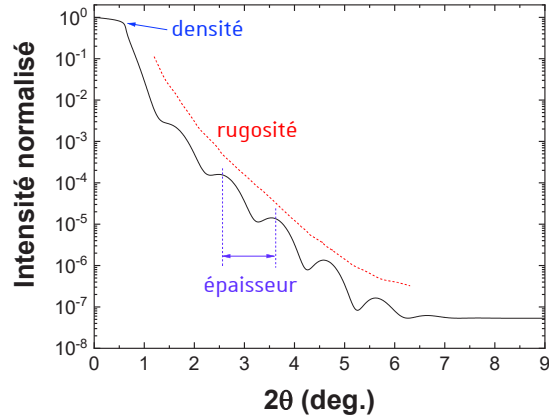


Figure II-10 : Courbe simulée de réflectométrie X d'une couche mince de LSMO (épaisseur de 8,5 nm – densité de 6,5 g/cm³, rugosité de 0,6 nm) déposée sur du STO(001).

Ces paramètres sont déterminés en ajustant les données expérimentales avec le modèle théorique par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel GlobalFit développé par la société Rigaku.

Note : la réflectométrie permet aussi d'étudier des systèmes multicouches. Cela complexifie le modèle mais le principe reste le même.

II.2.1.2. Diffraction symétrique en mode $\theta - 2\theta$

Cette configuration de mesure est symétrique et suit la loi de Bragg suivante :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

où d_{hkl} correspond à la distance interréticulaire (ou interplanaire) entre les plans de la famille $\{hkl\}$, θ est l'angle incident, λ la longueur d'onde et n est un entier.

La Figure II-11 schématise la configuration utilisée. Dans cette configuration, les angles surface de l'échantillon/faisceau incident et faisceau diffracté/surface de l'échantillon sont égaux.

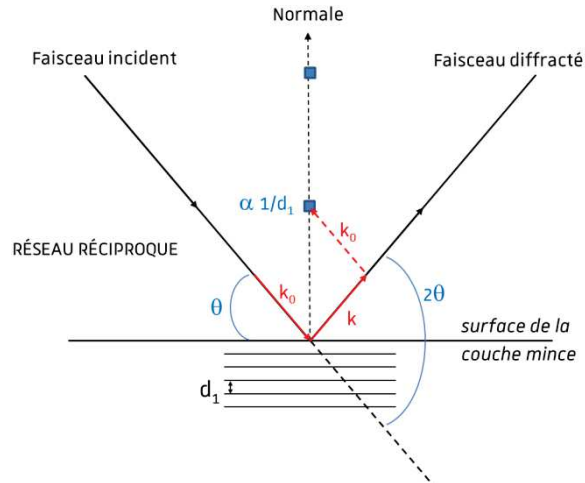


Figure II-11 : Mesure de DRX en mode $\theta - 2\theta$.

Le vecteur de diffraction \vec{Q} étant perpendiculaire à la surface de l'échantillon, la mesure ne sonde que les plans parallèles à la surface. Le vecteur de diffraction est défini de la manière suivante : $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ avec \vec{k} , le vecteur d'onde diffusé ($\|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$) et \vec{k}_0 , le vecteur d'onde incident. La diffraction a lieu si \vec{Q} intercepte un nœud du réseau réciproque.

Le diffractogramme obtenu permet de remonter aux distances entre des plans cristallins. En confrontant cette mesure avec d'autres, il est possible de déterminer la structure cristalline du matériau. Seulement à partir de là, il est possible d'indexer les pics de diffraction avec certitude. Pour un groupe d'espace ne présentant que des angles droits et dans le cas d'une direction de croissance que selon un des axes cristallographiques, on peut calculer le paramètre de maille hors du plan de la couche mince.

II.2.1.3. Rocking-curve

Une mesure de rocking-curve, (ou mesure en basculement [136, p. 350]) correspondant à un ω -scan, permet de déterminer la désorientation moyenne des plans. La détermination de cette désorientation permet d'évaluer la mosaïcité du substrat et des couches minces. Pour ce faire, on réalise un balayage d'une gamme d'angles ω pour un angle 2θ fixe, comme illustré sur la Figure II-12. Les angles incidents et diffractés sont découplés, il s'agit d'un mode asymétrique. Seuls les plans inclinés sont sondés. Cette désorientation est renseignée par la largeur à mi-hauteur du pic obtenu. Plus elle est faible et plus la couche est de meilleure qualité cristalline.

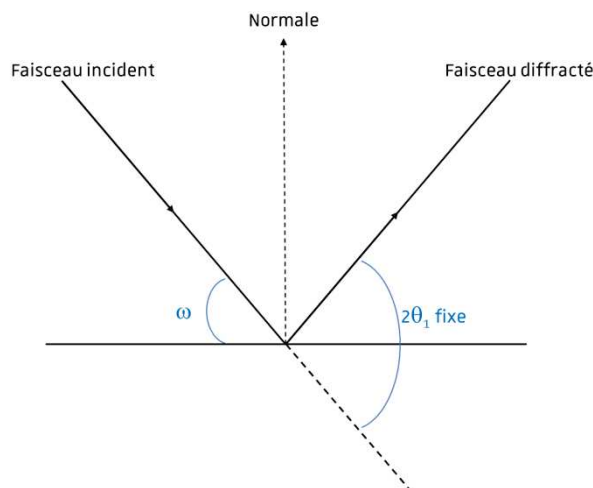


Figure II-12 : Mesure en mode rocking-curve.

La mesure de rocking-curve permet également de renseigner sur la longueur de cohérence des grains dans le plan, $L_{||}$. La largeur à mi-hauteur du pic suit la relation suivante :

$$\Delta\omega = \frac{180}{\pi} \left(\eta + \frac{K \cdot \lambda}{2 \cdot L_{||} \cdot \sin \theta} \right)$$

avec η l'angle de désorientation de l'axe c par rapport à la normale (ou mosaïcité).

II.2.1.4. ϕ -scan

Cette mesure permet d'obtenir des informations sur l'orientation dans le plan de la couche mince, et plus particulièrement le nombre d'orientations différentes que présente la maille. Elle permet surtout de montrer l'épitaxie des couches minces sur le substrat. Ces données sont obtenues par un suivi de l'intensité pour une réflexion donnée d'une série de scans ω - 2θ . Le suivi est couplé à une rotation dans le plan de la couche mince d'un angle ϕ .

II.2.1.5. Cartographie du réseau réciproque

Une cartographie du réseau réciproque est une coupe en deux dimensions du réseau réciproque. Il s'agit de réaliser une série de scans ω - 2θ sur une réflexion hkl pour différentes valeurs d'angles Ψ au voisinage de la position théorique de la réflexion (Figure II-13). Il faut déplacer l'espace réciproque pour atteindre cette réflexion. Il est alors nécessaire de décaler la normale du plan étudié à celle de la couche d'un angle Ψ , sans quoi le nœud du réseau réciproque souhaité ne peut être observé.

En réalisant la cartographie du réseau réciproque en mode asymétrique, c'est-à-dire en maintenant l'échantillon à plat ($\chi = 0^\circ$) et par ce que le groupe d'espace impose une maille avec des angles droits, la mesure donne accès avec précision à deux composantes, une dans le plan q_{\parallel} et l'autre, hors du plan q_{\perp} , inversement proportionnelles aux paramètres de maille, définis de la manière suivante :

$$q_{\parallel} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \cdot \sin \Psi$$

$$q_{\perp} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \cdot \cos \Psi$$

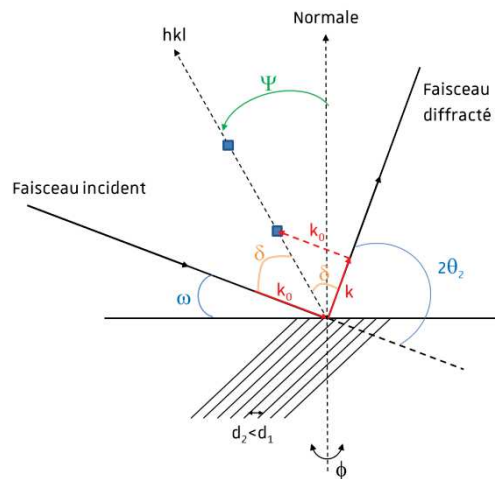


Figure II-13 : Cartographie du réseau réciproque (scan ω - 2θ).

II.2.2. Caractérisations microscopiques

La microscopie est un outil essentiel à l'étude structurale, morphologique et des propriétés locales des couches minces. Bien que sa « vision » soit locale, elle permet de visualiser les interfaces, vérifier les relations d'épitaxies, analyser des défauts au niveau local, analyser la « chimie », et vient comme une technique complémentaire puissante par rapport aux DRX.

II.2.2.1. Microscopie électronique à balayage

a. Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet de réaliser sur la base des interactions électron-matière des études de morphologie pour les cibles et les couches minces avec une résolution de l'ordre de 1 à 2 nm dans les meilleures conditions. L'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon engendre de nombreux phénomènes physiques d'émission de particules ou de rayonnements : des phénomènes de diffusion, diffraction, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger, d'électrons rétrodiffusés ou encore l'émission de rayons X. Chaque phénomène est associé à une gamme d'énergie et donc à une profondeur de pénétration dans le volume de l'échantillon et apportera une information différente.

Lorsqu'un électron primaire du faisceau incident transmet une partie de son énergie à un électron qui est faiblement lié à la bande de conduction de l'atome étudié, cet électron va être éjecté entraînant l'émission d'un électron secondaire. Les électrons secondaires, de faible énergie, vont être déviés puis collectés permettant d'obtenir des images topographiques de haute précision. Les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir une différence de contraste sur l'image. Ces électrons proviennent du noyau de l'atome composant l'échantillon. L'énergie de ces électrons est beaucoup plus importante et permet de récupérer des informations sur les couches plus profondes du matériau. Ces électrons permettent de différencier les atomes lourds (zones claires) des plus légers (zones sombres) en fonction de leur numéro atomique.

Trois détecteurs sont utilisés. Le détecteur dans la chambre permet de détecter les électrons secondaires et rétrodiffusés. Ces électrons secondaires sont détectés pour une faible tension d'accélération tandis que les rétrodiffusés sont détectés pour de fortes tensions. C'est le détecteur permettant d'obtenir des images topographiques. Le détecteur dans la colonne ne détecte que les électrons secondaires. Le dernier

utilisé pour identifier la composition ne détecte que les électrons rétrodiffusés et permet d'obtenir une image contrastée en fonction des phases présentes (compositions chimiques différentes).

Deux microscopes ont été utilisés dans le cadre de ce travail : un JEOL 6700F et un GeminiSEM 500 de la marque Zeiss.

b. Analyse dispersive en énergie couplée au MEB

Les MEB est équipés d'une analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Cette méthode d'analyse repose sur les énergies des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes constituant le matériau. Chaque énergie est propre à un élément. Cette analyse repose sur l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. L'émission d'électrons secondaires de l'échantillon conduit à la formation d'états libres. Les électrons situés sur les couches externes occupent alors ces niveaux d'énergie plus faibles. Le passage d'un électron d'un niveau d'énergie élevé vers un niveau d'énergie plus faible génère un rayonnement X caractéristique pour chaque élément. L'intensité du signal mesurée en fonction de son énergie, donc correspondante à un élément du tableau périodique permet d'évaluer quantitativement la composition du matériau analysé. La marge d'erreur des mesures EDX est de l'ordre de 5 % sur le pourcentage massique. Cette technique est fiable pour des matériaux massifs et est sujette à discussion pour les couches minces (cf. III.4.3).

II.2.2.2. Microscopie électronique en transmission

a. Principe

Le microscope électronique en transmission (MET) permet d'observer la structure des échantillons à l'échelle de l'angström et donc de l'atome. C'est une technique d'observation locale. Elle permet de remonter, sur des petites zones, à l'épaisseur des couches minces, à leur composition, à leur morphologie, à leur mode de croissance cristalline, à la détection de défauts structuraux et à la qualité des interfaces dans le cas des systèmes multicouches. Comme son nom l'indique il s'agit d'une microscopie en transmission. L'échantillon doit être le plus mince possible (quelques 10 nm max) afin qu'il puisse être traversé par le faisceau d'électrons. Si l'échantillon est trop épais, aucune observation ne sera possible. Cette technique repose sur l'obtention d'une image ou d'un cliché de diffraction résultant de l'interaction entre la couche mince et un faisceau d'électrons le traversant. L'image est formée par l'interaction entre les électrons du faisceau et le potentiel électronique local de l'échantillon. L'image est ensuite agrandie et focalisée soit sur un écran fluorescent, soit sur une caméra CCD [Figure II-14 (a)]. Deux modes d'imagerie sont couramment utilisés, en champ clair et en champ sombre. Pour le champ clair, l'image résulte des zones qui présentent strictement le même vecteur de diffusion, donc les mêmes plans (même interdistance et même direction). Le contraste est obtenu par la diffusion d'électrons dans l'échantillon, les atomes avec un numéro atomique élevé apparaîtront foncés, alors que les zones sans échantillon apparaîtront claires. C'est l'inverse pour le champ sombre.

Le microscope utilisé dans le cadre de ces travaux est un JEOL 2100F corrigé de l'aberration de sphéricité au niveau des lentilles condenseur, ce qui permet une résolution en STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) de 0,12 nm contre 0,2 nm en TEM. Dont le principe de fonctionnement est présenté en Figure II-14 (b). Il est équipé d'un détecteur EDX JEOL (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) et d'un spectromètre EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), le GIFTRIDIEM, pour les analyses chimiques élémentaires. Il fonctionne à 200 kV. Ce microscope a été utilisé pour obtenir des images haute résolution, des images en champ clair et champ sombre des systèmes étudiés. Le traitement des images a été réalisé avec le logiciel DigitalMicrograph. Le processus de préparation des échantillons est décrit ci-après.

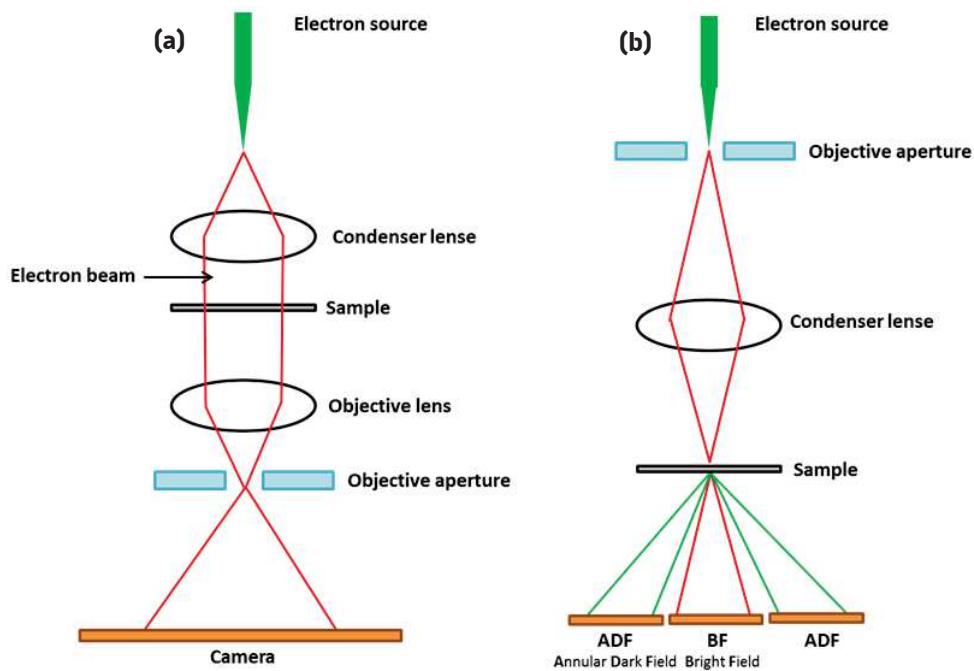


Figure II-14 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du mode TEM (a) et STEM (b).

b. Préparation des échantillons

La préparation d'échantillons en couches minces est une procédure longue et fastidieuse. La technique utilisée permet une observation sur une coupe transversale. L'échantillon est aminci par polissage mécanique en biseau. Les différentes étapes du processus de préparation sont décrites ci-après et schématisés en Figure II-15.

À partir d'un échantillon de 5 mm par 3 mm, il faut obtenir deux morceaux aux dimensions identiques. La découpe se fait avec une scie à fil diamanté (fil \varnothing 0,3 mm). Les deux morceaux identiques sont collés ensemble face couches minces de l'un sur la face couches minces de l'autre. La colle utilisée est une résine époxy (Gatan G-2). L'ensemble est placé dans une presse. Le joint de colle doit être le plus fin possible pour protéger les couches minces pendant la phase de polissage et suffisamment épais pour conserver suffisamment de résine (\sim 50 nm). L'ensemble obtenu est appelé sandwich. Le sandwich est ensuite découpé en plus petits morceaux de 600 μ m d'épaisseur en moyenne. Le sandwich découpé est poli à l'aide d'une polisseuse semi-automatique Multiprep (Allied). L'amincissement se fait progressivement avec des disques diamantés dont le diamètre des grains varie de 30 à 0,1 μ m. L'amincissement se termine par une solution de silice colloïdale (silice de \varnothing 30 nm). Les deux faces du sandwich sont polies, la première face parallèle au plateau de polissage et la deuxième face, en biseau, avec un angle de polissage autour de 1°. L'amincissement est terminé lorsque des franges à l'extrémité du biseau sont observables : succession de frange blanche (zone la plus fine) puis noire (la frange d'extinction). L'espacement des franges donne une indication de l'épaisseur de l'échantillon, plus elles sont larges et espacées plus l'échantillon est fin. L'échantillon aminci est collé sur une rondelle de cuivre pour faciliter la manipulation.

En cas de détérioration de l'échantillon (zone mince cassée, franges pas assez prononcées...), il est possible de rattraper l'échantillon par bombardement ionique (Ar^+) permettant un amincissement léger de l'échantillon (ici un *Precision Ion Polishing System*, PIPS I de chez Gatan). Ce type d'amincissement n'est pas sans risque car le bombardement peut amorphiser la structure des couches minces et provoquer des redépôts et polluer ainsi la partie amincie de l'échantillon. L'observation au MET peut donc être biaisée si un PIPS est utilisé, d'où l'intérêt de s'en affranchir en réalisant un polissage purement mécanique en biseau.

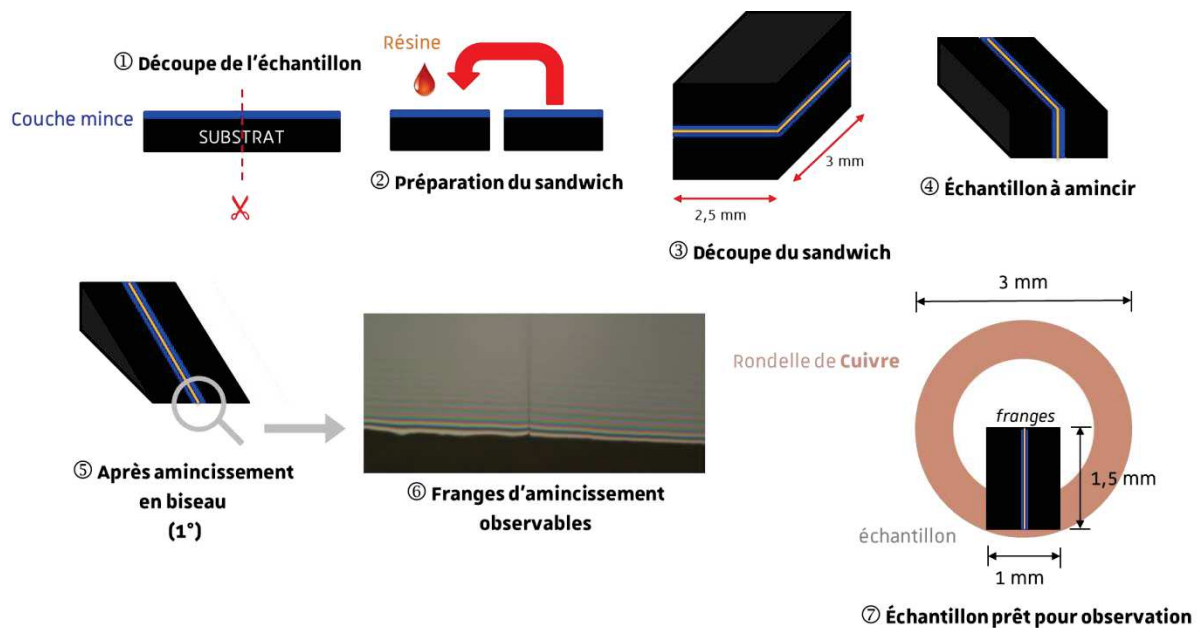


Figure II-15 : Représentation des différentes étapes de préparation d'une couche mince en cross section pour une observation au MET.

II.2.2.3. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une microscopie en champ proche. Elle permet d'obtenir des informations sur la topographie (ou morphologie) de la surface des couches mince en mode contact (*contact mode* en anglais) ou en mode contact intermittent (*tapping mode* en anglais). Elle permet également d'analyser un certain nombre de propriétés, notamment les propriétés électriques (KPFM, PFM...) et magnétiques (MFM...) des couches minces. Tout cela peut se faire à l'échelle nanométrique. L'appareil utilisé dans ces travaux est un Dimension Icon de la compagnie Bruker.

Un AFM est constitué de différents éléments. La sonde AFM est composée d'un bras de levier avec, à son extrémité, une pointe. La sonde est fixée sur un support qui à son tour est attaché à un tube piézoélectrique permettant un balayage avec une précision supérieure à 0,1 nm. Le bras est rectangulaire et possède une raideur de quelques N/m. La pointe est de forme pyramidale et est en général composée de silicium ou de nitrure de silicium, recouverte d'un métal pour les mesures nécessitant une conduction/potential électrique. L'apex de la pointe est de très petite dimension, idéalement constitué d'un atome unique à son extrémité. Le dispositif est également équipé d'un laser qui va se réfléchir sur le bras du levier. Le signal réfléchi est mesuré par une photodiode composée de quatre cadrans. L'intensité du signal et sa position sur la photodiode permet d'obtenir une image reconstituant la topographie. La partie centrale d'un dispositif typique d'un AFM est représenté en Figure II-16.

L'AFM en *tapping mode* est un des modes d'imagerie de surface le plus populaire. La topographie est obtenue en faisant osciller la pointe AFM à, ou très proche de, sa fréquence de résonance. La pointe est ensuite approchée à proximité immédiate de la surface (quelques nm) par opposition au mode contact où la pointe AFM est directement en contact sur la surface (quelques Angströms) et où uniquement les forces de répulsions rentrent en compte. En mode tapping lorsque la pointe est amenée à proximité de la surface, des forces répulsives et attractives s'exercent entre la pointe et la surface de l'échantillon entraînant un décalage de fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation du levier sur lequel se trouve la pointe décroît à cause des interactions. L'image topographique est obtenue par l'acquisition des changements du piézo-Z pour une amplitude constante. Ce mode est très utilisé car il permet de travailler en conditions

ambiantes avec une bonne sensibilité. Il présente aussi l'avantage d'éviter tout contact et dégradation de la pointe ou de la surface de l'échantillon. Le MEB et l'AFM sont deux techniques complémentaires permettant d'imager la morphologie de surfaces des couches minces. Cependant à la vue de la faible rugosité des couches mince, le MEB ne permet pas d'obtenir des informations suffisantes sur l'axe Z.

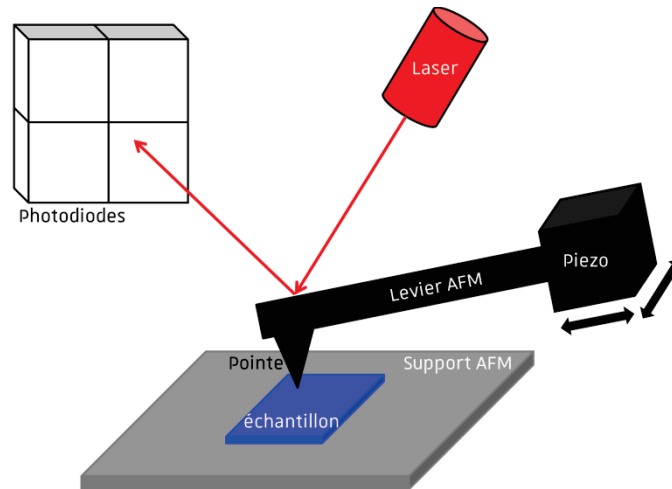


Figure II-16 : Représentation schématique d'un microscope à force atomique.

II.2.3. Caractérisations magnétiques

Deux outils ont été nécessaires pour étudier de manière poussée les propriétés magnétiques des couches minces. Les propriétés magnétiques statiques ont été analysées avec des magnétomètres SQUID-VSM, VSM et AGFM qui permettent l'étude du magnétisme des couches en fonction du champ et de la température, et dynamiques à travers des mesures de résonance ferromagnétique.

II.2.3.1. Magnétomètre SQUID-VSM et VSM

Un magnétomètre à SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) est un dispositif permettant de mesurer les propriétés magnétiques de couches minces. Le détecteur SQUID est le plus sensible disponible pour mesurer des variations de flux magnétiques, donc de faibles aimantations avec un rapport signal/bruit très élevé. L'échantillon à mesurer est attaché à un porte échantillon (tige) diamagnétique. La tige est placée à l'intérieur d'une bobine supraconductrice. Pendant la mesure, l'échantillon va osciller dans un champ magnétique homogène. En se déplaçant, l'échantillon va induire une variation de flux magnétique et donc un courant électrique dans le détecteur SQUID. La lecture de ce courant réduit va permettre de remonter au moment magnétique de l'échantillon.

Deux types des mesures sont réalisés : des $M(T)$ où l'on mesure l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique fixe pour remonter à la température du Curie de nos matériaux, et des cycles d'hystérésis où l'on mesure l'aimantation en fonction du champ magnétique externe pour une température donnée. Deux types de configurations de mesure sont possibles : des mesures en configuration parallèle où le champ appliqué est parallèle au plan des couches minces, et des mesures en configuration perpendiculaire où le champ magnétique externe est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon. Ces deux types de configurations permettent de déterminer l'axe de facile aimantation et donc l'anisotropie magnétique de nos systèmes. Les $M(T)$ peuvent être réalisées suite à un refroidissement sous champ dit FC (*field cooled*) ou suite à un refroidissement sous champ nul dit ZFC (*zero field cooled*).

Garcia *et al.* ont montrés que la laque d'argent, utilisée dans notre cas pour fixer le substrat sur le bouton chauffant de la PLD, présentait un moment magnétique non négligeable à 300 K. [137] Avant de mesurer les propriétés magnétiques des couches minces, la laque d'argent est éliminée par polissage mécanique. L'échantillon est ensuite nettoyé par une succession de bains d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol sous ultrasons pendant 5 min puis séchés à l'azote sec.

L'instrument utilisé est un SQUID-VSM de chez Quantum Design. Il est possible de travailler sur une large gamme de température (de 2 K à 400 K) et avec des champs magnétiques pouvant atteindre 7 T.

Le magnétomètre SQUID est indispensable pour étudier les propriétés magnétiques des couches minces en fonction de la température. Cependant il ne permet pas l'étude de l'orientation de l'axe de facile aimantation du LSMO car l'échantillon ne peut pas être tourné dans le champ pendant la mesure. Un autre magnétomètre est alors indispensable pour cette étude. Il s'agit d'un VSM standard (magnétomètre à échantillon vibrant) permettant une rotation motorisée (et donc précise) de l'échantillon autour de la canne porte-échantillon. Il est équipé d'un système de détection de l'aimantation (bobines) sur deux axes (parallèle et perpendiculaire à la direction du champ magnétique). Les mesures sont réalisées à température ambiante. Cette technique sera décrite plus en détail dans la partie III.4.4.2. Le magnétomètre utilisé est un MicroSense EZ9.

II.2.3.2. Magnétomètre à gradient de champ alternatif

Un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) a été utilisé pour étudier les propriétés magnétiques des couches minces élaborées complémentaires aux magnétomètres présentés ci-dessus. Ce magnétomètre est configuré pour étudier des échantillons en couche mince et permet des mesures de cycles d'hystérésis en configuration parallèle et perpendiculaire (*i.e.* direction du champ magnétique par rapport à la surface de l'échantillon). Par rapport à un magnétomètre VSM classique, l'AGFM présente une meilleure sensibilité, proche des 10 nemu, et permet des mesures sur des échantillons de faible aimantation tout en gardant des temps de mesures faibles (10 ms/point). L'échantillon, typiquement de $3 \times 3 \text{ mm}^2$, est fixé sur une sonde porte-échantillon en quartz avec une graisse à base de silicone. Cette sonde est placée sur un piézoélectrique entre deux bobines permettant l'application d'un gradient de champ alternatif sur l'échantillon. Celui-ci subit une force, et donc un déplacement local est induit. L'amplitude d'oscillation obtenue en fonction du champ magnétique appliqué est convertie en signal électrique par le piézoélectrique. Le magnétomètre utilisé est un MicroMagTM 2900 Series AGM. Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante.

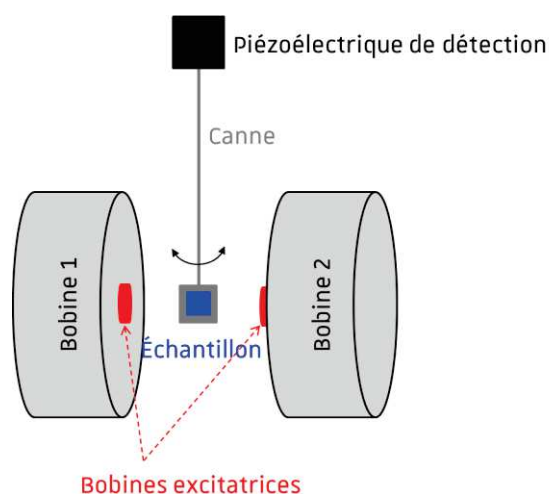


Figure II-17 : Représentation du fonctionnement d'un AGFM.

II.2.3.3. Résonance ferromagnétique

Dans le cas des mesures d'aimantation statique (cas du magnétomètre à SQUID) nous nous sommes intéressés à l'évolution de la configuration magnétique d'équilibre en fonction du champ magnétique. Dans le cas de mesures dynamiques, nous allons maintenant considérer la précession de l'aimantation autour d'un champ magnétique. Dans un système réel, il existe également une dissipation de l'énergie du spin qui précède vers les impuretés, les phonons ou les magnons, qui conduisent à la relaxation de l'aimantation vers un état d'équilibre où l'aimantation est parallèle au champ magnétique appliqué. Ces processus de précession et de relaxation sont caractérisés par l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert qui inclut un paramètre d'amortissement magnétique, noté α :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\gamma\mu_0 M \times H_{eff} + \frac{\alpha}{M_s} \left(M \times \frac{\partial M}{\partial t} \right)$$

Comme le montre l'équation ci-dessus, l'aimantation tend vers l'état d'équilibre en décrivant une spirale, avec une décroissance exponentielle de l'amplitude. Dans le régime fréquentiel, cette équation se traduit par une réponse lorentzienne, et le paramètre d'amortissement apparaîtra comme une partie imaginaire de la fréquence de résonance (Figure II-18).

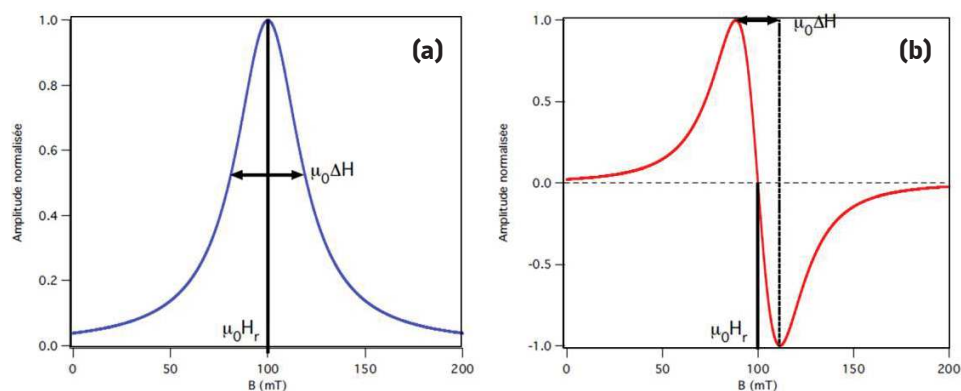


Figure II-18 : Parties imaginaire (a) et réelle (b) typique d'un spectre FMR d'une couche mince présentant un amortissement magnétique.

L'expérience consiste à exciter l'aimantation du matériau magnétique à l'aide d'une onde électromagnétique hyperfréquence (fréquence dans la gamme 1-50 GHz), pour étudier la dynamique de son aimantation. La composante magnétique de l'onde va interagir avec l'aimantation du matériau étudié. Lorsque les spins du matériau ferromagnétique sont soumis au champ magnétique hyperfréquence, celui-ci exerce un couple sur les spins et entraîne leur précession autour du champ. En se mettant dans des conditions appropriées de champ statique et de fréquence, l'échantillon va rentrer en résonance. Le champ magnétique qui sera induit par ce matériau en résonance va se coupler avec la ligne de transmission qui porte l'onde électromagnétique et modifier son impédance, et c'est cette modification qui est détectée.

Expérimentalement, l'amortissement magnétique de la précession uniforme peut être déterminé par des mesures de résonance ferromagnétique (FMR pour *FerroMagnetic Resonance*). La largeur à mi-hauteur du pic de résonance, $\mu_0\Delta H$ (Figure II-18), obtenue sera liée à α . Cette valeur de $\mu_0\Delta H$ peut contenir non seulement la contribution due à l'amortissement mais aussi d'autres contributions liées à la présence d'inhomogénéités dans l'échantillon entraînant un élargissement du pic. Pendant la mesure, la fréquence de l'onde est fixe et seul le champ statique est balayé. Dans les conditions de résonance pour une fréquence donnée, un pic de résonance est mesuré. Le spectre obtenu présente un pic ayant la forme d'une lorentzienne complexe qui suit la relation suivante :

$$\mathcal{L} = \frac{2A}{\pi} \cdot e^{i\varphi} \cdot \frac{1}{H - H_{res} + i \frac{\Delta H}{2}}$$

avec A l'amplitude, φ la phase, H le champ appliqué, H_{res} le champ de résonance et ΔH la différence de champ. On notera que l'on retrouve bien, la forme standard d'une lorentzienne en considérant la partie imaginaire de cette fonction, pour une phase nulle.

Dans la pratique, à partir de ces spectres, il est possible de remonter au champ de résonance $\mu_0 H_{res}$ et la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne $\mu_0 \Delta H$, μ_0 étant la perméabilité du vide. Différents spectres sont obtenus pour des fréquences allant de 5 à 50 GHz. Les valeurs du champ de résonance et de ΔH sont récupérées pour chaque fréquence.

À partir de la courbe de la fréquence en fonction de $\mu_0 H_{res}$ on peut remonter aux paramètres magnétiques de l'échantillon et à γ , le facteur gyromagnétique selon les relations suivantes :

$$\text{en configuration parallèle : } f = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(\mu_0 H_{res} - \mu_0 H_x)(\mu_0 H_{res} - \mu_0 H_y)}$$

$$\text{en configuration perpendiculaire : } f = \frac{\gamma}{2\pi} (\mu_0 H_{res} - \mu_0 H_z)$$

dans le cas d'une anisotropie uniaxiale de premier ordre dont l'axe de symétrie est orienté perpendiculairement à la couche, $H_x = 0$ et $H_y = H_z = M_{eff} = M_s - H_K$ où H_K est le champ d'anisotropie perpendiculaire. $H_K > 0$ correspond au cas d'une anisotropie de type axe facile, tandis que $H_K < 0$ correspond au cas d'une anisotropie de type plan facile.

À partir de la courbe de $\mu_0 \Delta H$ en fonction de la fréquence il est possible de déterminer le facteur d'amortissement α . Ces paramètres sont liés par la relation suivante :

$$\mu_0 \Delta H = \mu_0 \Delta H_0 + 2\alpha \frac{2\pi}{\gamma} f$$

avec ΔH_0 la largeur à mi-hauteur sous champ nul, appelée largeur extrinsèque ou élargissement inhomogène. Sa présence est liée à des inhomogénéités liées à des défauts dans le matériau où à la présence d'un champ magnétique externe à la manipulation. [138]

II.2.4. Caractérisations électriques

Trois techniques ont été utilisées pour caractériser les propriétés électriques des substrats et des couches minces : la mesure par effet Hall et deux techniques dérivées de la microscopie à force atomique qui sont la microscopie à potentiel de surface (KPFM) et la microscopie à force piézoélectrique (PFM).

II.2.4.1. Effet Hall

La technique la plus répandue pour mesurer la résistivité d'une couche mince exploite l'effet Hall en configuration Van der Pauw : cette méthode qui exploite la déviation des charges dans un champ magnétique permet pour les semi-conducteurs d'avoir accès à la concentration des porteurs de charge, à leur type (n ou p) et à leur mobilité.

Lorsqu'un semi-conducteur est parcouru par un courant électrique i et est placé dans un champ magnétique B non-colinéaire avec la direction du courant, une différence de potentiel U (i.e. tension électrique) apparaît dans le matériau perpendiculairement au plan formé par la direction du courant électrique et celle du champ magnétique appliqué. Les charges constituant le courant électrique injectées

dans le matériau se déplacent à une vitesse v dans la direction du courant. Une force de Lorentz, schématisée sur la Figure II-19 (a), créée par la présence simultanée du champ magnétique et du courant électrique, agit sur les charges entraînant une déviation et une accumulation des porteurs vers la face avant. Cette face se charge positivement. Un semi-conducteur est globalement électriquement neutre : la face opposée (arrière sur la figure) se charge donc négativement. Cette différence de charge entre les deux faces engendre une tension appelée tension de Hall (associée à un champ électrique de Hall, E_H). Deux forces s'opposent alors, la force de Lorentz ($\vec{F}_L = q\vec{v} \times \vec{B}$) qui sépare les charges et une force électrique ($\vec{F}_e = q\vec{E}$) qui tend à les regrouper.

La configuration requise pour réaliser la mesure est illustrée en Figure II-19 (b). La mesure doit être réalisée sur un échantillon carré dont la couche mince à étudier doit être homogène, isotrope et d'une épaisseur uniforme. Les contacts en argent sont placés aux quatre coins. Le courant est appliqué entre deux côtés opposés (par exemple les contacts A et C sur la figure : i_{AC}) et une tension est détectée perpendiculairement à cette direction (entre les contacts B et D sur la figure : U_{BD}). Quatre tensions doivent être mesurées : U_{AC} , U_{BD} , U_{CA} et U_{DB} . Il est possible de remonter aux équations permettant de mesurer ces données :

- La tension de Hall sera égale à $U_H = \frac{U_{AC} + U_{BD} + U_{CA} + U_{DB}}{4}$. Le signe de U_H donne le type des porteurs de charges majoritaires : « + » pour le type p (trous) et « - » pour le type n (électrons).
- U_H permet de remonter à la constante de Hall R_H et à la concentration de porteurs n selon la relation : $R_H = \frac{U_H \cdot h}{i \cdot B} = \frac{1}{n \cdot q}$ avec h l'épaisseur de la couche, i le courant appliqué, B le champ magnétique et q la charge de l'électron.
- La mesure de résistivité (ρ) permet de déterminer la mobilité (μ) des porteurs $\rho = \frac{1}{q(n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p)}$, et en fonction du type des porteurs de charges majoritaires : $\rho \approx \frac{1}{q \cdot n \cdot \mu_n}$ (type n majoritaire) ou $\rho \approx \frac{1}{q \cdot p \cdot \mu_p}$ (type p majoritaire).

Ces mesures électriques ont été réalisées à température ambiante sur un instrument ECOPIA HMS 5000 en collaboration avec l'ICube. Le champ appliqué est de 0,55 T.

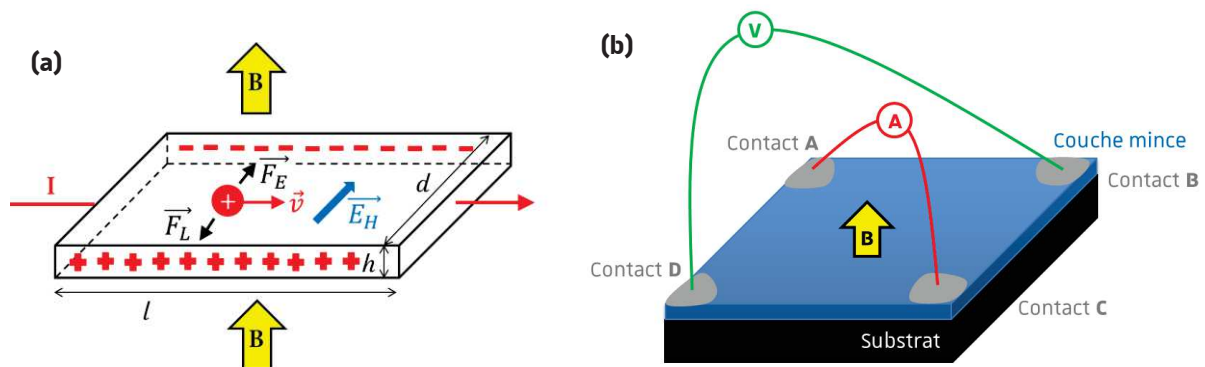


Figure II-19 : Principe de l'effet Hall (a) et configuration Van der Pauw d'une mesure d'effet Hall pour des couches minces (b).

II.2.4.2. Mesures électriques dérivés de l'AFM

Les techniques suivantes appartiennent à la famille des techniques de microscopie AFM qui est basée sur l'étude de l'interaction entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces techniques se différencient de l'AFM par la différence des interactions à sonder.

a. Le AM-KPFM

La microscopie à sonde de Kelvin modulé en amplitude (aussi appelé à potentiel de surface) (AM-KPFM, *Kelvin Probe Force Microscopy*) permet de cartographier le potentiel à la surface d'un échantillon avec une haute résolution (à l'atome près) et d'obtenir par la même occasion la topographie. Ce type de mesure se fait en mode dynamique, c'est-à-dire que la pointe AFM oscille à une fréquence qui peut être la fréquence de résonance ou non. Pour toute mesure KPFM il faut réaliser un double balayage. Le premier balayage est effectué en *tapping mode* et la topographie est mesurée. Par la suite la pointe remonte à une hauteur voulue et balaye la surface à distance constante en reproduisant la topographie, ce qui permet de mesurer le potentiel grâce aux variations de l'amplitude d'oscillations. C'est le deuxième balayage. La hauteur doit permettre de négliger les forces de Van der Waals pour pouvoir mesurer les forces électrostatiques. La modulation de l'amplitude réagit aux changements d'amplitude de la pointe oscillante. [139] Cette technique est utilisée ici pour déterminer la fonction de travail du substrat dans la partie III.3.6.

b. Le PFM

La microscopie à force piézoélectrique (PFM, *Piezoresponse Force Microscopy*) permet de caractériser les propriétés électromécaniques des matériaux piézoréactifs à l'échelle nanométrique. Les matériaux piézoélectriques sont des substances qui subissent une déformation mécanique en réponse à une tension appliquée. Les matériaux ferroélectriques sont un sous-ensemble de matériaux piézoélectriques. Cette technique permet une mesure topographique de la surface de l'échantillon et permet également de manipuler ou d'imager les domaines ferroélectriques par l'application ou non d'un potentiel alternatif sur la pointe. La pointe utilisée doit être conductrice (recouverte d'une couche métallique : Au, IrPt...). Le substrat où la couche mince inférieure doit être conducteur(trice) pour évacuer les charges. Dans ce cas la pointe est en contact direct avec la surface. Cette technique a été utilisée pour l'étude du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (partie VI.2).

c. Le C-AFM

Le C-AFM ou AFM conducteur est un mode d'imagerie secondaire dérivé de l'AFM en mode contact, qui caractérise les variations de conductivité dans les matériaux semi-conducteurs ou conducteurs, qui sont mesurées en appliquant une tension de polarisations continue entre la sonde (*i.e.* la pointe) et l'échantillon, puis en mesurant le courant résultant. Il est utilisé pour mesurer et cartographier les courants dans une gamme de 2 pA à 1 μA tout en recueillant simultanément des informations topographiques.

II.2.5. Mesures de transport

Pour pouvoir réaliser des jonctions tunnel à partir des hétérostructures obtenues par ablation laser pulsé, une succession de traitements de photolithographies et de gravures est nécessaire. Ces traitements de fabrications sont dits descendants (de type top-down), signifiant que les jonctions finales sont obtenues après avoir structuré le système multicouche tel qu'il a été obtenu par PLD. Une fois les jonctions obtenues et contactées les propriétés de transport dépendant de spin ont été étudiées.

II.2.5.1. Préparation des jonctions par lithographie

Pour pouvoir réaliser des mesures de transport dépendant de spin il faut au préalable lithographier l'échantillon. Le processus peut se décomposer en quatre étapes majeures :

- la définition des piliers,
- la définition de l'électrode inférieure,

- la définition de la couche passive (couche isolante),
- et la définition des contacts supérieurs.

Deux types de traitements apparaissent systématiquement au cours de ces quatre étapes : la photolithographie et la gravure. Toutes ces étapes sont réalisées en salle blanche pour éviter toute pollution extérieure pendant le processus (poussières...). Avant de démarrer le processus de lithographie, les échantillons sont préalablement lavés à l'acétone et l'éthanol dans des bains à ultrasons pendant 10 min.

La **photolithographie** ou lithographie optique consiste dans un premier temps à déposer une couche de résine sur l'échantillon, en veillant à obtenir une couche plate, lisse et uniforme de l'ordre de quelques centaines de nanomètres d'épaisseurs. La résine est déposée par spin coating. L'échantillon est ensuite chauffé pour faire durcir la résine. Un masque optique (ou masque d'ombrage) est aligné sur l'échantillon. Ce masque est composé d'une plaque de verre transparente sur laquelle une fine couche de chrome a été déposée, reproduisant les motifs souhaités. La couche de chrome est posée côté échantillon. L'échantillon est exposé quelques secondes sous une lumière UV de 365 nm. Les zones exposées de la résine (en dehors des zones masquées) à cette lumière vont changer de solubilité en fonction de l'exposition et du type de résine (positive ou négative) par rapport à la zone non exposée. L'échantillon est plongé dans un développeur permettant d'éliminer la résine soluble. La photolithographie est utilisée dans deux cas : soit pour graver (définir des piliers ou des électrodes), soit pour réaliser des dépôts supplémentaires (couche de passivation ou métallisation). À la fin du processus, le reste de résine est dissout dans de l'acétone et de l'éthanol. Ce type de préparation est relativement lent et demande une grande précision.

La **gravure** permet d'éliminer de la matière des échantillons des zones non protégées par la résine et de définir des motifs sur l'échantillon. Dans notre cas on utilise une gravure sèche. Cette gravure utilise un faisceau d'ions argon (IBE pour *Ion Beam Etching*) dont le principe de fonctionnement est similaire à celui de la pulvérisation cathodique. La gravure est réalisée dans une chambre sous vide avec une atmosphère d'argon. Un plasma est généré par l'émission d'électrons fournis par un filament chaud. Les électrons sont confinés par un champ magnétique et ionisent les atomes d'argon. L'accélération des ions Ar^+ est possible grâce à une cathode à polarisation négative. Le faisceau d'ions est créé par une grille d'accélérateur polarisée négativement qui attire les ions Ar^+ neutralisés vers l'échantillon. La gravure se fait lentement et est suivie en continu par spectrométrie des électrons Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*) permettant de maîtriser avec précision la profondeur de gravure.

Les quatre différentes étapes de lithographie sont décrites ci-après. [140]–[142]

a. Étape 1 : définition des piliers

La première étape consiste à graver l'échantillon jusqu'à la moitié de la barrière tunnel et donc de définir l'emplacement des jonctions supérieures. Le processus global est présenté en Figure II-20. Une résine est déposée par spin coating sur l'échantillon [Figure II-20 (b)]. C'est une résine positive (qui devient plus soluble après exposition aux UV). Après un léger chauffage, l'échantillon est plongé dans un développeur quelques secondes puis rincé à l'eau. Un masque composé de motifs opaques circulaires (pour les piliers) et rectangulaires (pour les plots de contact) sur fond transparent est posé en contact sur la résine [Figure II-20 (c)]. L'échantillon est exposé à une lumière UV et seul le motif désiré est laissé sur l'échantillon [Figure II-20 (d)]. L'échantillon est placé dans une chambre de gravure IBE (4Wave Load Lock Etch). Les échantillons seront gravés jusqu'au milieu de la couche isolante de SrTiO_3 [Figure II-20 (e)]. Pour éviter de surgraver l'échantillon, le contrôle de la gravure se fait par spectrométrie Auger. Les échantillons sont gravés avec une inclinaison de 45° et sous rotation pour assurer une gravure homogène et éviter tout risque de re-dépôt sur les flancs des piliers. La gravure doit s'arrêter au milieu de la barrière pour éviter tout re-dépôt de l'électrode inférieure sur les piliers de la barrière isolante pouvant

provoquer des courts circuits. L'échantillon est ensuite nettoyé à l'acétone puis à l'éthanol dans un bain à ultrasons.

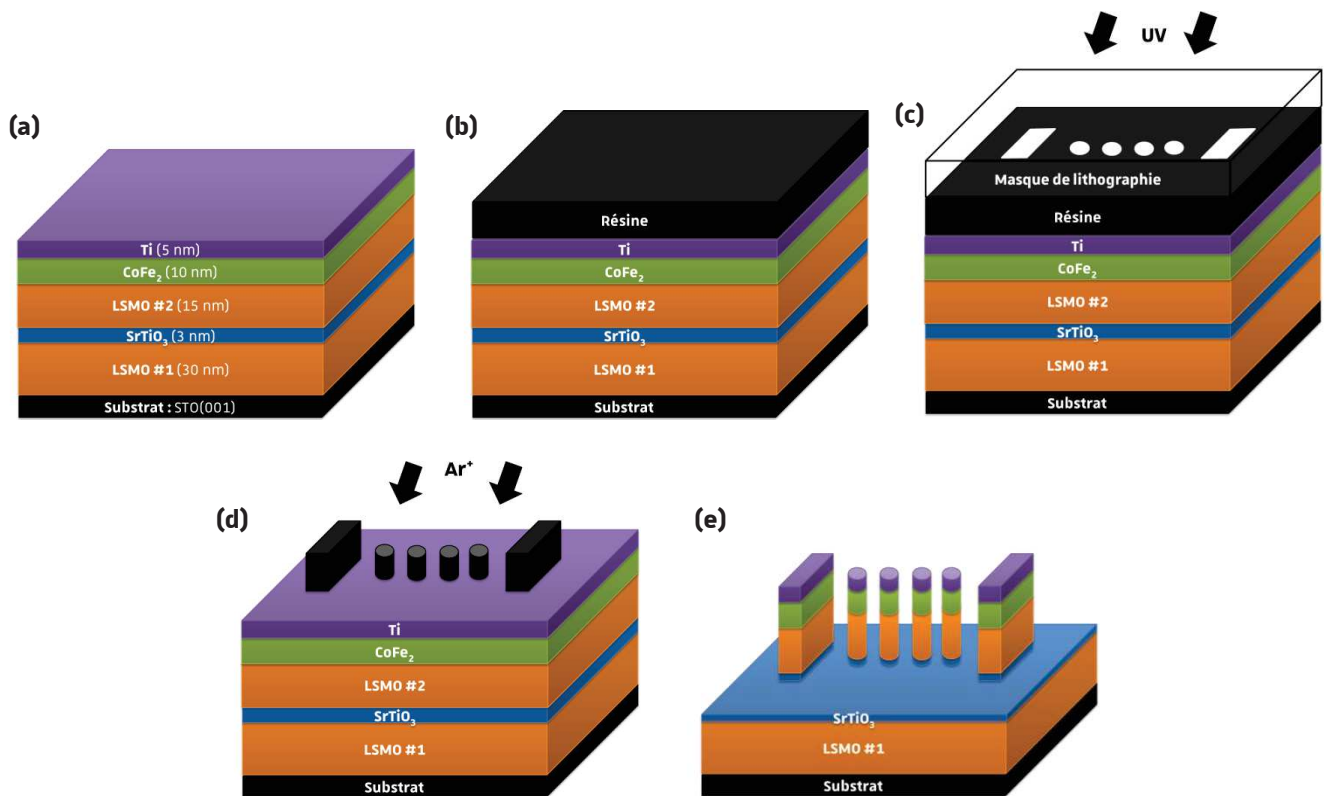


Figure II-20 : Préparation de l'échantillon pour la définition des piliers : vue schématique du système initial (a), après dépôt de la résine photosensible par spin coating (b), après mise en place du masque d'ombrage (c), après exposition sous la lumière UV (d) et après gravure par IBE avec un plasma d'Ar⁺ et élimination de la résine (e). Les schémas ne sont pas à l'échelle.

b. Étape 2 : définition de l'électrode inférieure

Cette étape permet de définir les électrodes inférieures. Le processus est identique qu'auparavant à la différence que le masque utilisé est différent car il englobe et protège cette fois-ci les électrodes supérieures (plots + piliers) précédemment gravés. L'échantillon est gravé jusqu'au substrat par IBE (la sur-gravure du substrat est là aussi à éviter). La résine est ensuite éliminée pour obtenir une gravure type comme celle présentée en Figure II-21.

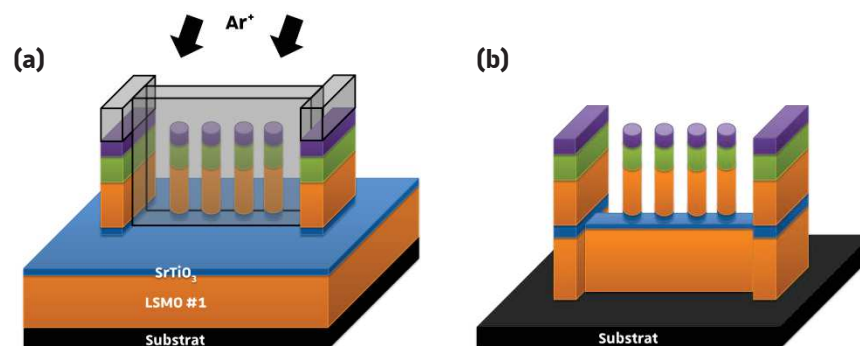


Figure II-21 : Définition de l'électrode inférieure : représentation de l'échantillon précédent recouvert d'une résine (schématisée en gris transparent) sur les plots et les piliers déjà gravés (a) et du même échantillon après gravure par IBE jusqu'à la base du substrat (b).

c. Étape 3 : définition de la couche passive (couche isolante)

Pour éviter tout court-circuit et isoler l'électrode supérieure de l'électrode inférieure, l'échantillon entier doit être recouvert d'une couche isolante de SiO_2 . Au préalable une résine négative (qui va se développer plus lentement que la résine positive après une exposition aux UV), est déposée à la surface de l'échantillon par spin coating dans les mêmes conditions que l'étape 1 et 2. L'échantillon est chauffé une première fois, puis exposé quelques secondes aux UV avec le masque de l'étape 3 et est encore chauffé. Le masque de l'étape 3 est retiré et la totalité de l'échantillon est cette fois exposé aux UV. L'objectif est de déposer la résine sur les plots et les piliers de contact où seront déposés plus tard les contacts métalliques. La résine est développée, puis rincée [Figure II-22 (a)]. Le dépôt de SiO_2 est réalisé par pulvérisation cathodique et la résine est éliminée [Figure II-22 (b)].

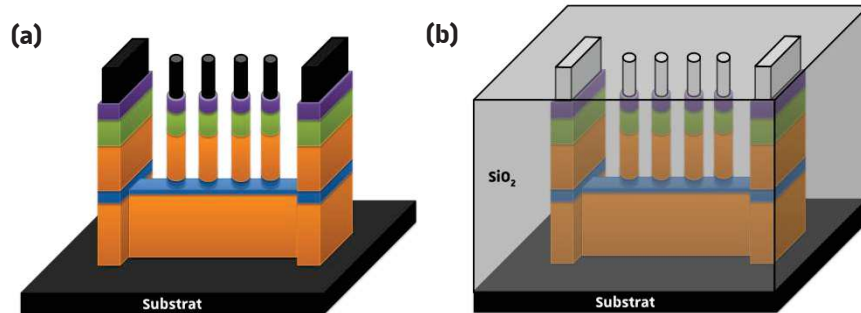


Figure II-22 : Définition de la couche isolante : échantillon après le développement de la résine négative (a) et après dépôt de SiO_2 recouvrant l'échantillon et élimination de la résine (b).

d. Étape 4 : définition des contacts supérieurs

La dernière étape consiste à déposer les contacts conducteurs supérieurs afin de connecter électriquement les jonctions. À partir de l'étape 3 et d'un autre masque [Figure II-23 (a)], un dépôt de tantale (qui sert de couche d'accroche) et de platine (qui sert de couche conductrice supérieure) sont déposés par pulvérisation cathodique (Alliance Concept 450) [Figure II-23 (b)]. La résine est ensuite éliminée et les jonctions sont prêtes pour les mesures.

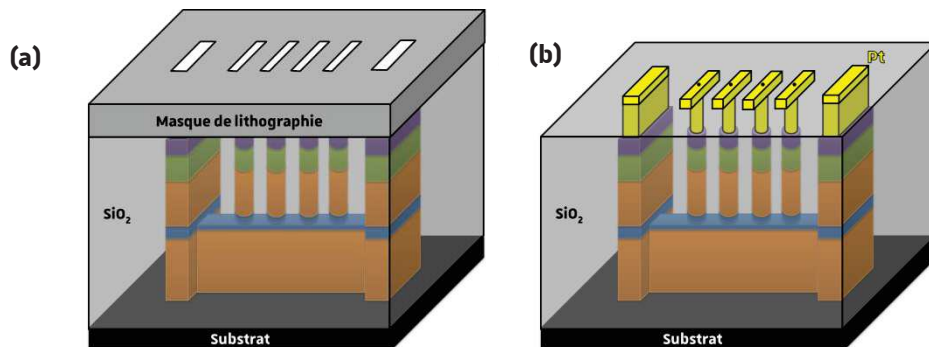


Figure II-23 : Définition des contacts supérieure : après l'étape 3 un masque est déposé sur l'échantillon (a). Même échantillon après le dépôt du tantale et du platine (b).

Les différentes étapes (de 1 à 4) présentées précédemment ne correspondent qu'à une petite partie de l'échantillon. Le masque utilisé permet d'élaborer plus d'une centaine de jonctions en un seul processus. Un exemple de jonctions obtenues est donné en Figure II-24. On peut observer le résultat des masques sur l'échantillon et ses motifs. L'électrode inférieure et supérieure est visible. Le substrat est également observable par transparence du SiO_2 .

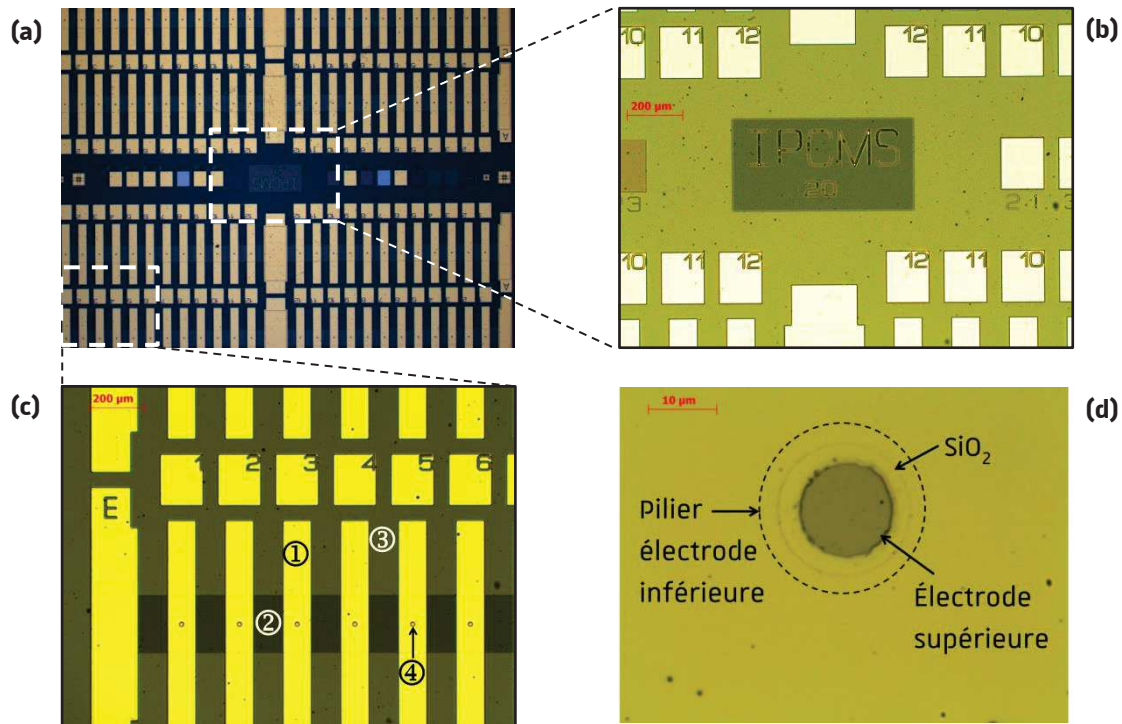


Figure II-24 : Prise de vue au microscope optique de la surface d'un échantillon après lithographie complète (a), deux zooms de cette première image (b, c) où ① est le contact supérieur, ② l'électrode inférieure et ③ le substrat. Un zoom de ④ est représenté en (d) sur une vue permettant d'observer l'électrode supérieure, le SiO_2 et le pilier de l'électrode inférieure.

II.2.5.2. Mesures de transport dépendant de spin

Après lithographie, l'échantillon est placé dans une puce pour une manipulation plus facile (exemple donné en Figure II-25). Pour cela, l'échantillon est d'abord découpé avec une scie à fil (en salle blanche), la surface étant recouverte d'une résine pour protéger la surface de toute contamination pouvant résulter de la découpe. *In-fine* la dimension de l'échantillon doit être de 5×7 mm. Une fois découpé, l'échantillon est monté sur la puce et connecté à celle-ci avec des fils d'aluminium (soudage par vibration acoustiques ultrasoniques).

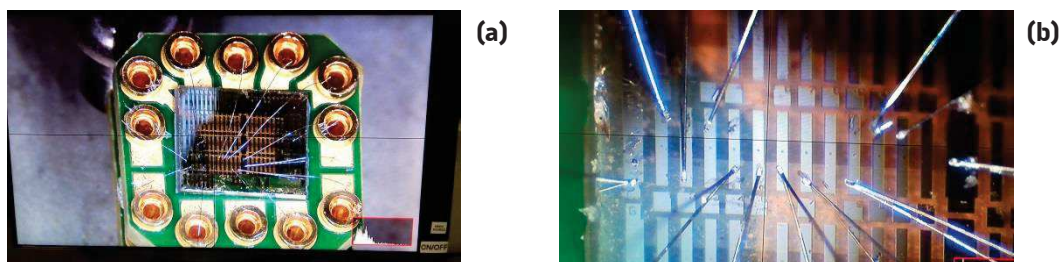


Figure II-25 : Photographie d'un échantillon coupé et monté sur une puce (a) et zoom de l'intérieur d'une puce (b). Les fils de connexion entre les jonctions et la puce sont clairement visibles.

Avant de procéder aux mesures de transport, la résistance des contacts supérieurs est mesurée (mesure en deux points) pour s'assurer que leurs résistances sont suffisamment petites pour ne pas interférer avec celle du système étudié. Après vérification, la jonction est étudiée en configuration 4 points. Cette configuration présente l'avantage de ne mesurer que le passage du courant à travers une section transversale et cela sans tenir compte de la résistance des contacts.

Le dispositif permet de réaliser de multiples mesures, dont des mesures de courant dépendant de la tension, de la température et du champ magnétique appliqué permettant de mesurer le transport de charge dépendant de spin. L'échantillon collé et connecté sur une puce comme présenté en Figure II-25 est placé à l'intérieur d'un cryostat permettant de faire des mesures à basse température (jusqu'à 2 K) lui-même placé à l'intérieur d'un électroaimant capable de produire un champ magnétique de 2 T.

Dans cette thèse et plus particulièrement dans le chapitre IV, trois mesures seront présentées : des mesures de tension en fonction du courant appliqué et des mesures de résistivité en fonction de la température et du champ magnétique appliqué.

Conclusions

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les principales méthodes d'élaboration et de caractérisation de poudres et de couches minces.

La méthode céramique sera utilisée dans la suite de ce travail pour confectionner la cible et l'ablation laser pulsé pour élaborer les couches minces. Les mécanismes de croissance des couches minces et l'importance du choix du substrat ont été rapportés.

Les différentes techniques de caractérisations présentées permettront d'étudier de manière approfondie :

- l'évolution de la croissance des couches minces en temps réel (RHEED),
- la structure cristallographique (DRX) par le biais de mesures en configuration θ - 2θ (informations hors du plan de croissance), de ω -scans (mosaïcité dans le plan), de ϕ -scans (épitaxie), de cartographies du réseau réciproque (paramètres de maille dans et hors du plan) et de mesures de réflectométrie X (épaisseur, rugosité et densité des couches),
- la morphologie de surface et la rugosité des échantillons (AFM, MEB),
- l'arrangement des atomes des couches minces et l'état des interfaces des hétérostructures (MET),
- les propriétés électriques (effet Hall, KPFM, PFM),
- les propriétés magnétiques statiques et dynamiques (SQUID, résonance ferromagnétique)
- et les propriétés de transport dépendant de spin dans des jonctions tunnels.

Toutes ces techniques ont un rôle à jouer. Elles apporteront chacune des informations différentes d'une grande précision et seront toutes complémentaires l'une de l'autre pour permettre une compréhension globale des systèmes à étudier.

III. Préparation et optimisation du

$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$

Dans le chapitre qui suit seront présentés les travaux préliminaires réalisés à l'IPCMS sur ce sujet avant le début de cette thèse, la synthèse de la cible et la vérification de sa structure et ses propriétés magnétiques, la préparation des substrats en vue de croissance des couches minces et l'optimisation de la croissance des couches minces de LSMO par ablation laser pulsé.

III.1. Point de départ du projet

Le système de dépôt par PLD de l'IPCMS est composé de deux chambres de dépôt qui partagent le même laser. La nouvelle chambre de dépôt est arrivée à l'IPCMS en début de thèse et ses performances ont été décrites dans le chapitre précédent. L'ancienne chambre qui est toujours opérationnelle ne permet pas de suivre la croissance en temps réel par RHEED, ne dispose pas de sas d'introduction et la focalisation du laser sur la cible est un peu plus délicate. De nos jours, elle sert à préparer des couches minces de matériaux susceptibles de polluer l'intérieur de l'enceinte tels que les oxydes à base de bismuth. Avant 2016 tous les dépôts se faisaient dans cette enceinte et les dépôts de matériaux « polluants » étaient proscrits.

L'étude présentée ci-dessous a été réalisée sur l'ancienne chambre de dépôt. Ce dispositif est équipé d'un système RHEED mais la configuration de celui-ci ne permet pas un suivi des croissances des couches minces et un contrôle de la qualité des interfaces. Le résultat est clairement visible dans le cas d'une hétérostructure LSMO|STO|CoFe₂ et reporté sur la Figure III-1 (a1, a2). Les interfaces sont plutôt mal définies avec des rugosités et interdiffusions importantes. Même si les interfaces entre les électrodes ferromagnétiques composées de LSMO et CoFe₂ avec une barrière isolante de STO sont grossières, des mesures magnétiques réalisées à température ambiante montrent des doubles renversements magnétiques quelle que soit la direction du champ appliqué dans le plan des couches minces. Cependant comme le rapporte R. Moubah *et al.* [143] dans leur article ce découplage n'est pas observé lorsque la barrière de STO est plus fine (~ 3 nm) et aucun résultat de magnétorésistance tunnel n'a pu être obtenu pour ce système que ce soit à basse température comme à température ambiante.

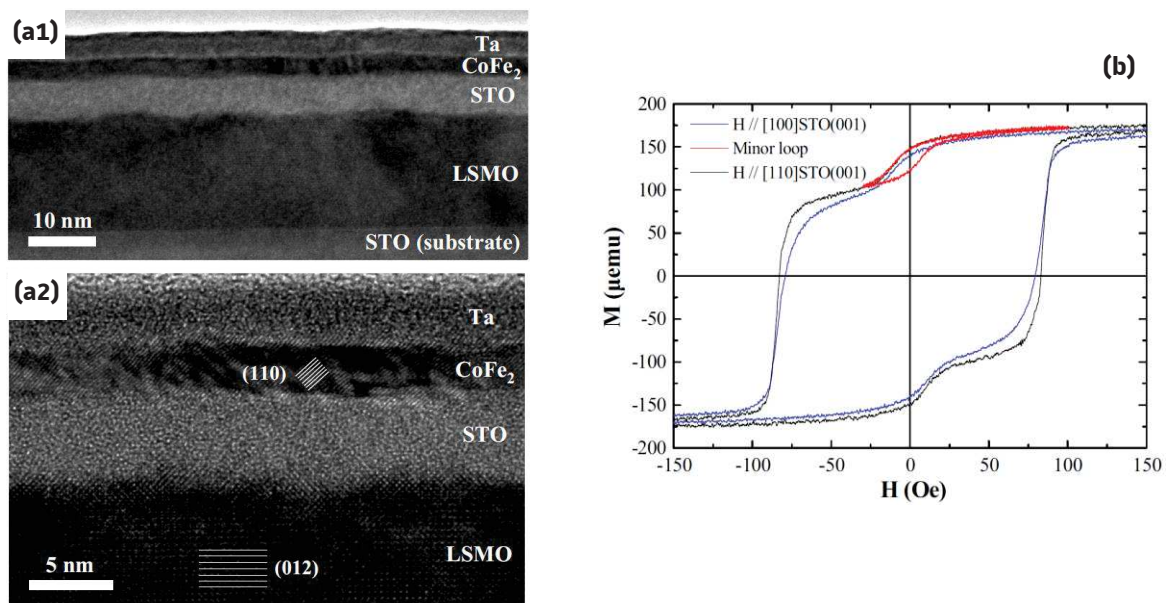


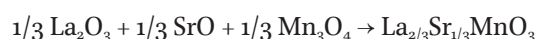
Figure III-1 : Image MET d'une multicouche LSMO|STO|CoFe₂|Ta observé en coupe transverse à basse (a1) et haute (a2) résolution. Cycles d'aimantation majeur et mineur à température ambiante du système LSMO|STO|CoFe₂ (b). Le champ magnétique a été appliqué dans le plan du substrat le long des azimuts [100]STO et [110]STO. [143]

III.2. Préparation de la cible

Afin d'optimiser les paramètres de dépôts et donc la croissance des couches minces il faut avant tout synthétiser une nouvelle cible de LSMO. Cela est d'autant plus nécessaire que les cibles utilisées par l'ancienne et la nouvelle chambre de dépôt ne sont pas interchangeables.

La cible de LSMO a été synthétisée par une méthode conventionnelle de réaction à l'état solide à haute température appelée la méthode céramique. Le principe de cette technique est présenté en II.1.1. Pour obtenir une cible de 3 g, des poudres commerciales de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ (Aldrich), SrCO_3 (Aldrich) et MnCO_3 (Acros Organics) de grande pureté (99,9 %) ont d'abord été pesées dans des proportions stœchiométriques, puis mélangées et broyées manuellement dans un mortier en agate pour obtenir un mélange de poudres homogènes. Le mélange obtenu a ensuite été placé dans une nacelle en alumine et a été recuit dans un four tubulaire à 1200 °C pendant 16 heures. Afin d'assurer les rapports stœchiométriques de chaque oxyde nécessaire à la synthèse du composé final, la perte de masse expérimentale des réactifs de départ utilisés pour la réaction doit être prise en compte. Cette perte de masse est causée par la décomposition des carbonates et l'évaporation de l'eau absorbée par les réactifs. Cette décomposition est totale lorsque la température est supérieure à 1000 °C, confirmée par des analyses thermogravimétriques et calorimétriques réalisées sur les trois précurseurs et présentées en Figure III-2. Le carbonate de lanthane se décompose en oxyde de lanthane (La_2O_3) à 700 °C [144], le carbonate de strontium se décompose en oxyde de strontium (SrO) à partir de 1000 °C [145] et le carbonate de manganèse se décompose en oxyde de manganèse (Mn_3O_4) à 950 °C [146]. Les différentes phases et structures cristallographiques ont été confirmées par DRX.

Le LSMO est obtenu selon la réaction chimique suivante :



Après calcination, les poudres ont été broyées par attrition pendant 1 h. Une fois l'attrition terminée, la barbotine (mélange de poudre et de liquide dispersif) est filtrée et séchée dans une étuve à 100 °C. Après refroidissement du Rhodoviol⁽¹⁾ a été ajouté au mélange de poudres. Après un nouveau séchage pour évaporer la partie aqueuse du liant, les poudres ont été pressées pour former des pastilles cylindriques de 24 mm de diamètre par pressage uniaxial sous une pression de 100 bars. La pastille obtenue a finalement été frittée à 1450 °C pendant 20 heures dans un four à moufle. Après le frittage, la cible a été refroidie naturellement dans le four jusqu'à la température ambiante. [143], [147]

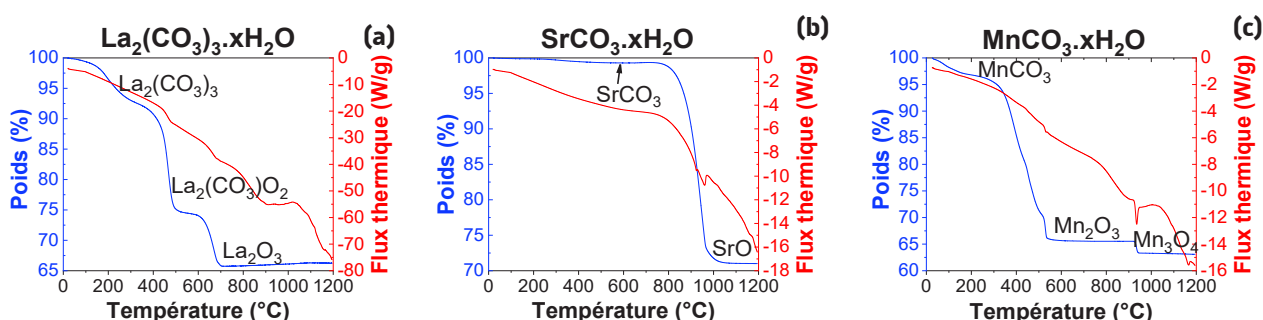


Figure III-2 : Analyses thermogravimétriques (en bleu) et calorimétrie différentielle à balayage (en rouge) des carbonates utilisés comme précurseurs. Le carbonate de lanthane hydraté (a), le carbonate de strontium hydraté (b) et le carbonate de manganèse hydraté (c).

⁽¹⁾ Rhodoviol : alcool polyvinylique servant de liant organique permettant de préparer la poudre à sa mise en forme en augmentant sa cohésion entre les grains et sa tenue mécanique.

La structure cristalline de l'échantillon a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre en géométrie Bragg-Brentano. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure III-3. L'ensemble des pics de diffraction s'indexent dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace $R-3c$ (n° 167) avec des paramètres similaires à ceux annoncés dans la littérature (JCPDS 00-051-0409). Les paramètres de maille expérimentaux du LSMO obtenus à l'aide du logiciel d'affinement U-FIT sont de : $a = 5,505(1)$ Å et $c = 13,377(1)$ Å. De plus, l'absence de pics supplémentaires dans la limite de détection de la technique de DRX nous conforte dans la pureté de l'échantillon et dans l'absence de phases parasites cristallisées.

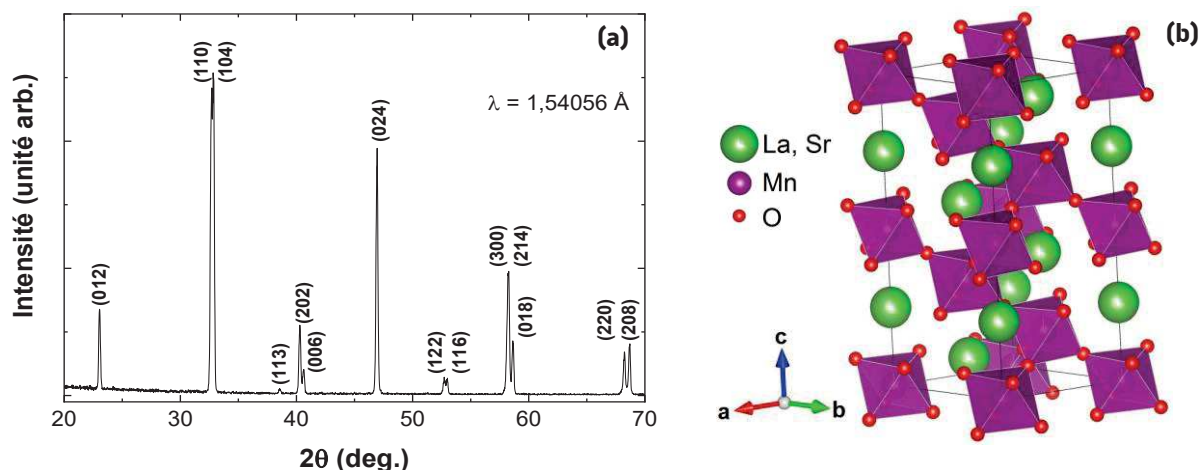


Figure III-3 : Diffractogramme indexé de la pastille de LSMO obtenue par frittage par voie céramique (a) et représentation cristallographique de la structure rhomboédrique du LSMO (b). Les sites octaédriques entre les atomes de manganèse et d'oxygène sont représentés (logiciel utilisé : Vesta).

La morphologie, la microstructure et la composition de la cible frittée ont été étudiées au microscope électronique à balayage (ZEISS GeminiSEM 500). L'analyse de la composition de la cible mesurée à l'aide de la spectroscopie à rayons X à dispersion en énergie (EDAX Octane Elite EDS System) sur une zone de $1 \mu\text{m}^2$ a permis d'estimer les rapports La/Sr d'environ 1,98 et La/Mn de 0,53, valeurs proches de celles attendues de 2 et 0,66, respectivement. La densité obtenue expérimentalement est de $4,4 \text{ g/cm}^3$, le taux de frittage est donc de 70 % (rapport $d_{\text{théorique}}/d_{\text{expérimentale}}$). Elle est inférieure à la densité théorique du LSMO qui est de $6,486 \text{ g/cm}^3$ pour la structure rhomboédrique (fiche JCPDS 00-051-0409) et de $6,345 \text{ g/cm}^3$ pour la structure cubique (fiche JCPDS 04-013-6950). La cible obtenue est donc poreuse et cette valeur est limitée par la température du frittage.

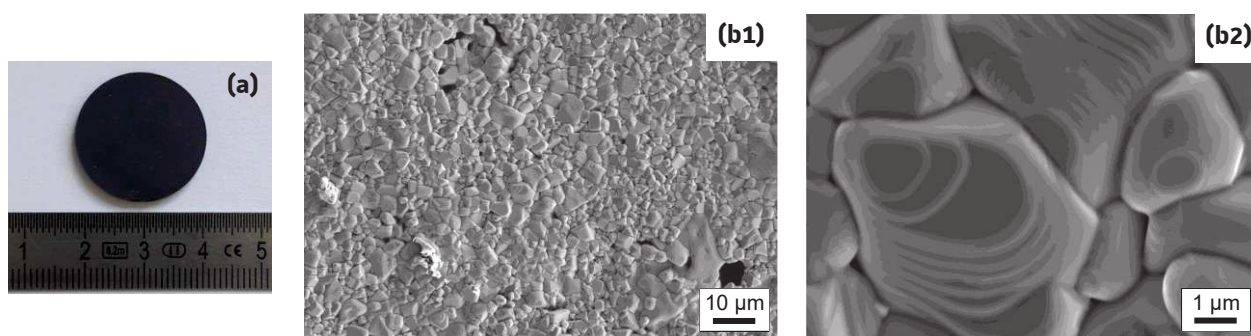


Figure III-4 : Photographie de la cible de LSMO obtenue après frittage (a). Images MEB mettant en évidence les microstructures obtenues à la surface de la cible de LSMO à différentes échelles (b).

Des mesures magnétiques réalisées avec un SQUID sur quelques milligrammes de la cible ont permis de mettre en évidence grâce à des FC et ZFC, sous un champ de 200 Oe, que la température de Curie du composé est de 370 K. Cette température correspond à la température de Curie pour une composition en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ égale à $x = 1/3$. [74] Des cycles d'hystérésis réalisés à 2 K et 300 K montrent, respectivement, des aimantations à saturation de 555 emu/cm^3 et 435 emu/cm^3 et des champs coercitifs d'une dizaine d'Oe. Ces faibles champs coercitifs confirment bien que le LSMO est magnétiquement doux. L'aimantation à saturation obtenue du LSMO massif correspond à ce qui est présenté dans la littérature, environ 600 emu/cm^3 à 2 K. [77]

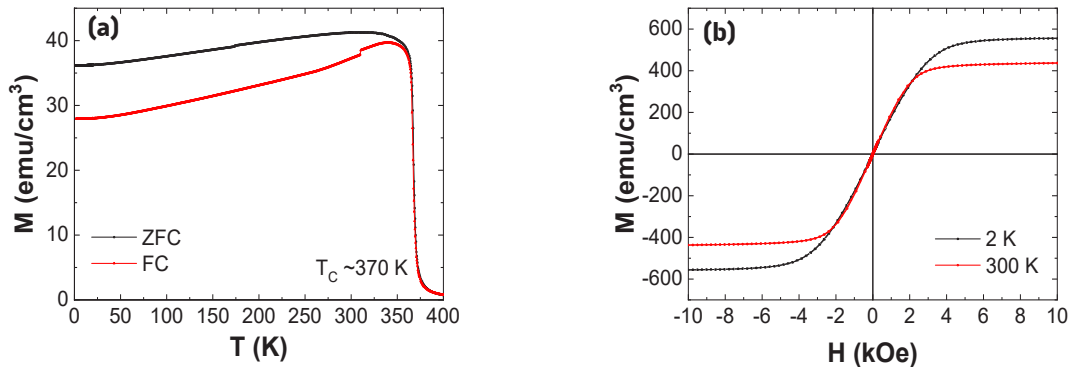


Figure III-5 : Courbes d'aimantation en fonction de la température enregistrées sous un champ magnétique de 200 Oe d'un morceau de la cible de LSMO ramenée en emu/cm^3 avec la densité expérimentale ($4,4 \text{ g}/\text{cm}^3$) (a). Cycles d'aimantation du même échantillon à 2 K et 300 K (b).

III.3. Préparation des substrats

Le dépôt de couches minces se fait sur des substrats monocristallins. Avant de commencer tout dépôt il faut s'assurer de la qualité de l'état de surface du substrat qui va être utilisé. Cela est d'autant plus critique que ça conditionne la qualité des couches déposées par-dessus.

La partie qui suit a fait l'objet d'une publication dans le journal *Surface Science* en 2018. [148]

III.3.1. Le substrat

Le titane de strontium de formule brute SrTiO_3 , plus communément abrégé en STO, est un oxyde avec une structure de type pérovskite ABO_3 (groupe d'espace $n^\circ 223 : Pm-3m$). Il présente une structure cubique avec un paramètre de maille de $a = 3,9045 \text{ \AA}$. Cet oxyde est caractérisé par une densité de $5,12 \text{ g}/\text{cm}^3$, un point de fusion de 2353 K, un coefficient d'expansion thermique de $9,10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et une constante diélectrique de 300. [149], [150] Le coefficient d'expansion thermique du LSMO est de $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [151] Les expansions thermiques du STO et LSMO sont compatibles. Une différence trop importante des coefficients pourrait provoquer pendant le refroidissement de l'échantillon, après le dépôt, des dislocations ou une exfoliation de la couche mince.

Les substrats utilisés pour l'optimisation des couches de LSMO et des substrats sont commercialisés par Crystal GmbH (Berlin, Allemagne) et ceux utilisés pour l'élaboration des jonctions par Furuuchi Chemical Corporation (Tokyo, Japon). Le fournisseur a été changé suite à une reproductibilité toujours aléatoire de la qualité des surfaces des substrats en fonction des lots chez Crystal GmbH. Les monocristaux sont obtenus par la méthode de croissance Verneuil. Les substrats sont polis sur une face. La rugosité de surface (rms) de la face polie est inférieure à 0,5 nm. Les substrats sont orientés selon la direction $[001]$. Ils seront notés de la manière suivante : $\text{SrTiO}_3(001)$ ou plus simplement $\text{STO}(001)$.

III.3.2. Motivation d'une préparation

L'obtention de films minces d'oxydes fonctionnels monocristallins tels que les pérovskites, les spinelles et les grenats pour des dispositifs spintroniques nécessite une croissance épitaxiale optimisée de haute qualité. Le dernier plan atomique constituant la terminaison du substrat détermine la séquence atomique d'empilement des films déposés, et donc la composition de la dernière couche atomique du film. Ce dernier plan atomique aura un impact sur les propriétés de l'interface (polarisation de spin, filtrage de spin, etc.) créée avec le matériau déposé par-dessus. Un exemple classique est celui des jonctions tunnel magnétiques où le taux de magnétorésistance peut être considérablement réduit (voire supprimé) si les interfaces ne sont pas correctement contrôlées au niveau atomique. [152]–[154] Dans ce contexte, le développement d'une recette afin d'obtenir des substrats avec une seule terminaison et une surface atomiquement plane est une condition obligatoire pour obtenir des films de haute qualité qui peuvent être intégrés dans divers dispositifs. Plusieurs substrats tels que SrTiO_3 , LaAlO_3 , Al_2O_3 , YSZ (zircone stabilisée à l'yttrium) et MgO sont disponibles sur le marché pour la croissance des couches minces. Les propriétés du matériau déposé seront influencées par la nature du substrat, principalement par la symétrie cristalline et l'inadéquation des réseaux qui peuvent causer des effets de relaxation ou de contrainte. Pour de nombreux films d'oxyde de type pérovskite tels que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [155], [156] ou $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [143], [147], [157], les dépôts sont effectués sur des substrats de $\text{SrTiO}_3(001)$. De par sa large utilisation et sa possibilité de terminaison en TiO_2 ou SrO de nombreux travaux se sont concentrés sur le traitement de surface des substrats de STO. Par ailleurs, ce n'est que depuis 2016 seulement que des études font également état du traitement de surface du MgO pour la croissance des films monocristallins de $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [158] et montrent l'impact de la qualité des substrats MgO sur les propriétés des films minces déposés par-dessus [159].

III.3.3. Quel type de traitement ?

Le premier travail détaillé consacré au traitement du SrTiO_3 a été effectué par Kawasaki *et al.* [160] qui ont dissous les couches de SrO en utilisant une solution acide de BHF (mélange NH_4F -HF) avec différentes valeurs de pH. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un pH compris entre 4 et 5. Ces résultats ont été confirmés par Koster *et al.* [161] D'autres procédés ont été mis au point à l'aide de différentes solutions chimiques. Leca *et al.* [162] et Kareev *et al.* [163] ont suggéré d'autres procédés d'attaque utilisant des solutions de HCl-HNO_3 (3:1) (HCLNO, plus communément appelé eau régale) ou $\text{HCl-NH}_4\text{F}$, pour obtenir des surfaces de STO avec une unique terminaison de TiO_2 . Des approches sans solutions acides ont également été tentées. Connel *et al.* [164] ont suggéré qu'il est possible de dissoudre la couche de SrO en utilisant de l'eau déionisée (DI) non acide (pH neutre) suivie d'un recuit thermique. L'attaque à l'eau DI peut également être accélérée par une technique hydrothermale assistée par micro-ondes. [165] En modifiant le temps de recuit, il est également possible d'obtenir une surface entièrement terminée par du SrO . En effet, si le temps de recuit passe de 2 h à 72 h, on peut obtenir des surfaces à terminaisons SrO au lieu de surfaces à terminaisons en TiO_2 [166]. Enfin, ces traitements peuvent être appliqués quelle que soit l'orientation des plans cristallins, c'est-à-dire (100), (110) ou (111). [167]

En raison de l'existence de nombreuses recettes, il est difficile de choisir la plus fiable et celle qui conduit aux meilleurs résultats en termes de planéité et d'homogénéité. Afin de déterminer laquelle est la plus adaptée pour obtenir des surfaces de $\text{STO}(001)$ atomiquement plates, stables et à terminaison unique en TiO_2 , nous avons testé trois recettes et réalisé une étude comparative. Après traitement des substrats avec *i*) des solutions sans attaque acide (procédé P1), *ii*) HCLNO (procédé P2) et *iii*) BHF (procédé P3), suivi d'un recuit thermique, les surfaces sont caractérisées pour vérifier l'obtention des propriétés souhaitées. Toutes les surfaces ont été analysées avec un microscope à force atomique. La topographie de surface a été obtenue en *tapping mode* tandis que le déphasage a été utilisé pour distinguer les terminaisons de surface possibles : SrO et TiO_2 . La présence des deux terminaisons peut être facilement mise en évidence bien que la détection de phase ne donne qu'une image qualitative de l'échantillon. [168], [169] Comme la détection de

phase n'indique pas clairement à quel contraste appartient la terminaison, la microscopie à potentiel de surface (KPFM) a été utilisée sur des substrats contenant un mélange des deux terminaisons SrO et TiO₂. [139] Le STO orienté (001) consiste donc en une disposition alternée de plans atomiques SrO et de plan atomiques TiO₂ dans la direction [001] correspondant à l'axe *c*. À la fin du processus de fabrication des substrats commerciaux, la surface obtenue par découpage d'un monocristal suivi d'un polissage mécanique, donne des quantités égales de domaines à terminaisons de SrO et TiO₂, séparés par des marches égales à une demi-maille. Les deux terminaisons possibles sont décrites en Figure III-6.

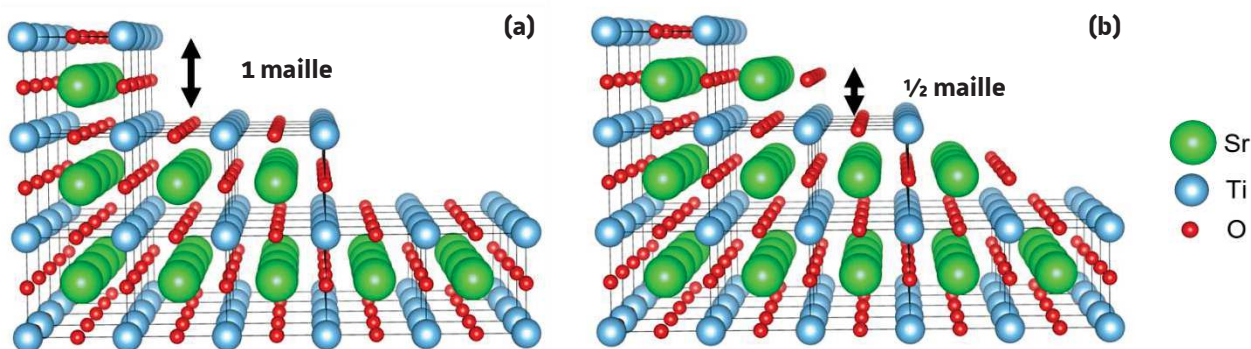


Figure III-6 : Représentation schématique d'une surface de SrTiO₃(001) avec un mélange de terminaisons de SrO et TiO₂ (a) et une terminaison unique de TiO₂ (b).

III.3.4. Les différents traitements réalisés

Pour cette étude, des substrats SrTiO₃(001) ayant un angle de désorientation inférieur à 0,5 ° ont été achetés chez Crystal GmbH. Tous les substrats monocristallins fournis ont une seule face polie orientée (001) et ont une taille de 10 × 10 × 0,5 mm³.

Avant tout traitement, les substrats de STO ont été analysés tels que reçus. Habituellement, les substrats disponibles dans le commerce peuvent présenter des terminaisons SrO et TiO₂ et leur qualité de surface dépend fortement de l'angle de coupe et des méthodes de polissage. La Figure III-7 présente une image topographique AFM d'un substrat STO tel que reçu. Le profil de section [Figure III-7 (b)] permet de voir que les marches et les terrasses sont mal définies, avec des bords de marches désordonnés, des îlots et des trous sur les terrasses liés à la contamination, et probablement avec un mélange de terminaisons SrO et TiO₂. Un traitement est donc nécessaire afin d'obtenir une surface plane à terminaison unique. Le problème le plus important lié à la présence de terminaisons SrO et TiO₂ est que le plan de terminaison de surface influence fortement la séquence de la couche atomique du film déposé par-dessus. Pour cette raison, une seule terminaison est nécessaire. La terminaison TiO₂ devrait être énergétiquement plus stable que la terminaison SrO. [170] Le SrO est un oxyde basique soluble dans divers acides et même dans l'eau, tandis que le TiO₂ est un oxyde acide, donc stable dans la plupart des acides. Il est donc naturel que de l'eau ou des solutions de HCLNO et de BHF soient testées pour dissoudre le SrO et obtenir des surfaces de STO à terminaison TiO₂.

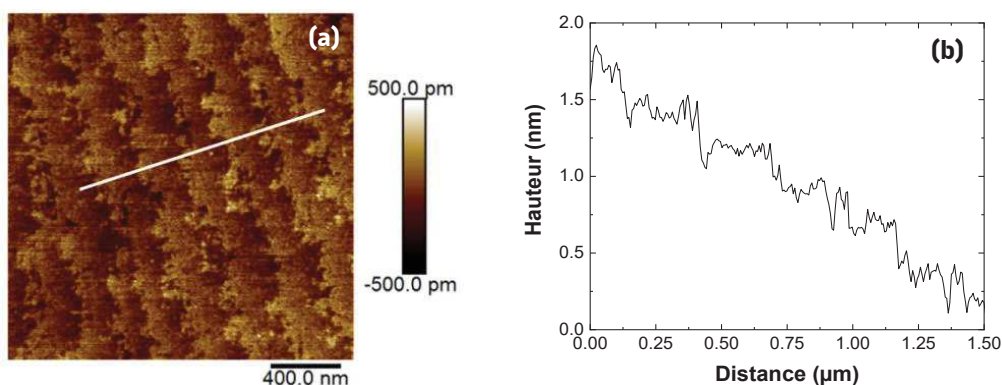


Figure III-7 : (a) Image topographique AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) d'un substrat de STO(001) tel que reçu et (b) profil de section transversale montrant différentes hauteurs de marches correspondantes à la présence des deux terminaisons en SrO et TiO₂.

Les trois procédés testés dans ce travail (P1 à P3) pour obtenir une surface de STO propre, plane à l'échelle atomique, avec une terminaison unique de TiO₂, consistent en trois étapes principales : le nettoyage, l'attaque et le recuit des substrats (voir Tableau III-1). Tout d'abord, les substrats ont été nettoyés dans de l'acétone, de l'éthanol et de l'isopropanol à l'aide d'un bain à ultrasons à température ambiante pendant 5 minutes pour chaque solvant, suivi d'un séchage à l'azote sec. Ces étapes sont destinées à éliminer les particules de poussière et les résidus organiques (graisses de découpe). Les substrats ont ensuite été trempés pendant 30 minutes dans de l'eau déionisée en utilisant le bain à ultrason réglé à 60 °C. Cette température augmente la réactivité du SrO avec l'eau, permettant ainsi au SrO en surface de former des complexes d'hydroxydes solubles.

Tableau III-1 : Résumé des conditions expérimentales utilisées pour les trois procédures de traitement (P1-P3).

Procédure	Sans acide (P1) Eau déionisée	HCLNO (P2) HCl:HNO ₃ 3:1	BHF (P3) 10,6 M NH ₄ F:5,7 M HF 2:1
Nettoyage	acétone, éthanol, isopropanol pendant 5 min chacun dans un bain à ultrasons		
1 ^{er} trempage	eau DI, 30 min / 60 °C		
Attaque	–	5-12 min, solution HCLNO	20-60 s, solution de BHF (pH ~ 4,5)
2 ^e trempage	–	eau DI, 20 min, bain à ultrasons, séchage avec N ₂	
Recuit	4 h / 1000 °C (P _{atm} à l'air)		

Dans le cadre des procédures P2 et P3, les substrats ont été traités chimiquement dans une solution acide d'eau régale pendant 5 et 12 minutes, et dans une solution tampon de NH₄F-HF (BHF) avec un pH de 4,5 pendant 20, 30 et 60 s, respectivement. Le but de ces traitements est d'éliminer le SrO et les autres composés de Sr possibles tels que Sr(OH)₂, SrCO₃ et SrO₂ formés à la surface. En effet, tous ces composés sont solubles dans divers acides et même dans l'eau alors que le TiO₂ est chimiquement stable. [171] Dans ce travail, la solution de BHF a été préparée en mélangeant une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF) à 5,6 M et une solution aqueuse de fluorure d'ammonium (NH₄F) à 10,6 M. Le pH de la solution de BHF a été mesuré avec un papier indicateur universel pH (gamme de mesure comprise entre 0,5 et 5,5 avec des intervalles de 0,5) puisque la membrane des pH-mètres classiques se détériore dans ce type d'environnement acide. Des essais avec des solutions présentant un pH inférieur à 4 ou supérieur à 5 ont conduit à des îlots sur les terrasses en accord avec ce qui a été rapporté dans la réf. [160]. Afin d'éliminer la contamination acide, les substrats ont été de nouveau trempés dans de l'eau DI dans un bain à ultrasons pendant 20 minutes, puis rincés dans de l'isopropanol et séchés sous flux d'azote. Pour récupérer la cristallinité de surface, éliminer autant que possible les défauts de surface et redresser les bords des terrasses causés par la préparation initiale de coupe/polissage et par l'attaque subie, un recuit thermique final est effectué dans les trois procédés (P1-P3) à 1000 °C pendant quatre heures dans un four tubulaire.

L'amélioration de la qualité de surface ainsi obtenue est essentielle pour permettre la croissance de couches minces épitaxiales.

Afin d'analyser la surface des substrats obtenue suite aux trois traitements, des observations AFM ont été effectuées. Comme le montrent clairement les images topographiques, des surfaces plates à l'échelle atomique ont été obtenues en utilisant des solutions d'attaque sans acide et à base de HCLNO ou BHF [voir Figure III-8 (a1), (c1) et Figure III-9 (b1)] suivies d'un recuit (procédures P1-P3). Cependant, les images topographiques ne permettent pas de déterminer clairement si les substrats sont à terminaison unique ou non. Afin d'obtenir ce type d'information, des images de phase correspondant à chaque image topographique ont également été rapportées. Les analyses montrent la présence de contrastes clairs et sombres correspondant aux zones terminées en TiO_2 et SrO . Les images de phase montrent que 30 minutes de traitement sans acide ne suffisent pas pour éliminer tout le SrO à la surface, et que des traitements plus longs sont probablement nécessaires. Dans le cas de la solution HCLNO, pour un traitement de 5 minutes, la surface semble plutôt rugueuse alors que les deux types de terminaisons sont observés [Figure III-8 (b)]. Afin d'avoir des marches atomiques mieux définies, un traitement d'attaque plus long est nécessaire. Malheureusement, après un temps d'attaque de 12 min, bien que les marches atomiques soient améliorées (ainsi que la planéité locale), de forts contrastes sombres sont observés sur l'image de phase [Figure III-8 (c2)] dus à une sur-attaque. Il semble donc compliqué d'obtenir une surface atomiquement plane à terminaison unique en utilisant les méthodes sans acide (P1) ou basées sur HCLNO (P2). Au lieu de cela, la situation semble bien différente pour le traitement utilisant la solution de BHF.

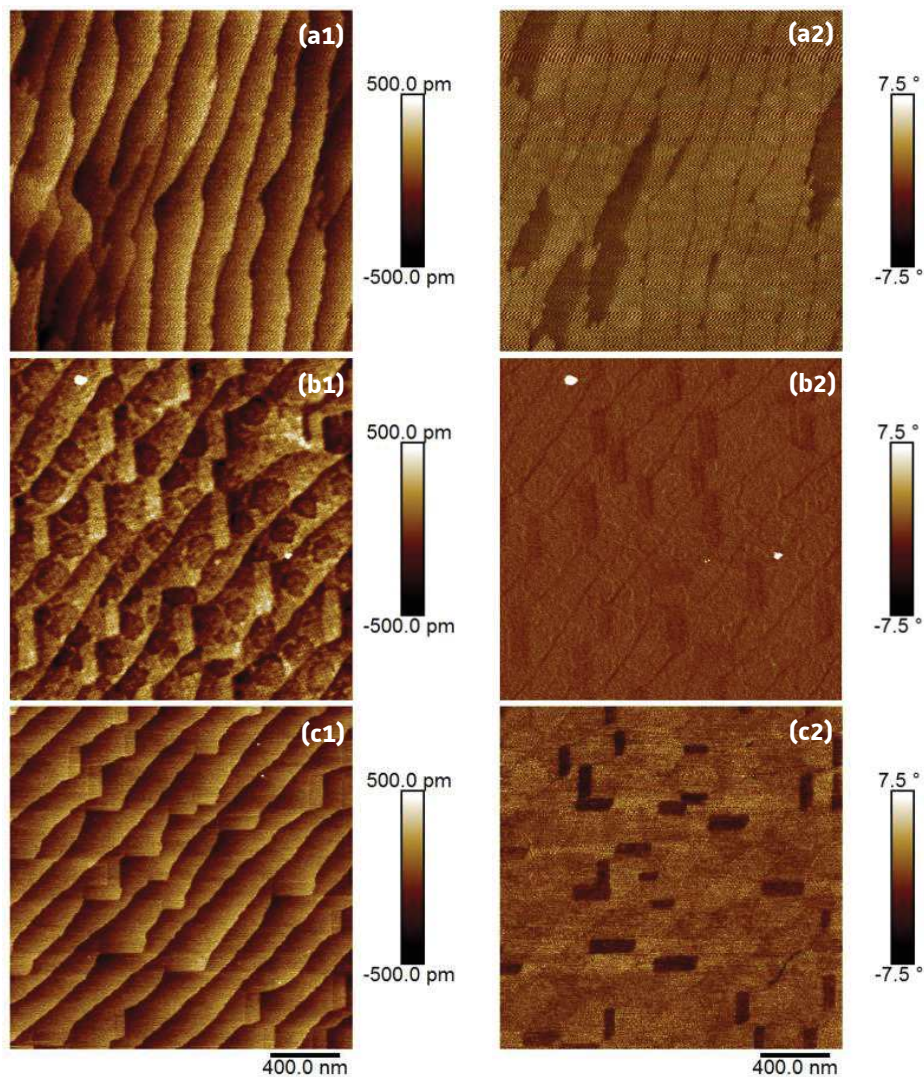


Figure III-8 : Images AFM topographiques (a1–c1) et de phases (a2–c2) ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de substrats de STO traités : (a) sans solution acide (P1), (b) avec un mélange HCl-HNO₃ pendant 5 min (P2), et (c) avec HCl-HNO₃ pendant 12 min (P2).

La Figure III-9 (de a à c) montre l'influence du temps d'attaque du BHF respectivement de 20, 30 et 60 s. Pour un temps d'attaque court, le SrO est toujours présent et la dissolution n'est pas complète alors que pour 60 s, le substrat semble sur-attaqué car la présence de trous en surface est observée à la fois sur les images de topographie et de phase. La procédure a été testée à plusieurs reprises et a été jugée reproductible. La Figure III-10 (a) montre l'image AFM d'un substrat STO(001) qui a été traité avec les conditions d'attaque au BHF optimisées (procédure P3) lors des essais de reproductibilité. On obtient des surfaces planes à la rugosité atomique. Le profil de section transversale [Figure III-10 (b)] montre que la hauteur entre deux zones atomiquement plates adjacentes est de 0,39 nm, ce qui représente la valeur unitaire d'une maille de STO. La largeur des terrasses est d'environ 250 nm, assez grande pour assurer un bon dépôt. Étant donné que l'attaque au BHF est beaucoup plus efficace pour le SrO, il est raisonnable d'affirmer que les terrasses observées sur la Figure III-10 (a) sont constituées de régions terminées en TiO₂. Le procédé P3 optimisé a également été testé sur des substrats STO de chez Furuuchi Chemical Corporation (Japon). Pour ces substrats, le traitement optimal avec la solution de BHF est légèrement supérieur à 30 s (tandis que le recuit final est resté inchangé) afin d'obtenir des résultats similaires à ceux de la Figure III-10 (a). Ceci montre que seuls des ajustements mineurs sont nécessaires pour cette méthode afin de traiter des substrats provenant de différents fournisseurs. Une modification du temps de gravure et/ou du temps de recuit peut donc être suffisante pour obtenir des substrats atomiquement plats.

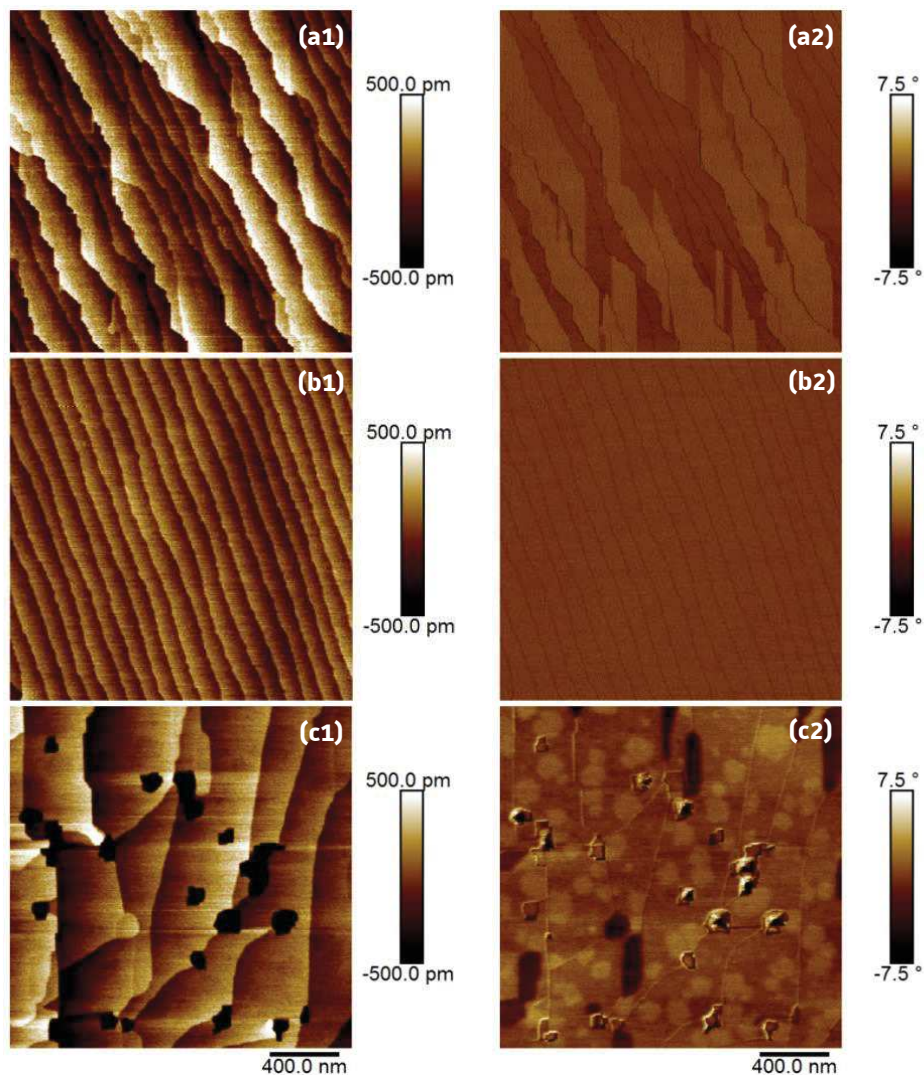


Figure III-9 : Images AFM topographiques (a1-c1) et de phases (a2-c2) ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de substrats de STO traités avec une solution de BHF pendant (a) 20 s, (b) 30 s et (c) 60 s (procédure P3).

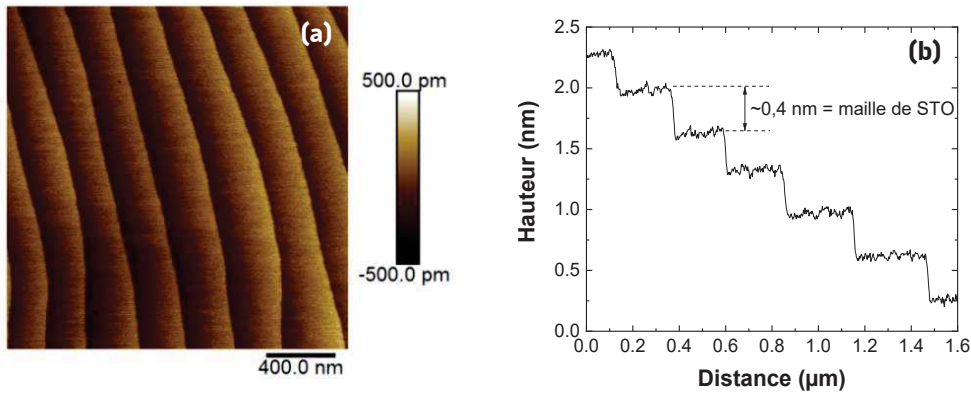


Figure III-10 : Images AFM topographiques ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) d'un substrat STO(001) traité avec une solution de BHF (procédure P3 optimisée) (a). Profil d'une section transversale montrant la hauteur de marche entre des terrasses adjacentes de 0,39 nm, i.e. le paramètre de maille du STO (b).

III.3.5. Stabilité des surfaces

La stabilité dans le temps des surfaces obtenues après traitement au BHF a été testée par des mesures AFM effectuées après deux semaines et six mois de stockage. Pendant ce temps, l'échantillon a été conservé dans une boîte fermée, à l'air, sans autre condition particulière.

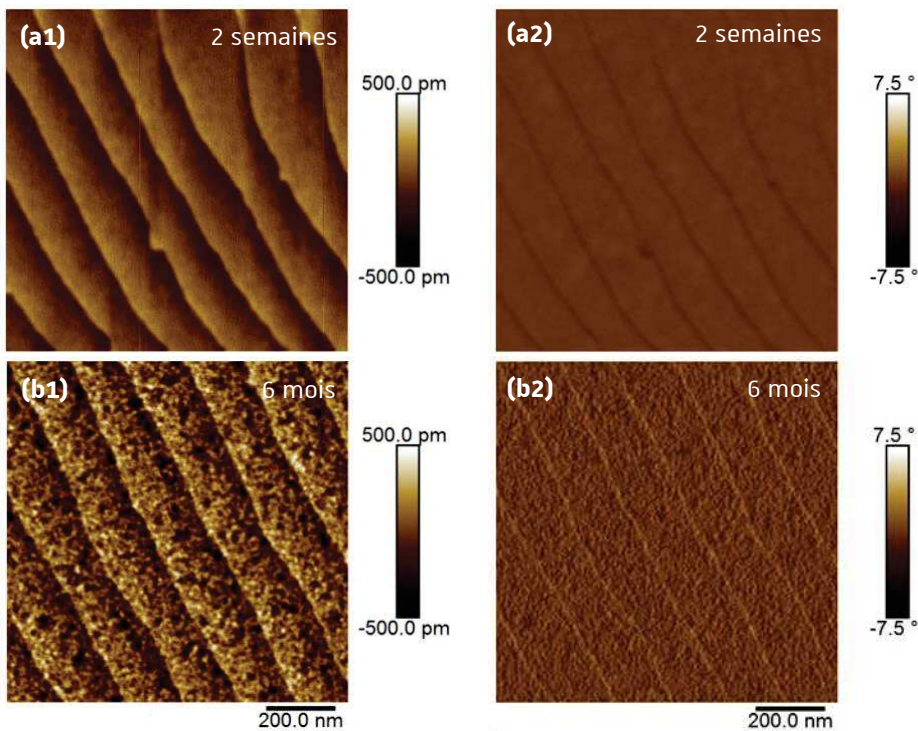


Figure III-11 : Images AFM topographique et de phase ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) d'un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ traité avec une solution de BHF (procédure P3 optimisée) enregistrées après deux semaines (a) et 6 mois de stockage (b).

La Figure III-11 (a) montre qu'après deux semaines, la surface est stable et qu'aucun défaut significatif ne semble se développer à la surface. Ceci est en accord avec la grande stabilité chimique rapportée pour le TiO_2 . [172] Cependant, après six mois, de petits défauts sont observés sur l'image topographique, bien que les marches atomiques soient encore entièrement préservées comme le révèle l'image de phase [Figure III-11 (b)]. Différentes études suggèrent que la détérioration de la surface est régie par des

phénomènes activés thermiquement. À titre d'exemple, des lacunes d'oxygène peuvent être facilement créés dans le STO pendant le recuit à haute température (à noter que le dernier recuit sur nos échantillons est effectué à 1000 °C). Si les lacunes de surface peuvent être remplies avec de l'oxygène provenant de l'air tout en diminuant la température, les lacunes d'oxygène restant à l'intérieur du substrat peuvent migrer et atteindre la surface même à température ambiante car leur enthalpie d'activation de migration est plutôt faible (environ 0,6 eV [173]). L'accumulation de positions vacantes pourrait entraîner de petits « trous » dans la surface, ce qui pourrait donner lieu à un contraste sombre dans les images topographiques. Notons enfin que la surface peut également être contaminée par l'adsorption de polluants atmosphériques qui peuvent donner des contrastes clairs et sombres dans les images topographiques de l'AFM.

III.3.6. Le KPFM, un outil inédit pour détecter le type de terminaison

Bien que les images de la phase AFM montrent clairement deux types de contrastes, l'attribution des contrastes sombres et clairs aux régions terminées respectivement par SrO et TiO₂, peut ne pas sembler évidente malgré le fait que les traitements acides favorisent les terminaisons TiO₂. Afin de conforter cette affirmation, les contrastes observés en phase AFM et en microscopie à potentiel de surface (KPFM) ont été enregistrés sur des substrats STO(001) présentant à la fois des terminaisons SrO et TiO₂. Les mesures KPFM sont généralement utilisées pour extraire le travail de sortie d'un matériau [174]. Dans le cas du SrO en massif, le travail de sortie est de 3,3 eV [175] alors que dans le TiO₂ en massif, cette valeur est de 4,1 eV [176]. Un contraste potentiel est donc attendu entre les régions SrO et TiO₂. Par souci de clarté, les images topographiques et les images de contraste de phase ont d'abord été enregistrées et présentées dans la Figure III-12 (a et b).

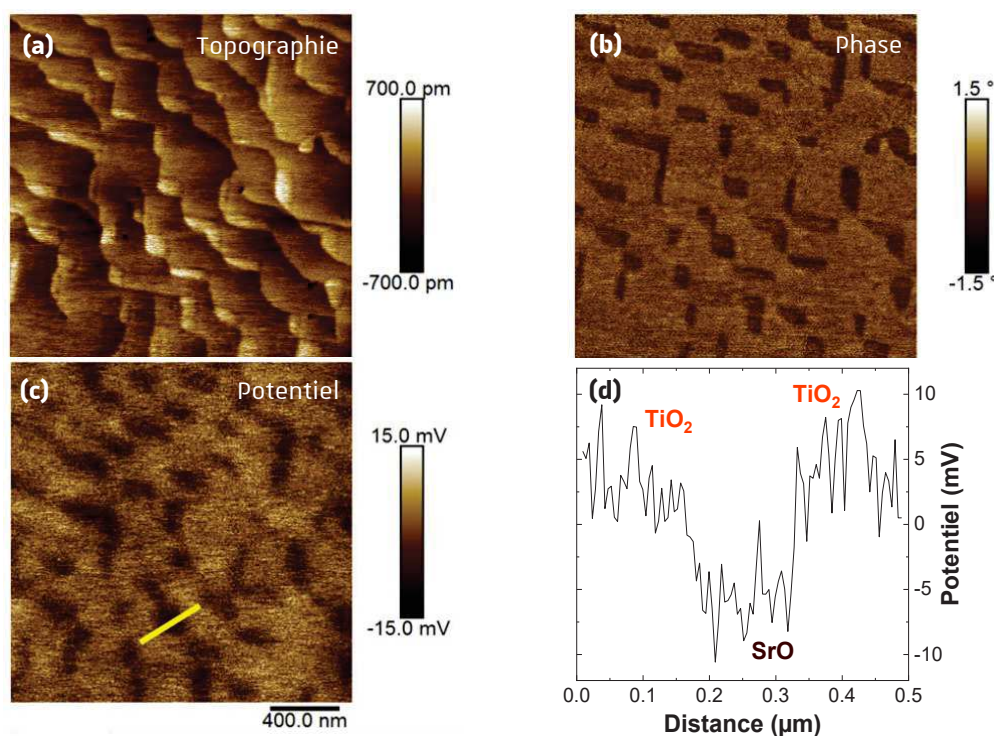


Figure III-12 : Images AFM topographique, de phase et de potentiel ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) enregistrées sur la même région d'un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ montrant à la fois des terminaisons SrO et TiO₂. (a) Image topographique. (b) Image à contraste de phase où les contrastes sombre et clair sont respectivement attribués aux terminaisons SrO et TiO₂. (c) Image de potentiel (KPFM) où les contrastes sombre et clair correspondent respectivement aux terminaisons SrO et TiO₂. (d) Profil potentiel le long du segment jaune de la figure (c).

Comme pour les mesures précédentes, des contrastes sombres et lumineux sont observés sur l'image de phase [Figure III-12 (b)]. Comme prévu, l'image KPFM enregistrée sur la même région montre aussi des contrastes sombres et clairs suggérant la présence de régions avec des travaux de sortie différente. Le contraste sombre peut donc être attribué à la terminaison SrO en raison du potentiel mesuré plus faible (*i.e.* travail de sortie faible) tandis que le contraste clair est attribué à la terminaison TiO₂ (*i.e.* travail de sortie plus important). Il faut noter que le contraste en KPFM correspond très bien à celui des images de phase, confirmant ainsi les hypothèses concernant le contraste des images de phase. Il est également intéressant d'observer que la différence de potentiel entre les régions SrO et TiO₂ est plutôt faible [environ 10 mV; voir Figure III-12 (d)] bien que la différence de travail de sortie soit d'environ 0,8 eV. Cela peut s'expliquer par le fait que, contrairement au SrO ou TiO₂ massif, les plans atomiques de SrO et TiO₂ s'alternent dans le STO et, par conséquent, chaque plan atomique à la surface a un environnement différent de celui qu'il aurait dans le SrO ou TiO₂ pur.

III.3.7. Évaluation de la qualité des substrats obtenus

Afin de tester la croissance de couches minces sur de tels substrats plats à terminaison unique de TiO₂, une couche mince de STO a été déposée par PLD. La croissance des couches de STO a été réalisée à 800 °C et avec une pression partielle en oxygène de 0,1 mbar. La fluence du laser a été fixée à 1,4 J/cm² et la fréquence laser à 5 Hz. Le RHEED a été utilisé pour juger de la qualité du substrat et suivre le dépôt pendant la croissance. La Figure III-13 montre les clichés RHEED du substrat après traitement et du même substrat après le dépôt de 20 couches atomiques de STO. Ces deux clichés sont typiques des surfaces planes avec une structure cristalline très bien définie. Les oscillations liées à la variation de l'intensité de la tache spéculaire [Figure III-13 (c)] montrent clairement que le dépôt s'effectue couche par couche et confirment que nos substrats traités sont adaptés au dépôt de films plats atomiquement de haute qualité.

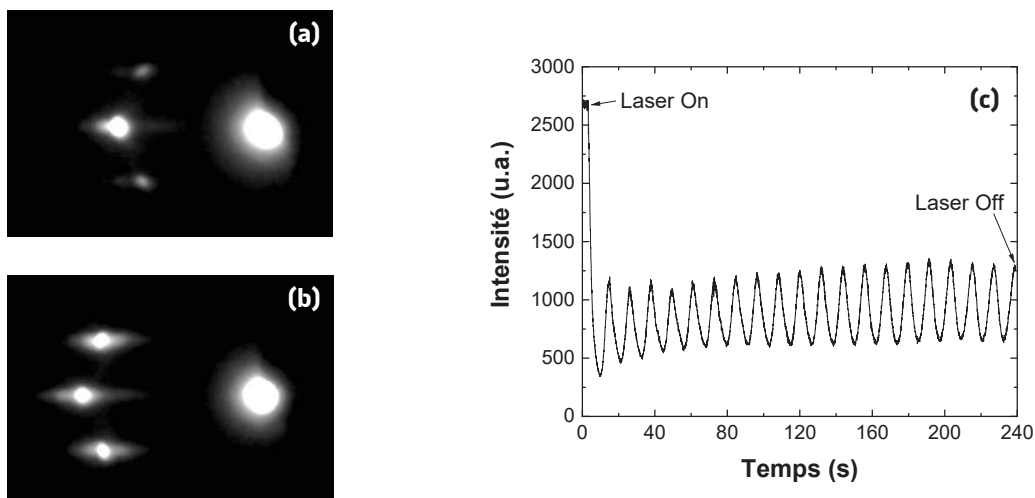


Figure III-13 : Clichés RHEED enregistrés sur un substrat commercial de STO(001) traité par une attaque acide au BHF pendant 30 s (a) et après la croissance homoépitaxiale de 20 couches de STO (b). Oscillations RHEED enregistrées pendant la croissance des films de STO. Une période correspond à 11,8 s (c).

III.4. Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du LSMO

Une fois la surface des substrats optimisée, on peut s'attaquer à la croissance des couches minces de LSMO. La liste des paramètres pouvant influencer le dépôt est longue. On peut citer le type de chauffage (conduction, convection ou laser), la température, l'atmosphère de dépôt (O₂, N₂, mélange O₂/N₂, Ar, sous vide), la pression partielle, la taille et la forme de l'impact du laser, l'énergie (ou la fluence, correspondant à une énergie par unité de surface), la distance cible-substrat, sans oublier la fréquence du laser.

Certains oxydes, comme le LSMO, nécessitent des conditions de dépôt moins restrictives avec des paramètres plus facilement adaptables. Comme présenté plus tôt dans le III.1., le LSMO en couche mince a déjà été optimisé sur l'ancien système PLD de l'Institut. Sur cet équipement, le dépôt se fait à 750 °C sous une pression de 0,5 mbar d'oxygène. La fréquence et la fluence du laser sont respectivement de 10 Hz et 1,5 J/cm². À la fin du dépôt, le refroidissement de l'échantillon se fait sous O₂ à 1 mbar. [143] Cependant cette optimisation a été réalisée sur l'ancien dispositif et non sur le nouveau. Même si sur un même bâti de dépôt, l'élaboration d'oxydes est reproductible dans les mêmes conditions, entre deux bâtis différents, ces mêmes conditions ne conduisent pas nécessairement aux mêmes résultats. Dans notre cas, cette différence s'explique simplement par des chemins optiques différents, des taches de laser sur les cibles différentes, des systèmes de chauffage du substrat différents et une distance cible-substrat différente.

En partant des travaux déjà réalisés, on a décidé de garder le même type d'atmosphère, à savoir de l'oxygène pur (ALPHAGAZ 2 Oxygène, Air Liquide). Différentes pressions ont été étudiées entre 0,1 et 0,5 mbar. La température de dépôt a été fixée à 700 °C. Un essai à 500 °C a également été réalisé. La distance cible-substrat a été fixée à 55 mm. Le dispositif est équipé d'un chauffage par conduction à base d'acier inoxydable 316 et l'échantillon est fixé directement sur le bouton chauffant par de la laque d'argent (Leitsilber 200 Silver Paint, Ted Pella). La fluence est également un paramètre important. Pour la modifier, il est possible de varier l'énergie en sortie du laser ou la position de la lentille convergente sur le chemin optique du laser. En modifiant sa position, on peut changer la focalisation et donc la taille du faisceau sur la cible. Les études précédentes ont montré que des dépôts avec une défocalisation étaient magnétiquement plus intéressants que ceux réalisés avec une lentille en position focalisée. La fréquence a été fixée à 5 Hz permettant un taux de dépôt raisonnable (quelques secondes pour déposer une maille). Seuls trois paramètres ont donc été étudiés : l'influence de la pression, l'influence de la fluence/focalisation et l'influence de la température.

Avant d'aborder la croissance et la caractérisation des couches minces de LSMO, il est intéressant d'observer l'évolution de la surface de la cible après ablation. Une représentation de la surface de la cible de LSMO ablatée obtenue par MEB est donnée en Figure II-15 (a). À titre comparatif, la Figure II-15 (b) présente une cible non élaborée au laboratoire (cible commerciale) de YBa₂Cu₃O₇ utilisée dans les mêmes conditions. La cible de LSMO présente une surface lisse, dense et homogène tandis que la cible de YBa₂Cu₃O₇ présente une surface ablatée rugueuse et inhomogène. Ce type de surface provoque des effets de splashing (projection de gouttelettes) sur le substrat. Cette différence peut être due à la manière dont la cible a été synthétisée. L'aspect de la cible ablatée laisse penser que le dépôt des couches minces de LSMO sera prometteur.

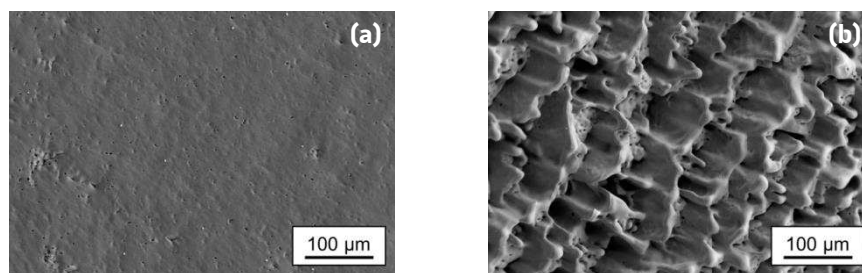


Figure III-14 : Images MEB de la surface ablatée de la cible « faite maison » de LSMO (a) et d'une cible dite 'commerciale' de YBa₂Cu₃O₇ (b).

III.4.1. Suivi des croissances par RHEED

Des clichés RHEED de la surface du substrat avant et après le dépôt de couches minces de LSMO à différentes pressions permettent de se faire une idée de la rugosité de surface de l'échantillon. La Figure III-15 illustre l'évolution des taches de diffraction en fonction de la pression de dépôt.

Le cliché du substrat est caractérisé par trois taches, parmi lesquelles la tache principale appelée aussi tache spéculaire. Ce cliché est caractéristique d'un monocristal orienté selon une direction, ici la direction $[001]$. Le cliché obtenu pour une pression de 0,1 mbar est toujours caractéristique d'un monocristal avec l'apparition de lignes correspondant à une croissance en 2D couche par couche de films minces bien cristallisés. Ce type de cliché permet un suivi de l'épaisseur et un contrôle pointu du dépôt. À 0,3 mbar, le cliché obtenu ne présente plus que des lignes, la composante monocristalline n'est plus visible. La couche mince est bien cristallisée et le suivi du dépôt devient plus difficile. À 0,5 mbar on obtient un cliché de diffraction typique d'une croissance 3D caractéristique d'une couche mince rugueuse. Dans ce cas, le suivi de la croissance est impossible. La pression de 0,1 mbar semble être la plus raisonnable pour le suivi de la croissance de couches minces de LSMO sur STO(001). À cette pression, la couche mince de LSMO semble épitaxiée et présenter une rugosité de surface à l'échelle atomique caractéristique d'un mode de croissance couche par couche en 2D.

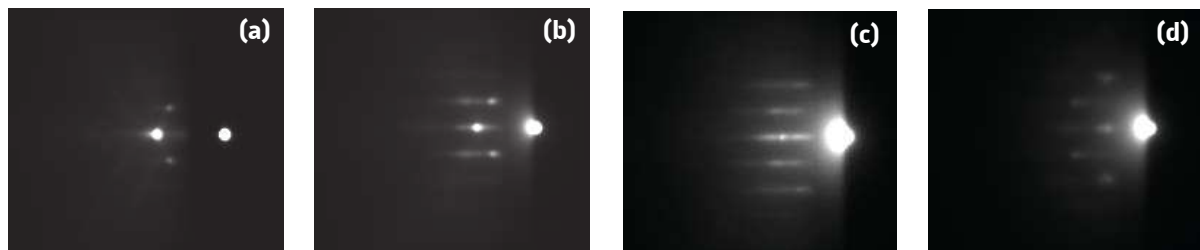


Figure III-15 : Clichés de diffraction RHEED à 700°C d'un substrat de STO(001) (a) et de couches minces de LSMO déposées sous une pression partielle de 0,1 mbar (b), 0,3 mbar (c) et 0,5 mbar (d) en oxygène. Le faisceau d'électrons est orienté selon la direction $[100]_{STO}$.

Le suivi RHEED pendant la croissance est le premier indicateur de la qualité cristalline et morphologique des couches minces élaborées. Des études par diffraction des rayons X et par microscopie à force atomiques sont nécessaires pour obtenir des informations plus poussées sur la structure cristalline et la morphologie de surface des couches minces de LSMO.

III.4.2. Influence sur la structure cristalline et la morphologie de la surface

Des diffractogrammes en configuration symétrique θ - 2θ ont été réalisés afin de comprendre l'influence sur la structure des différents paramètres de dépôt. Les diffractogrammes ont été réalisés sur un intervalle d'angle 2θ allant de 15 à 120 °. Tous les pics de diffraction sont représentés. Seuls cinq échantillons sont représentés en Figure III-16 :

- Trois échantillons réalisés sous une même fluence (0,8 J/cm²) à des pressions partielles en oxygène différentes allant de 0,1 mbar à 0,5 mbar.
- Deux réalisés sous une même pression (0,1 mbar) mais avec des fluences différentes : 2,0 J/cm² (laser focalisé) et à 0,8 J/cm² (laser défocalisé).
- Deux échantillons réalisés sous la même pression (0,1 mbar) avec la même fluence (0,8 J/cm²) mais à deux températures différentes : 500 et 700 °C.

Les autres paramètres restent inchangés : fréquence à 5 Hz, distance cible-substrat fixe, débit de gaz fixé à 20 sccm.

Quelles que soient les conditions de dépôt (pression ou fluence), dans les limites fixées par nos conditions, la couche mince de LSMO est cristallisée. Premièrement, en dehors des pics du substrat et du porte échantillon, les pics restants appartiennent à une même famille de plans, ce qui montre une

croissance a minima texturé. Deuxièmement, cette famille de plans est de type (00*l*) du LSMO sur STO(001) suggérant une croissance selon l'axe *c* (pour une structure cubique : on choisit *c* par convention comme paramètre de maille hors du plan) tandis que les paramètres *a* et *b* sont dans le plan de la couche mince. Aucune phase parasite n'est visible. Le pic de diffraction observable à 44,3 ° correspond au support d'échantillon du diffractomètre.

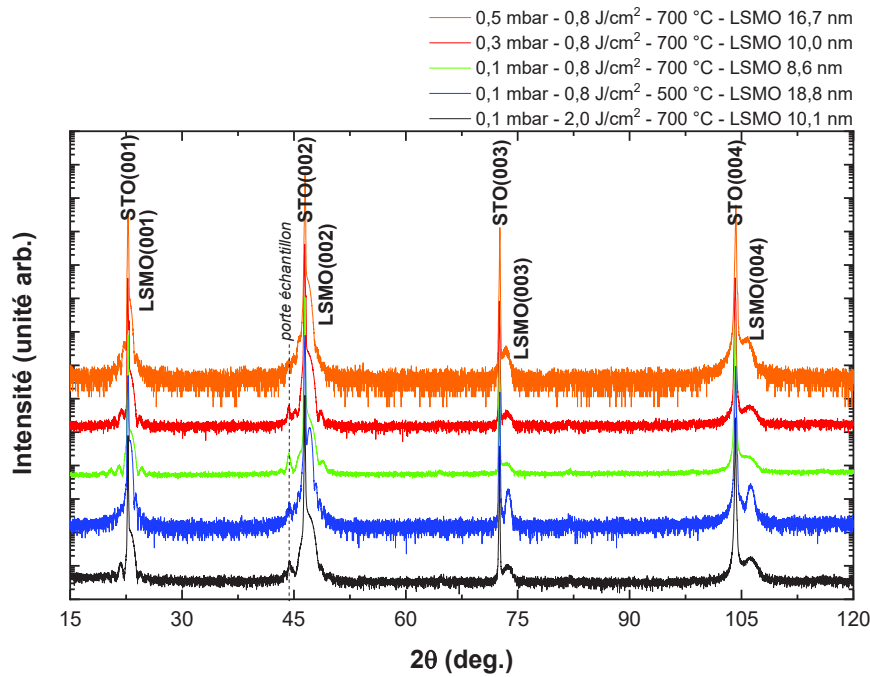


Figure III-16 : Diffractogrammes en configuration θ - 2θ d'une série d'échantillons de LSMO réalisée avec des conditions de dépôt différentes.

La configuration θ - 2θ ne donne accès qu'au paramètre de maille hors du plan (*c*). Il peut être calculé à partir des positions des pics (00*l*). À partir des études du LSMO en couche mince sur STO présentées en I.5.2.2.b on peut faire l'hypothèse que la croissance du LSMO sur STO(001) est épitaxiale et que l'on peut s'attendre à ce que les pics de diffractions du LSMO correspondent à la phase cubique du LSMO et non plus à la phase rhomboédrique de la cible. Dans ce cas, on peut même s'attendre à ce que le substrat qui contraint la couche mince de LSMO dans le plan du substrat ne forme pas une structure cubique ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) de groupe d'espace *Pm-3m* mais plutôt dite pseudo-cubique correspondante à une structure quadratique ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) de groupe d'espace *P4/mmm* avec une déformation des paramètres de maille *a* (dans le plan) et *c* (hors du plan). Les paramètres de maille du LSMO peuvent être calculés à partir des relations suivantes dans le cas d'une structure cubique et quadratique :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) = n \cdot \lambda$$

$$d_{hkl} (\text{cubique}) = \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right]^{-1/2} \quad d_{hkl} (\text{quadratique}) = \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2}$$

avec d_{hkl} la distance interplanaire (en Å), *hkl* les indices de Miller, 2θ l'angle de diffraction (en °), *n* un entier, λ la longueur d'onde, *a*, *b* et *c* les paramètres de maille (en Å).

Cependant, pour une croissance de couches selon une seule direction, des déformations sur la structure du LSMO induites par le substrat sont possibles et à partir des diffractogrammes présentés en Figure III-16, il est impossible de remonter au type de réseau cristallin (cubique, quadratique ou rhomboédrique), et à partir des relations listées ci-dessus de remonter aux paramètres de maille *a*, *b* et *c* et

aux angles α , β et γ . Ces informations seront déduites des ϕ -scans et des cartographies du réseau réciproque présentés dans la suite de cette partie.

Les résultats présentés plus haut montrent clairement que les couches minces de LSMO sont texturées. Afin de vérifier si la couche est épitaxiée, une relation cristalline dans le plan doit être mise en évidence. La Figure III-17 représente la superposition des réseaux réciproques du substrat STO(001) et du LSMO pour deux plans de diffraction contenant les directions [001] et [010] du STO et du LSMO (dans le cas d'une structure cubique). Les réflexions (013) du STO et (013) du LSMO sont accessibles expérimentalement à $\chi = 0^\circ$ (mode asymétrique), elles sont en dehors de la zone aveugle (zone grise exclue par la géométrie de diffraction de l'appareil à la longueur d'onde du cuivre). L'angle ϕ correspond à une rotation de l'échantillon autour de l'axe normal au parallèle à la surface la couche mince. Les informations obtenues permettent de déterminer l'orientation des mailles du LSMO dans le plan des couches minces. Une fois qu'un couple ω - 2θ correspondant à une réflexion donnée est fixé, un ϕ -scan est réalisé. On peut ainsi suivre l'intensité du pic correspond à la réflexion (013) du substrat et du LSMO en fonction de l'angle ϕ .

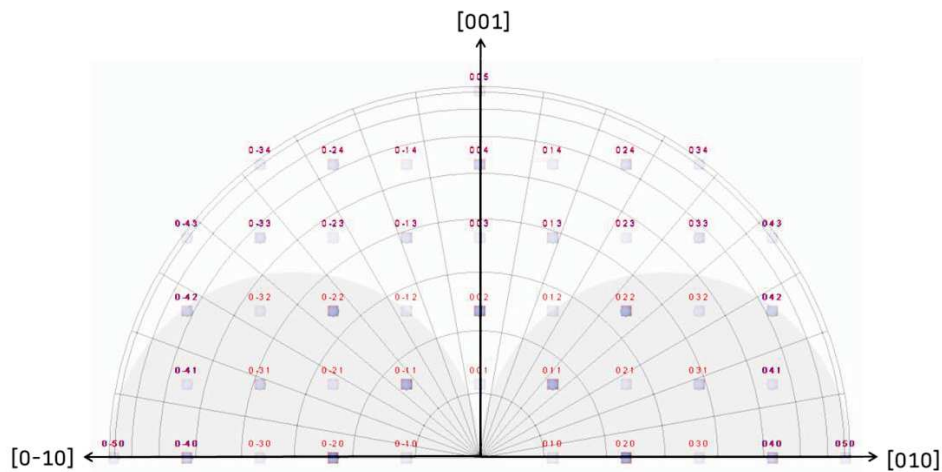


Figure III-17 : Superposition des réseaux réciproques du substrat STO(001) en bleu et du LSMO(001) en rouge.

Le ϕ -scan de la réflexion (013) du substrat a une nette périodicité avec des maxima d'intensité tous les 90° , ce qui est attendu pour ce type de substrat cubique (maille de symétrie 4). Pour le LSMO le ϕ -scan obtenu pour la même réflexion donne la même périodicité de 90° et pour les mêmes angles que ceux observés pour la réflexion (013) du STO [Figure III-18 (a)]. Chaque maximum d'intensité correspond à un nœud du réseau réciproque : le (013) à $\phi = 0^\circ$; le (-103) à $\phi = 90^\circ$; le (0-13) à $\phi = 180^\circ$ et le (103) à $\phi = 270^\circ$. Le ϕ -scan confirme le caractère épitaxial et confirme que la structure du LSMO est pseudo-cubique. Le θ - 2θ et le ϕ -scan permettent de déterminer la relation d'épitaxie [100]STO(001)||[100]LSMO(001). La croissance est de type cube sur cube sans rotation dans le plan comme illustré par la Figure III-18 (b).

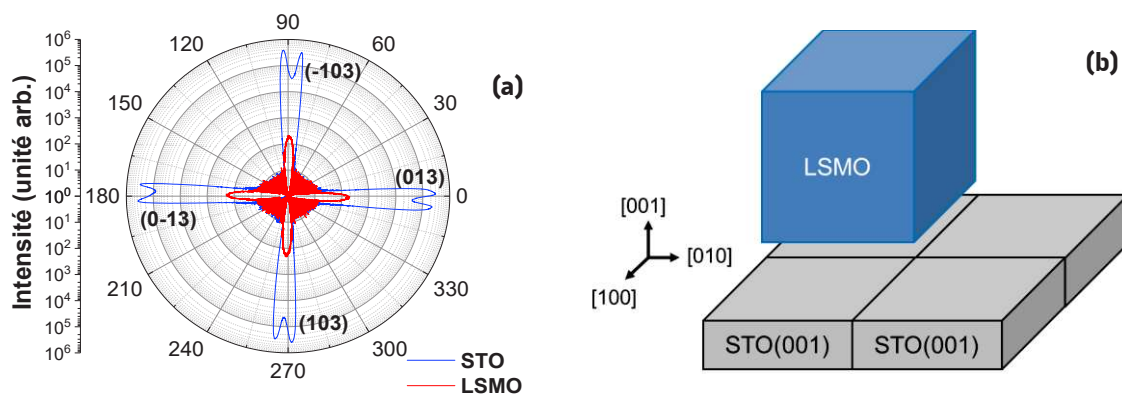


Figure III-18 : ϕ -scan réalisé sur les nœuds (013) du substrat STO(001) et de la couche mince de LSMO(001) (a). Représentation graphique de la croissance cube sur cube du LSMO sur STO en 3D (b).

Une cartographie du réseau réciproque permet de déterminer avec précision les paramètres de maille du LSMO dans $(a_{\text{LSMO}}, b_{\text{LSMO}})$ et hors (c_{LSMO}) du plan. Quelle que soit la réflexion choisie dans le réseau réciproque (hors de la direction de croissance) présentée en Figure III-17, elle donne accès aux composantes dans le plan q_{\parallel} (en \AA^{-1}) et hors du plan de diffraction q_{\perp} (en \AA^{-1}). Dans le cas du LSMO, la réflexion (-103) donne accès aux paramètres de maille a_{LSMO} et c_{LSMO} :

$$a_{\text{LSMO}} = \frac{-1}{q_{\parallel}} \quad c_{\text{LSMO}} = \frac{3}{q_{\perp}}$$

avec q_{\parallel} parallèle à la direction $[h00]$ et q_{\perp} parallèle à la direction $[00l]$ (Figure III-19).

La réflexion (013) donne elle accès aux paramètres de maille b_{LSMO} et c_{LSMO} :

$$b_{\text{LSMO}} = \frac{-1}{q_{\parallel}} \quad c_{\text{LSMO}} = \frac{3}{q_{\perp}}$$

avec q_{\parallel} parallèle à la direction $[ok0]$ et q_{\perp} parallèle à la direction $[00l]$. Quel que soit le nœud balayé, le (013) ou le (-103) , les paramètres dans le plan de diffraction sont égaux ($a_{\text{LSMO}} = b_{\text{LSMO}}$) et les paramètres de maille hors-du-plan (c_{LSMO}) sont identiques.

Les paramètres de maille du LSMO et du substrat étant très proches (désaccord de maille $\Delta_{\text{STO|LSMO}} = 0,4\%$) les nœuds (-103) du STO et (-103) du LSMO sont observables sur la même cartographie du réseau réciproque. Les cartographies de la Figure III-19 montrent d'une manière assez simple que les maximums d'intensités du LSMO et du substrat STO sont alignés sur le même axe et ont la même valeur en q_{\parallel} illustré par les lignes en pointillés. La structure du LSMO dans le plan est donc complètement contrainte sur le substrat. La cartographie permet de remonter à un paramètre de maille dans le plan de $a_{\text{LSMO}} \text{ couche mince} = 3,90(1) \text{ \AA}$. Le paramètre de maille de la couche mince est supérieur aux paramètres de maille du LSMO massif pour tendre vers celui du substrat ($a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$ [fiche JCPDS 00-035-0734]; $a_{\text{LSMO cubique (massif)}} = 3,890 \text{ \AA}$ [fiche JCPDS 04-013-6950]). Cette déformation implique une diminution du paramètre de maille hors-du-plan qui est de $c_{\text{LSMO couche mince}} = 3,85(1) \text{ \AA}$. Ces valeurs de paramètres de maille sont identiques pour deux échantillons réalisés dans des conditions différentes [700°C avec $0,3 \text{ mbar}$ (58 nm) et 500°C avec $0,1 \text{ mbar}$ (19 nm)] (Figure III-19).

Les ϕ -scans et les cartographies du réseau réciproque confirment la maille de symétrie 4 et la structure pseudo-cubique (ou quadratique) du LSMO sur STO(001).

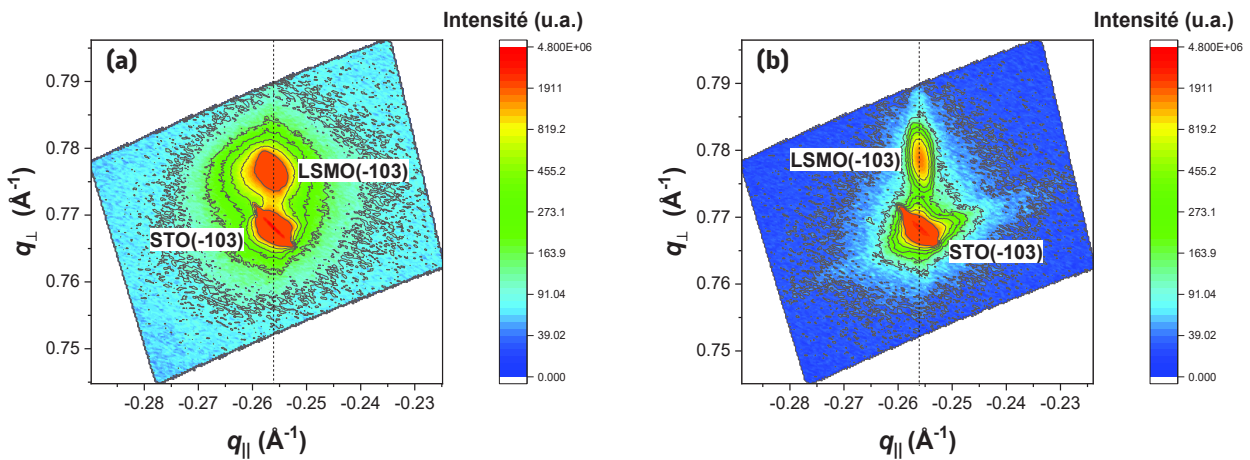


Figure III-19 : Cartographies du réseau réciproque en 2D : vue du nœud (-103) du STO et (-103) du LSMO pour une couche de 58 nm réalisée à 700°C sous une pression de $0,3 \text{ mbar}$ de O_2 (a) et une couche de 19 nm réalisée à 500°C sous une pression de $0,1 \text{ mbar}$ de O_2 (b).

Le degré d'orientation de la couche peut être quantifié par des mesures de rocking-curve (aussi appelée ω -scan) autour d'un nœud du réseau réciproque. Deux ω -scans sont mesurés autour des pic (002) du STO et (002) du LSMO (Figure III-20). Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont de $0,023(1)^\circ$ pour le substrat et de $0,070(1)^\circ$ pour la couche mince de LSMO. L' ω -scan du LSMO met en évidence une faible mosaïcité, comparable à celle du STO. En revanche, le faible écart de mosaïcité entre le STO et le LSMO montre une croissance épitaxiale de qualité.

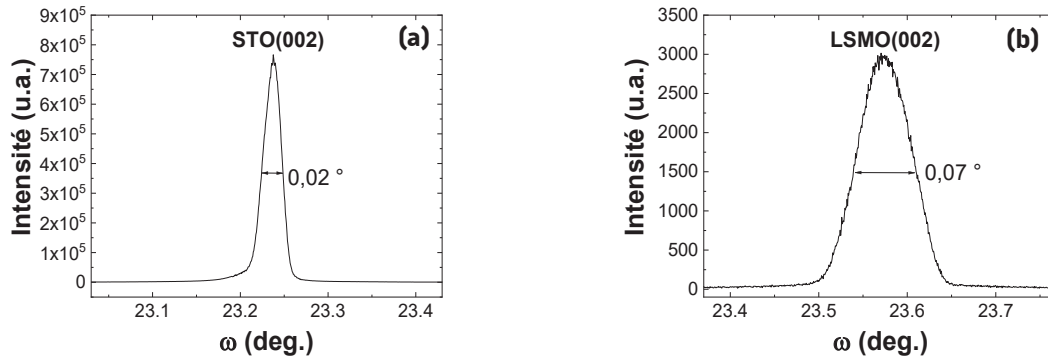


Figure III-20 : ω -scan des nœuds (002) du STO (a) et (002) du LSMO (b).

L'affinement des courbes expérimentales de réflectométrie X permet d'obtenir des informations sur les épaisseurs, la rugosité et la densité des couches minces. La période des oscillations permet de déterminer précisément l'épaisseur. Quant aux valeurs de rugosité et de densité, elles peuvent légèrement différer de la réalité, car plus complexes à déterminer. Un exemple d'affinement est donné en Figure III-21 avec les résultats de la simulation correspondante. La densité simulée du LSMO est de $6,54 \text{ g/cm}^3$ légèrement supérieure à la valeur attendue de $6,34 \text{ g/cm}^3$ présente dans les fiches JCPDS. La valeur de la densité reste constante quelles que soient les conditions de dépôt, du moment que la rugosité de la couche mince reste inférieure au nanomètre. Cependant elle a tendance à diminuer lorsqu'augmente la rugosité de la couche mince comme dans le cas de l'échantillon réalisé sous une pression partielle en oxygène de $0,5 \text{ mbar}$. L'augmentation de la rugosité signifie que la présence de trous dans la couche augmente et donc que la densité moyenne est plus faible.

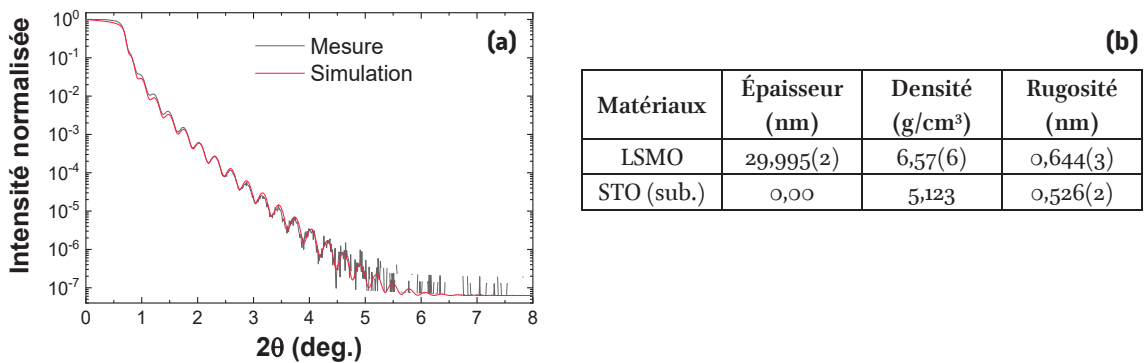


Figure III-21 : (a) Mesure expérimentale et simulation obtenue à l'aide du logiciel GlobalFit d'une mesure de réflectométrie enregistrée sur une couche mince monocristalline de LSMO élaborée à 700°C , sous une pression partielle de $0,1 \text{ mbar}$ en oxygène et avec une fluence de $0,8 \text{ J/cm}^2$. Les valeurs obtenues par l'affinement sont reportées dans le tableau (b).

Des images AFM en topographie présentées en Figure III-22 ont également été réalisées sur un substrat traité présentant des marches de $0,4 \text{ nm}$ de hauteur et du même substrat après dépôt de 10 nm de LSMO à 700°C sous une pression de $0,1 \text{ mbar}$ en oxygène. Le constat est saisissant : on conserve la même morphologie du substrat après dépôt avec le même ordre de grandeur pour la hauteur des marches. Le dépôt du LSMO est bien de type couche par couche. Aucune valeur de rugosité rms n'est donnée car non représentative de la rugosité réelle de l'échantillon du fait de la présence de marches qui ne sont pas assez grandes pour donner une rms réelle.

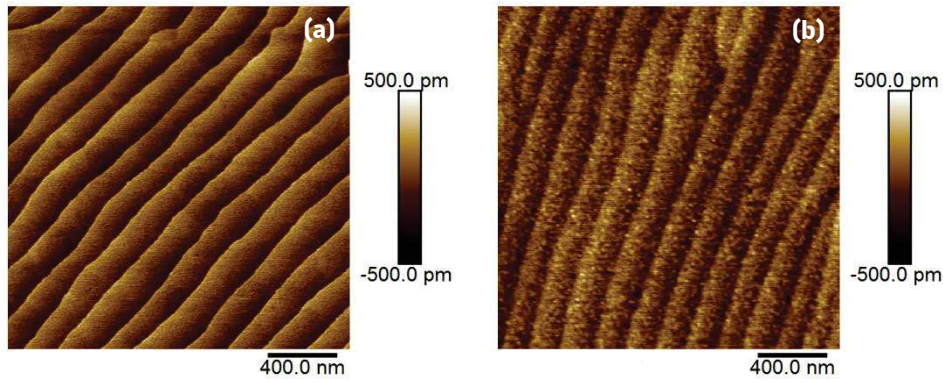


Figure III-22 : Images topographique d'AFM d'un substrat traité au BHF avant (a) et après (b) dépôt d'une couche mince de 10 nm de LSMO.

L'imagerie de la surface des couches minces par microscopie électronique à balayage, comme ce qui a été fait pour la cible, n'est que succinctement présentée dans ce travail, la faible rugosité de surface des couches, et la limite de résolution du microscope, ne permettent pas d'obtenir des clichés exploitables et représentatifs de la rugosité. Des images MEB de la surface d'une couche de LSMO de 10 nm (a) et de 60 nm (b) sont présentées en Figure III-23. La présence de marche à faible épaisseur et la faible présence de gouttelettes est visible.

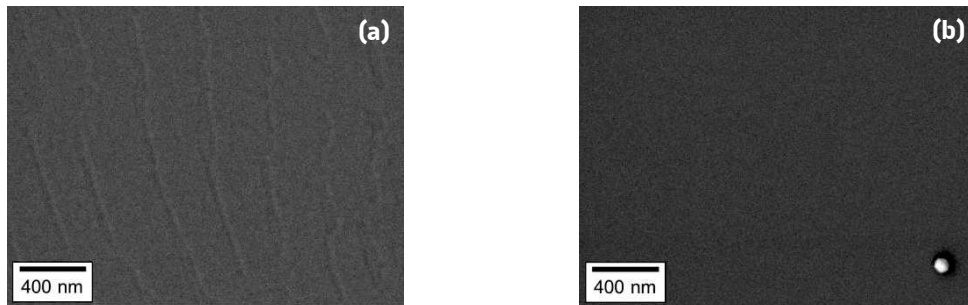


Figure III-23 : Images MEB de la surface d'une couche de LSMO de 10 nm (a) et de 60 nm (b) obtenues sous une pression partielle en oxygène de 0,1 mbar et une température de dépôt de 700 °C.

Pour pallier le risque de présence de lacunes en oxygène dans la structure, d'autres échantillons différents de ceux présentés auparavant ont été refroidis *in situ* sous une pression en oxygène supérieure à celle du dépôt, allant jusqu'à 0,8 mbar pour des dépôts réalisés à 0,1 mbar. Pour ces échantillons les mesures de réflectométrie montrent l'existence de deux couches avec des densités différentes et une rugosité plus importante à la surface défavorisant des interfaces de qualité pour l'élaboration future de jonctions. Cette option fut abandonnée.

Nous n'avons pas réalisé d'étude poussée sur l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur. En général dans le cas des couches minces la rugosité augmente en augmentant l'épaisseur. À titre illustratif, ont été obtenues pour des couches minces de LSMO d'une épaisseur de 10,1 nm une rugosité de 0,6 nm et pour une épaisseur de 58,2 nm une rugosité de 0,8 nm. La rugosité reste faible même en passant de 10 à 60 nm et reste proche de celle du substrat : ~ 0,5 nm. Cette faible rugosité est confirmée par la croissance plan atomique par plan atomique. Seuls les échantillons ayant subi des recuits et refroidissements à plus forte pression montrent des rugosités dépassant le nanomètre.

On ne s'est pas intéressé à une étude poussée de l'évolution des paramètres de maille en fonction des différentes conditions de dépôt : pression, fluence, température et épaisseur de la couche mince. Cette étude ne semblait pas pertinente car le désaccord de maille entre le substrat et le LSMO étant faible, la déformation reste minimale, et les paramètres de maille en fonction des différents tests donnent les mêmes

valeurs. L'objectif de cette partie est d'obtenir la bonne phase et les propriétés magnétiques recherchées tout en conservant des conditions de dépôts douces (faible pression, faible fluence, faible température).

Les résultats cristallographiques confirment que même en variant les conditions de dépôt dans la limite de nos conditions, le LSMO est cristallisé, monophasé et épitaxié sur le substrat. Le LSMO obtenu a une structure quadratique avec des paramètres dans le plan identiques à ceux du substrat et un paramètre de maille hors-du-plan différent pour compenser la contrainte du substrat. La densité des couches correspond à celle souhaitée avec de faibles rugosités proches de celle du substrat.

III.4.3. Vérification de la composition des couches minces

L'ablation laser pulsé est connue pour permettre le dépôt d'oxydes de manière stœchiométrique. Cependant étant donné que la composition des couches de LSMO peut avoir un impact important sur les propriétés magnétiques, des analyses en composition sont nécessaires. La première vers laquelle on s'est tourné est l'analyse dispersive en énergie (EDS) couplé au microscope électronique à balayage (MEB). Des mesures ont été réalisées par deux microscopes différents sur une couche mince de 100 nm de LSMO déposée sur du MgO(001). Sur le premier (un Jeol) on a obtenu la composition suivante $\text{La}_{0,74(4)}\text{Sr}_{0,27(1)}\text{Mn}_{0,99(5)}$ alors qu'avec le deuxième (un Zeiss) on a obtenu la composition suivante $\text{La}_{0,55(3)}\text{Sr}_{0,39(2)}\text{Mn}_{1,05(5)}$. L'oxygène n'a pas été quantifié car la valeur est par défaut faussée pour des couches minces aussi fines. D'une part l'oxygène est difficilement quantifiable comme tous les éléments légers du tableau périodique et en plus il est également présent dans le substrat qui est aussi sondé par le faisceau d'électrons incident. La composition théorique étant de $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, on voit clairement un souci avec ces deux mesures réalisées sur le même échantillon mais avec des équipements différents. Une mesure montre un déficit en strontium et un excès en lanthane pour le Jeol et l'inverse avec le Zeiss. Une explication à rapidement émergée mettant en cause l'analyseur qui n'arrive pas à faire la différence entre la couche mince de quelques nanomètres et le substrat de 0,5 mm. Le signal des éléments composant la couche mince est noyé dans le signal des éléments du substrat (ici du MgO pour éviter le strontium du STO).

À l'aide du logiciel CASINO, des simulations de pénétration des électrons rétrodiffusés dans une couche mince de 100 nm de LSMO déposée sur un substrat de MgO(001) ont été réalisées. Différentes énergies de faisceau ont été testées. En ajustant l'énergie on peut modifier la profondeur de l'échantillon sondée. Ces énergies sont 3, 5 et 15 keV, 3 keV étant la limite minimale pour éviter le recouvrement des pics d'émission de nos éléments. À 3 keV, le parcours des électrons est représenté en Figure III-24. Les électrons rétrodiffusés qui ne ressortent pas de l'échantillon sont représentés en rouge et ce sont eux qui permettent d'imager la surface de l'échantillon. Ici ils pénètrent la totalité de la couche de LSMO et le substrat sur une profondeur qui peut aller jusqu'à une quarantaine de nanomètre. En bleu sont représentés les électrons rétrodiffusés qui ne restent pas dans l'échantillon (qui représentent la poire de diffusion) et qui correspondent au minimum de profondeur pour l'analyse chimique. À 3 keV on mesure au minimum 170 nm de profondeur sondée (couche + substrat), le signal de la couche étant pratiquement noyé dans celui du substrat. À 5 keV on sonde au minimum pour le même échantillon 480 nm d'épaisseur et à 15 keV on mesure au minimum 3,85 μm .

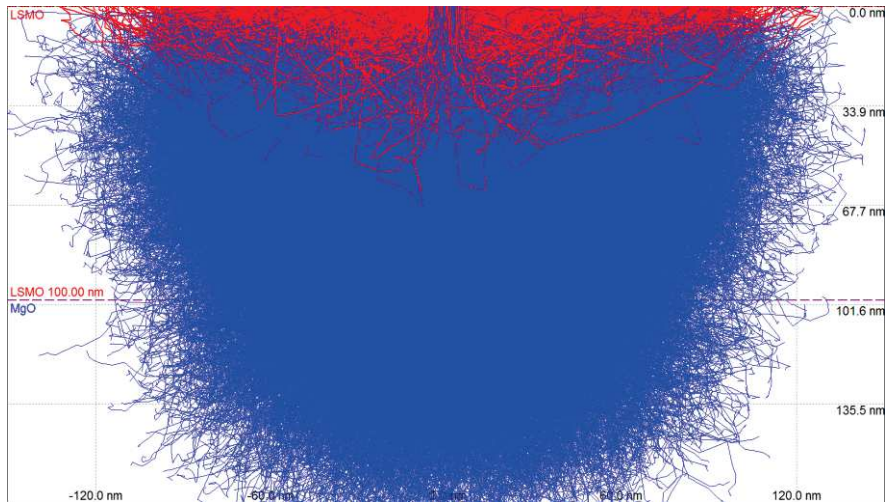


Figure III-24 : Simulation de pénétration des électrons rétrodiffusés dans une couche mince de LSMO (100 nm) sur un substrat de MgO(001) à une énergie de 3 keV. En rouge sont représentés les électrons rétrodiffusés qui ressortent de l'échantillon. En bleu sont représentés les électrons rétrodiffusés qui ne ressortent pas. La simulation est réalisée à l'aide du logiciel CASINO.

Une autre alternative a été proposée en utilisant la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), une analyse élémentaire qui permet de quantifier chaque élément de manière plus précise. Cette mesure a été faite à l'ICPEES sur la plateforme des analyses de matériaux inorganiques. Cette mesure donne la composition suivante : $\text{La}_{0,71(6)}\text{Sr}_{0,33(1)}\text{Mn}_{0,96(3)}$. L'oxygène n'est pas quantifié. Dans la limite des barres d'erreurs on trouve bien la composition attendue.

III.4.4. Influence sur les propriétés magnétiques

III.4.4.1. Étude du caractère ferromagnétique du LSMO en couche mince

L'influence de trois paramètres de dépôt a été étudiée sur les propriétés magnétiques des couches.

La première est l'influence de la fluence. Un échantillon a été réalisé avec une fluence de $0,8 \text{ J/cm}^2$ équivalent à une défocalisation de la lentille et un à 2 J/cm^2 correspondant à la position de focalisation du faisceau, pour une pression de $0,1 \text{ mbar}$ et une température de dépôt à 700 °C [cf. Figure III-25 (a)].

La deuxième influence étudiée est liée à la pression en oxygène pendant le dépôt pour une fluence de $0,8 \text{ J/cm}^2$ et une température de dépôt à 700 °C [cf. Figure III-25 (b)]. Les propriétés magnétiques du LSMO sont généralement accentuées sous des pressions en oxygène élevées (M_s élevé et H_c faible). [88] En général dans les oxydes, les atomes d'oxygène font la médiation des interactions entre les atomes magnétiques à travers les orbitales $2p$. Ici, trois pressions partielles en oxygène ont été comparées : $0,1$, $0,3$ et $0,5 \text{ mbar}$.

La troisième influence étudiée est celle de la température, pour des dépôts réalisés à 500 et 700 °C pour une fluence de $0,8 \text{ J/cm}^2$ et une pression de $0,1 \text{ mbar}$ [cf. Figure III-25 (c)].

Les Figure III-25 (a1, b1 et c1) montrent des mesures FC de l'aimantation en fonction de la température réalisées sous un champ magnétique de 200 Oe selon la direction $[100]$ du substrat $\text{STO}(001)$. En comparant les résultats obtenus entre une fluence de $0,8 \text{ J/cm}^2$ et une fluence de $2,0 \text{ J/cm}^2$ on remarque dans un premier temps que la température de Curie est de 325 K en défocalisation et de 295 K en étant focalisé. La deuxième information à retenir concerne le moment magnétique mesuré, qui est plus important en étant défocalisé ($M = 300 \text{ emu/cm}^3$ à 32 K) qu'en tant focalisé ($M = 175 \text{ emu/cm}^3$ à 3 K). La défocalisation

permet donc d'augmenter la température de Curie et son moment magnétique. Pour ce qui est de l'influence des pressions, à 0,5 mbar le moment magnétique est le plus faible (200 emu/cm^3 à 3 K) et est maximale à 0,3 mbar. Les températures de Curie sont relativement proches dans un intervalle de 7 K : 325 K sous 0,1 mbar, 323 K sous 0,5 mbar et 318 K sous 0,3 mbar. Ces différences ne sont pas significatives et ne permettent pas d'affirmer quelle pression permet d'obtenir la température de Curie la plus élevée. L'influence de la température est, comme pour le cas de la fluence, facilement observable. En diminuant la température de dépôt la température de Curie diminue passant de 325 K pour un dépôt réalisé à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ à 275 K pour un dépôt réalisé à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Le moment magnétique diminue également avec une différence de 50 emu/cm^3 à 3 K.

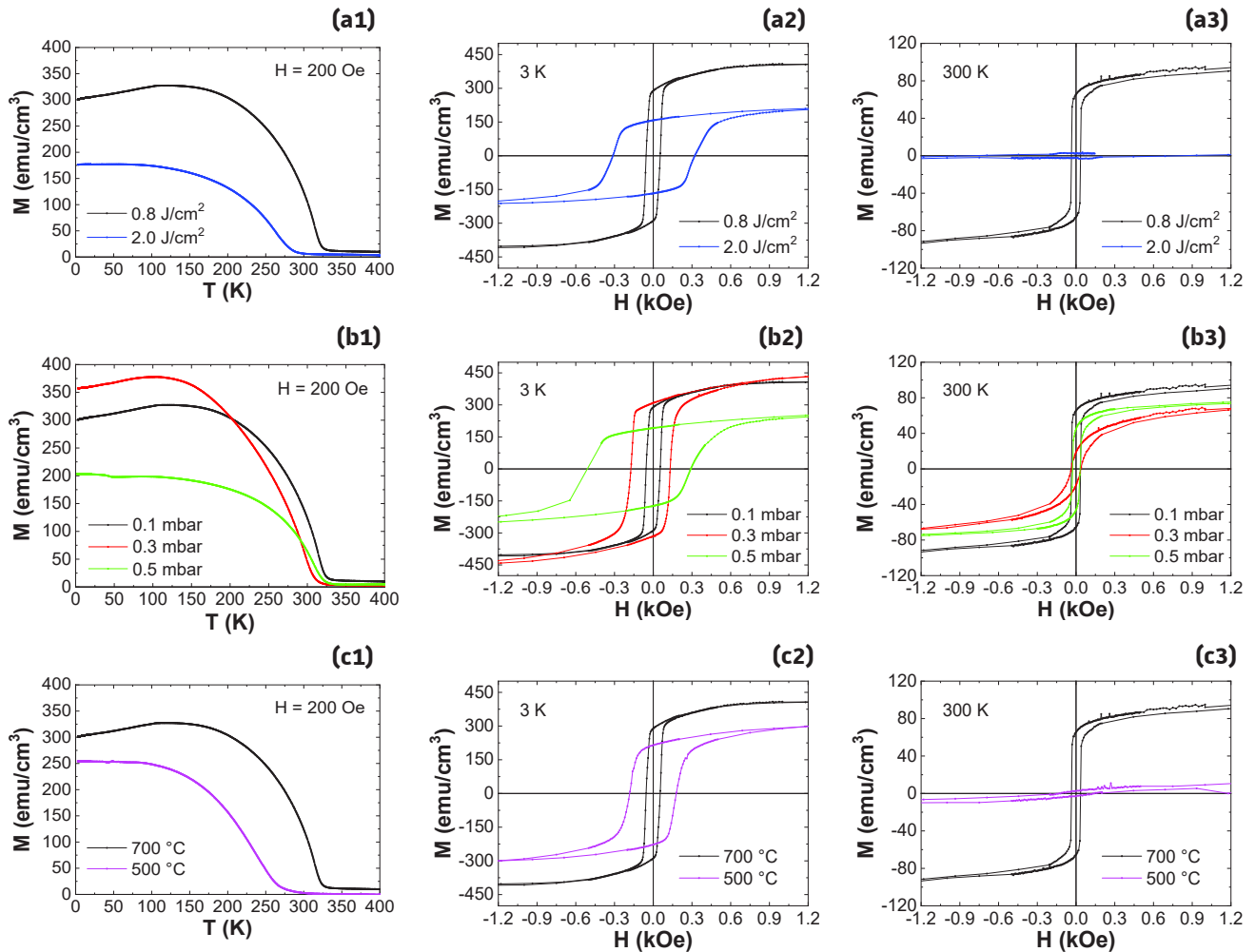


Figure III-25 : Mesures FC à 200 Oe de couches minces de LSMO sur STO(001) en fonction de la fluence (a1), de la pression en oxygène (b1) et de la température du dépôt (c1). Cycles d'hystérésis réalisés à 3 K de couches minces de LSMO sur STO(001) en fonction de la fluence (a2), de la pression en oxygène (b2) et de la température du dépôt (c2). Mêmes cycles mais maintenant mesurés à 300 K (a3, b3 et c3). Pour toutes ces mesures, le champ magnétique est appliqué dans le plan des couches minces, selon la direction $[100]\text{STO}$ du substrat. Les épaisseurs des couches minces de LSMO sont comprises entre 8 et 17 nm.

Les Figure III-25 (a2, b2 et c2) montrent des cycles d'hystérésis du moment magnétique mesurés en fonction d'un champ magnétique appliqué selon la direction $[100]\text{STO}(001)$ à une température de 3 K. En étant défocalisé le moment à saturation est plus important qu'en étant focalisé, 320 emu/cm^3 et 210 emu/cm^3 respectivement. Le champ coercitif augmente en étant focalisé 315 Oe contre 65 Oe en étant défocalisé. La pression a également une influence sur les mesures magnétiques, même si les aimantations à saturation sont proches à 0,1 mbar (434 emu/cm^3) et 0,3 mbar (407 emu/cm^3) elle est moins importante pour une pression à 0,5 mbar (245 emu/cm^3). Le champ coercitif augmente en augmentant la pression, passant de 55 Oe pour 0,1 mbar, à 150 Oe pour 0,3 mbar et à 300 Oe pour 0,5 mbar. La température de dépôt

à une influence sur le champ coercitif qui a tendance à augmenter lorsqu'on diminue cette température. L'aimantation à saturation diminue en diminuant la température de dépôt. Quelles que soient les conditions de dépôt les aimantations à saturation restent inférieures aux 600 emu/cm^3 de la cible. Cette diminution peut s'expliquer par le changement de la structure de la couche mince contrainte par le substrat par rapport à la structure du matériau massif.

Les Figure III-25 (a3, b3 et c3) montrent des cycles d'hystérésis à 300 K dans la même configuration que ceux mesurés à 3 K. Par rapport à ceux mesurés à 3 K, les tendances observables sont les mêmes. En toute logique les aimantations à saturation diminuent en augmentant la température de mesure (de 3 à 300 K) et les champs coercitifs sont plus faibles. Si le SQUID est certes l'appareil le plus adapté et le plus utilisé pour mesurer des échantillons magnétiques possédant des aimantations faibles (10^{-6} emu), il faut noter que les erreurs sur le champ coercitif peuvent être importantes et dépendent de l'historique de la bobine. Dans le cas d'un cycle entre $\pm 7 \text{ T}$, l'erreur sur le champ coercitif peut avoisiner 30 Oe.

Au vu des résultats obtenus des mesures magnétiques, les conditions optimales liées à la fluence et à la pression semblent tendre vers une défocalisation du faisceau du laser sous une pression de 0,1 mbar en oxygène. La température de Curie de 325 K, l'aimantation à saturation proche des 300 emu/cm^3 et le champ coercitif autour de 50-60 Oe permettent de définir un LSMO magnétiquement doux avec une température de Curie supérieure à la température ambiante. Pour ce qui est de l'influence de la température de dépôt, les meilleures propriétés sont obtenues à 700 °C.

III.4.4.2. Étude de l'anisotropie magnétique du LSMO

L'étude de l'anisotropie magnétique du LSMO a été réalisée sur une couche mince de 58 nm déposée à 700 °C sous une pression partielle en oxygène de 0,3 mbar sur du STO(001).

Le magnétomètre VSM utilisé et décrit sommairement en II.2.3.1, par comparaison aux VSM conventionnels qui permettent une mesure de l'aimantation (cycle d'hystérésis) que selon la direction dans laquelle le champ magnétique est appliqué, permet de mesurer la dépendance angulaire des composantes vectorielles de l'aimantation totale. Cet appareil est particulièrement utile pour l'étude des cycles d'hystérésis en fonction de la rotation (*i.e.* orientation cristalline) de l'échantillon et pour l'étude des effets d'anisotropie de contrainte liée au substrat utilisé par rapport aux effets d'anisotropie magnétocristalline dans l'anisotropie magnétique des couches minces.

Ce dispositif est équipé de quatre bobines de détection, deux selon une direction x (la direction du champ) et deux selon une direction y perpendiculairement à la direction x (perpendiculaire au champ) (Figure III-26). Le champ magnétique est appliqué selon la direction x et est noté $H(x)$. L'échantillon est placé au centre des quatre bobines et l'aimantation de l'échantillon peut être mesurée simultanément selon la direction x (composante longitudinale) et la direction y composante transversale) correspondant respectivement aux moments magnétiques $M(x)$ et $M(y)$. Le porte échantillon peut tourner de 360° autour d'un axe vertical z , ce qui permet de faire des mesures à différents angles et ainsi trouver l'axe de facile aimantation de l'échantillon en fonction de l'orientation cristalline du substrat et de la couche mince. Dans le cas des couches minces de LSMO sur STO(001) le champ magnétique $H(x)$ est appliqué pour une angle de mesure à 0° selon la direction $[100]$ STO. Les mesures sont réalisées à température ambiante. Deux configurations de mesures sont possibles : *i*) dans un cas on peut étudier l'anisotropie magnétique dans le plan de la couche mince selon les directions $[100]$ et $[010]$ [voir Figure III-26 (a)], *ii*) dans l'autre on étudie l'anisotropie magnétique hors du plan selon les directions $[100]$ et $[001]$ du substrat et de la couche mince [voir Figure III-26 (b)].

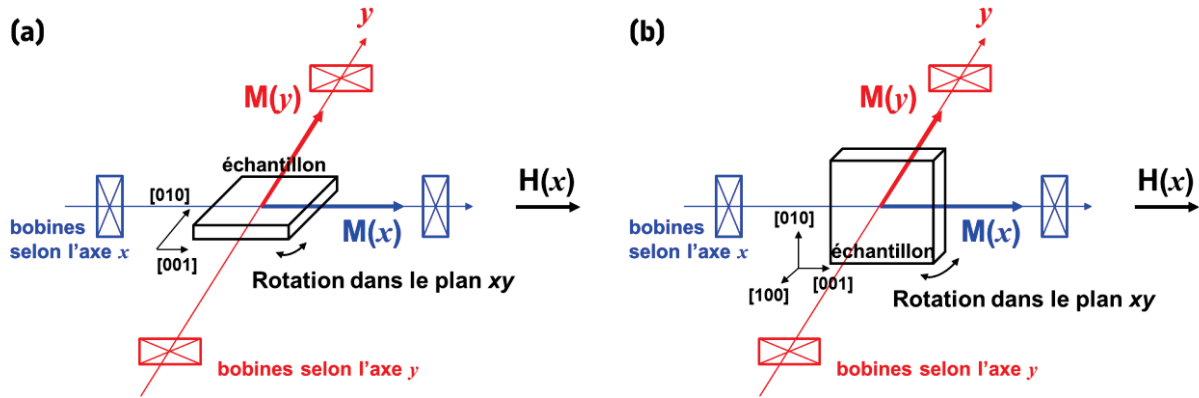


Figure III-26 : Représentation schématique des deux configurations de mesure (a et b) d'un magnétomètre à échantillon vibrant biaxial.

En fonction de l'orientation de l'axe de facile aimantation par rapport à la direction $H(x)$, deux cas de figures seront observables :

- i) lorsque l'axe de facile aimantation est aligné avec les bobines selon l'axe x , le moment magnétique $M(x)$ mesuré présentera un rapport M_R/M_S et un H_C maximal. La valeur d'aimantation $M(y)$ présentera le moment magnétique le plus faible (quasi nul) ;
- ii) si l'axe de facile aimantation s'éloigne de l'axe x et se rapproche de l'axe y , le moment magnétique $M(y)$ augmentera tandis que le rapport M_R/M_S pour $M(x)$ diminuera avec le H_C .

La première configuration de mesure présentée en Figure III-26 (a) permet l'étude de l'anisotropie dans le plan de la couche mince. Des mesures d'aimantation en $M(x)$ et $M(y)$ en fonction du champ magnétique appliqué et en fonction de l'angle entre le champ appliqué $H(x)$ et l'orientation $[100]$ du STO ont été mesurées tous les 15° entre 0° et 360° et sont reportées en Figure III-27. Ces cycles d'hystérésis montrent clairement des maximums d'aimantation en $M(x)$ et des minimums d'aimantation $M(y)$ aux angles de 45° , 135° , 225° et 315° correspondant à la direction $[110]$ du STO.

L'évolution des variations du rapport M_R/M_S et du champ coercitif H_C extraites des cycles d'hystérésis des mesures de $M(x)$, présentés en Figure III-28, mettent en évidence plus clairement l'axe de facile aimantation selon la direction $[110]$ correspondante aux angles de 45° , 135° , 225° et 315° . L'axe de difficile aimantation est selon la direction $[100]$ correspondante aux angles de 0° , 90° , 180° et 270° caractérisée par des rapports M_R/M_S et des H_C faibles. Une représentation simplifiée des axes de faciles et difficiles aimantations sur la couche de LSMO est donnée en Figure III-29.

Les travaux de Suzuki *et al.* [75] paru en 1997 dans lesquels des couches minces de 50 à 300 nm de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ déposées sur du $\text{SrTiO}_3(001)$ et $\text{SrTiO}_3(110)$ révèlent une quadruple symétrie sur les couches orientés (001) et une double symétrie sur celles orientées (110) . Dans ces travaux, ils n'étudient que la variation de l'aimantation en fonction d'un angle ϕ correspondant à l'angle entre le champ magnétique appliqué et la direction $[001]$ du STO. Pour la couche sur $\text{STO}(001)$, l'axe de facile aimantation est selon la direction $[100]$ et de difficile aimantation selon la direction $[110]$. Dans notre cas, pour comparaison, on obtient clairement pour une couche mince de 58 nm de LSMO sur $\text{STO}(001)$ une quadruple symétrie (comme Suzuki) mais avec un axe de facile aimantation selon la direction $[110]$ et non pas selon la direction $[100]$. Cette différence peut être due à l'épaisseur de la couche de LSMO, mais surtout aux conditions de dépôt (non décrites dans les travaux de Suzuki).

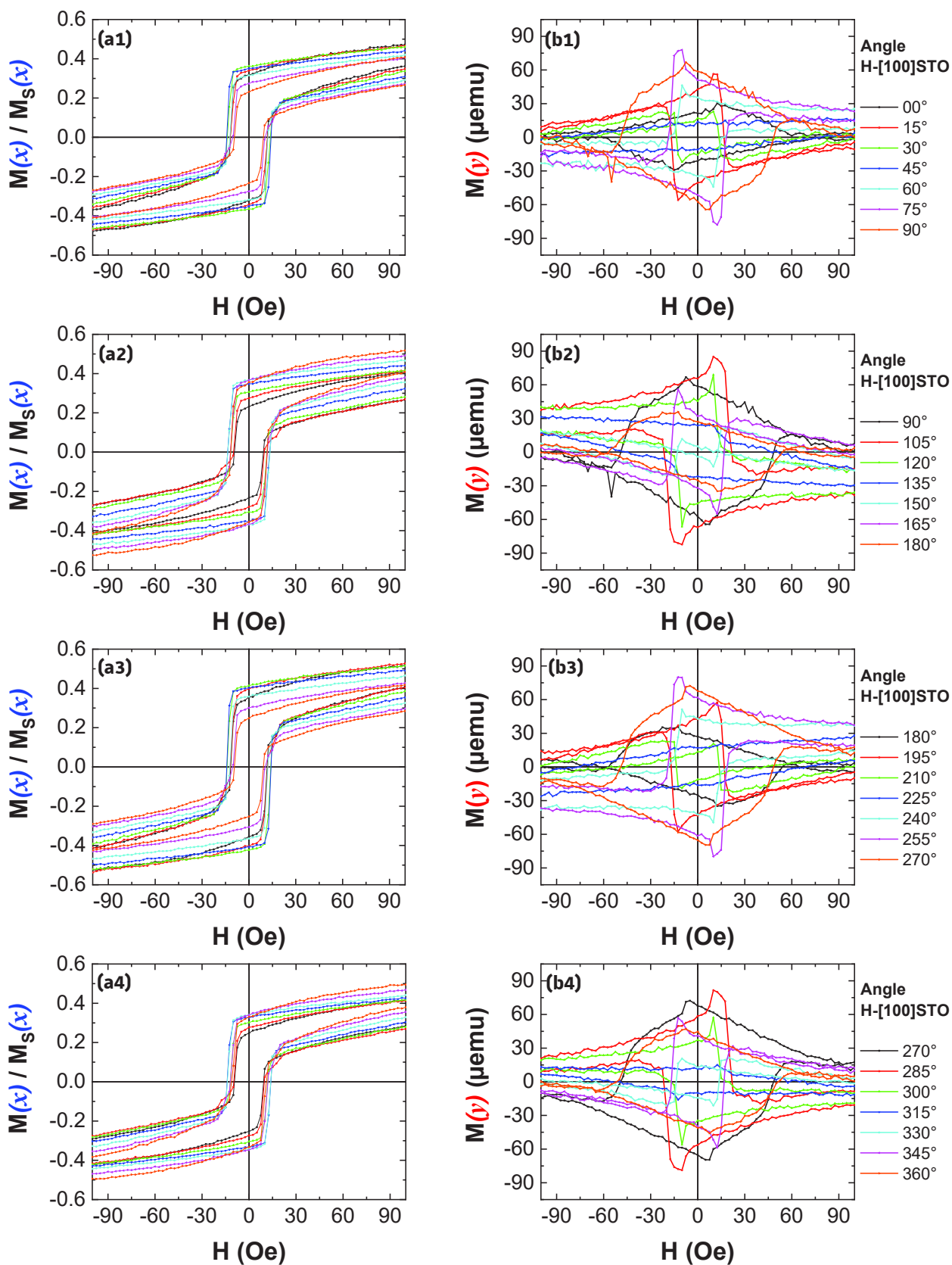


Figure III-27 : Évolution des cycles d'hystérésis d'une couche mince de LSMO sur STO(001) pour $M(x)$ (a) et $M(y)$ (b) en fonction de l'angle entre le champ appliqué $H(x)$ et la direction $[100]$ du STO à température ambiante dans la première configuration de mesure.

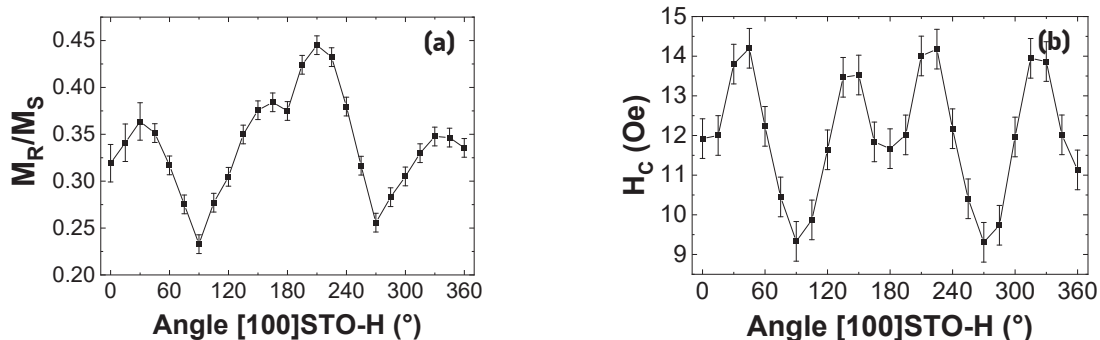


Figure III-28 : Variation du rapport M_R/M_S (a) et du champ coercitif H_c (b) en fonction de l'angle entre $H(x)$ et $[100]STO$ dans la première configuration de mesure.

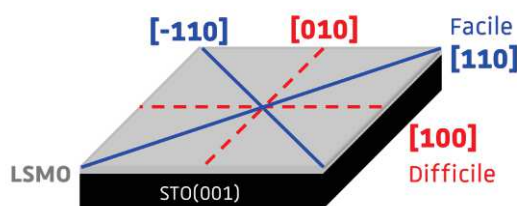


Figure III-29 : Représentation des axes de faciles et difficiles aimantations sur une couche mince de LSMO déposée sur $STO(001)$.

L'étude de l'anisotropie magnétique du LSMO dans la deuxième configuration de mesure dont le principe et les mesures sont respectivement reportées en Figure III-26 (b) et en Figure III-30 permet d'affirmer que l'axe de facile aimantation est dans le plan de la couche mince. Pour un angle de 0° correspondant à l'alignement de l'échantillon selon la direction $[100]STO$ avec le champ appliqué $H(x)$, l'aimantation $M(x)$ est maximale, le rapport M_S/M_R est maximal et proche de 1 et le moment magnétique $M(y)$ mesuré est quasi nul. À l'inverse en augmentant l'angle et en se rapprochant de 90° , correspond à un alignement de l'échantillon selon la direction $[001]STO$, le moment magnétique $M(x)$ diminue, le rapport M_R/M_S chute tandis que le moment magnétique $M(y)$ est élevé ce qui confirme que l'axe de facile aimantation est dans le plan de la couche mince.

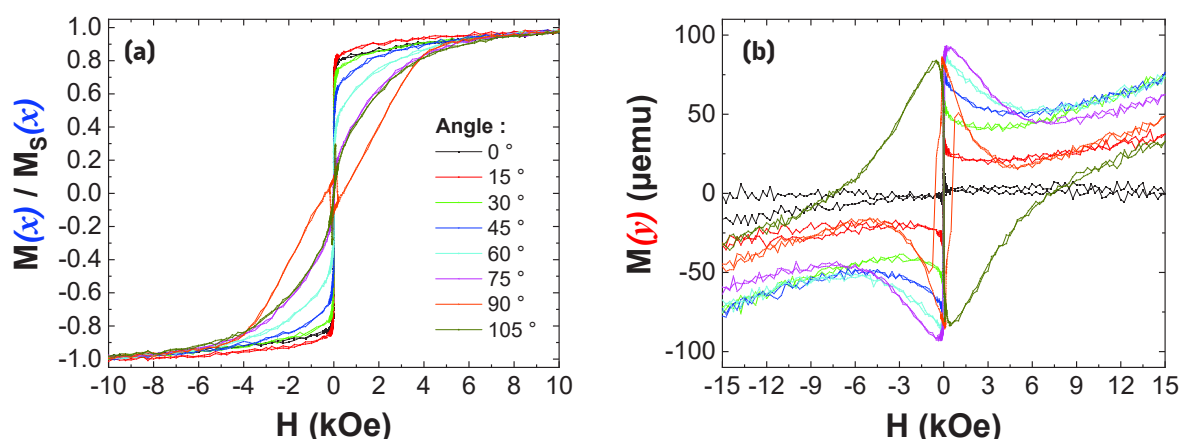


Figure III-30 : Évolution des cycles d'hystérésis d'une couche mince de LSMO sur $STO(001)$ pour $M(x)$ (a) et $M(y)$ (b) en fonction de l'angle entre $H(x)$ et $[100]STO$ à température ambiante dans la deuxième configuration de mesure.

III.4.4.3. Étude de la résonance ferromagnétique du LSMO en couche mince

L'étude de la résonance ferromagnétique du LSMO déposé sur du STO(001) a été réalisée sur une couche mince de 9,6 nm. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Matthieu Baillleul et José Solano du DMONS de l'IPCMS. Cette couche est caractérisée par une T_c de ~ 320 K, un champ coercitif de 35 Oe à une température de 300 K et de 65 Oe à une température de 3 K, avec des aimantations à saturation de 90 et 320 emu/cm³ respectivement. Le champ magnétique (H) est appliqué dans le plan et hors du plan de la couche mince pour des fréquences allant de 15 à 50 GHz avec des pas de 5 GHz.

Des exemples de spectres sont donnés en Figure III-31, avec H dans le plan (a) et hors du plan (b) à une température de 299 K et avec H dans le plan (c) et hors du plan (d) à une température de 6 K, le tout pour une fréquence fixée à 35 GHz. Les spectres présentés sont représentatifs de ceux obtenus aux autres fréquences. On observe sur ces spectres la présence de deux pics de résonance, un premier majoritaire (noté H_1 en Figure III-32) suivi d'un deuxième minoritaire (noté H_2), et uniquement à 299 K. Un seul pic de résonance est observé à 6 K. Le premier est attribué aux moments magnétiques du LSMO (phase principale) par contre le second correspond soit à un artéfact magnétique présent dans la couche mince (à la surface, dans la couche, à l'interface substrat/couche mince) soit à des pollutions dans le substrat. À l'heure actuelle il est difficile d'identifier précisément son origine. Un affinement est réalisé sur les spectres expérimentaux par le biais de l'équation donnée en II.2.3.3 qui permet de remonter aux paramètres H_{res} et ΔH . Il est ensuite possible de tracer H_{res} en fonction de la fréquence et d'extraire les paramètres suivant par une régression linéaire : γ , H_x , H_y et H_z . Les résultats obtenus sont résumés en Figure III-32.

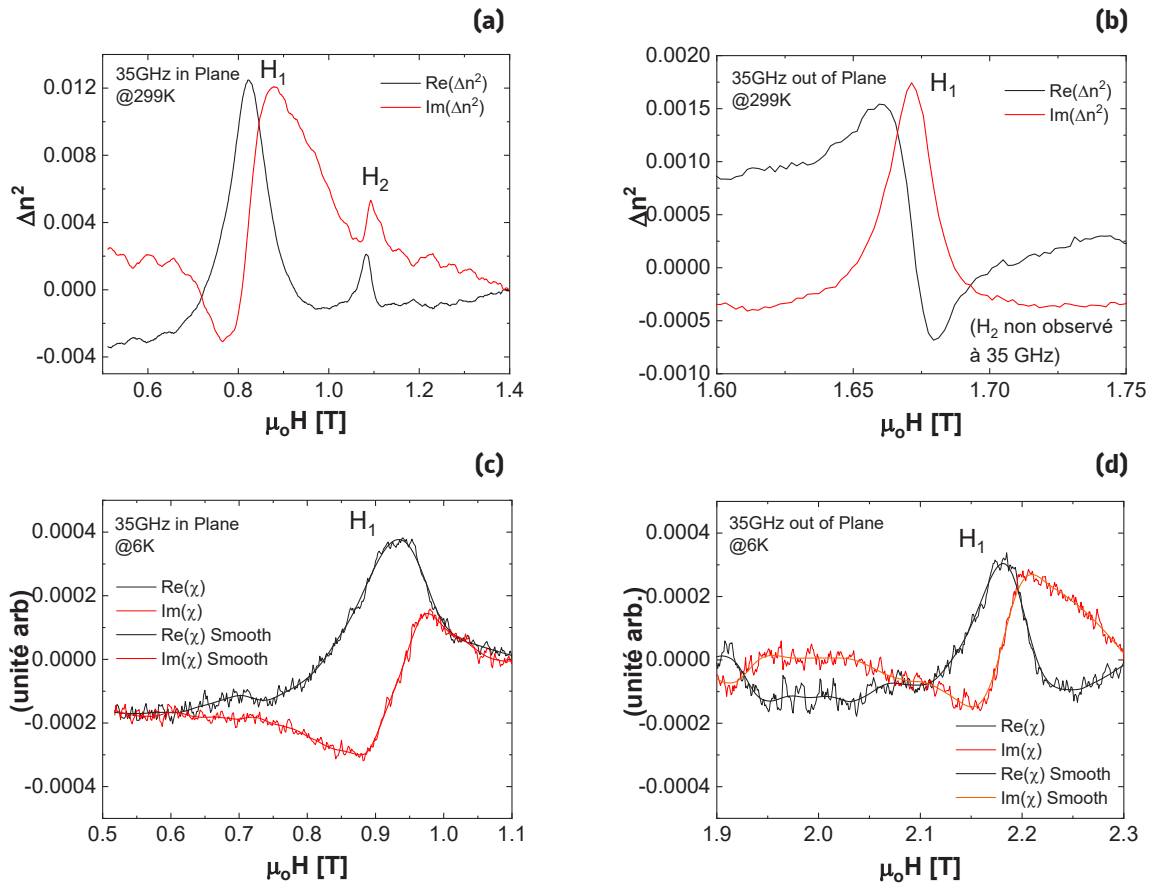


Figure III-31 : Mesures de résonance ferromagnétiques à 299 K avec le champ magnétique appliqué dans le plan (a) et hors du plan (b) de la couche mince et à 6 K pour un champ magnétique appliqué dans le plan (c) et hors du plan (d).

Les mesures présentées sont réalisées à une fréquence de 35 GHz.

La variation de la fréquence en fonction du H_{res} obtenu est linéaire et permet de remonter aux valeurs de champ effectif H_x , H_y et H_z pour évaluer l'anisotropie des couches minces de LSMO. Ainsi pour un champ magnétique dans le plan à 299 K, un champ effectif de 1,1(2) T est obtenu (H_y) correspondant à une aimantation effective de $\sim 875 \text{ emu/cm}^3$ ⁽²⁾, hors l'aimantation à saturation mesurée pour cet échantillon (avec le magnétomètre à SQUID) est de $\sim 320 \text{ emu/cm}^3$ à 300 K. Cette différence significative met en évidence un champ d'anisotropie important de type plan facile. Ceci est confirmé par une valeur de champ effectif (H_z) de 0,84(5) T correspondant à une aimantation à saturation de 668 emu/cm^3 plus faible. La deuxième composante, non identifiée (H_2), est caractérisée par un champ effectif de 0,3(2) T (soit $\sim 240 \text{ emu/cm}^3$) dans le plan et de 0,366(7) T (soit $\sim 294 \text{ emu/cm}^3$) hors du plan. À 6 K, le champ effectif est de 0,6(6) T équivalent à une aimantation effective de $\sim 477 \text{ emu/cm}^3$ dans le plan et 0,920(4) T équivalent à $\sim 732 \text{ emu/cm}^3$ hors du plan. Le même constat est observé correspondant à une anisotropie magnétique de type plan facile très significative. Quelle que soit la direction du champ appliqué et la température de mesure, le facteur gyromagnétique γ est de l'ordre de 28 GHz/T, une valeur caractéristique des oxydes ferromagnétiques et déjà observée dans le LSMO. [177]

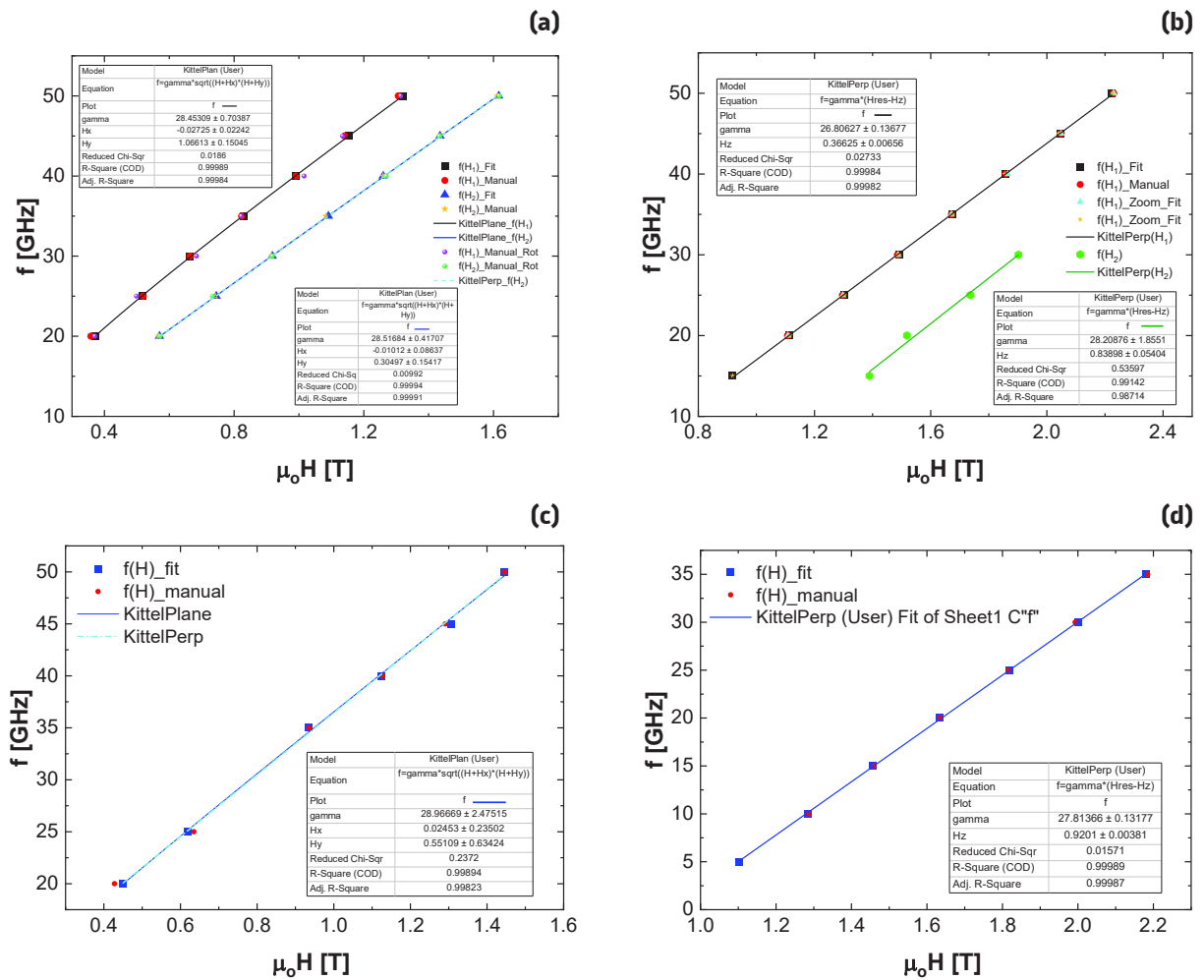


Figure III-32 : Variation de la fréquence en fonction du champ de résonance mesuré $\mu_0 H$ à 299 K dans le plan (a) et hors du plan (b), et à 6 K dans le plan (c) et hors du plan (d) sur une couche de LSMO de 9,6 nm déposée sur STO(001).

Il est théoriquement possible de remonter à une valeur de l'amortissement magnétique du matériau ferromagnétique en traçant $\mu_0 \Delta H$ en fonction de la fréquence. Une évolution linéaire devrait être observée, hors ce n'est pas le cas dans notre échantillon (Figure III-33). Dans ces conditions, il n'est pas possible de remonter à une valeur précise. Au vu des résultats, il semble que l'anisotropie magnétique dans le LSMO

⁽²⁾ 1 T = $10^4 / 4\pi \text{ emu/cm}^3$

soit inhomogène (interactions différentes entre les cristallites). Une petite mosaïcité de la couche peut avoir des répercussions importantes au niveau de résonance ferromagnétique du LSMO. L'exploitation des mesures hors du plan est délicate, les spectres obtenus, dont deux exemples sont donnés en Figure III-31 (c, d), présentent beaucoup de bruit, ce qui augmente les incertitudes sur les valeurs extraites des affinements.

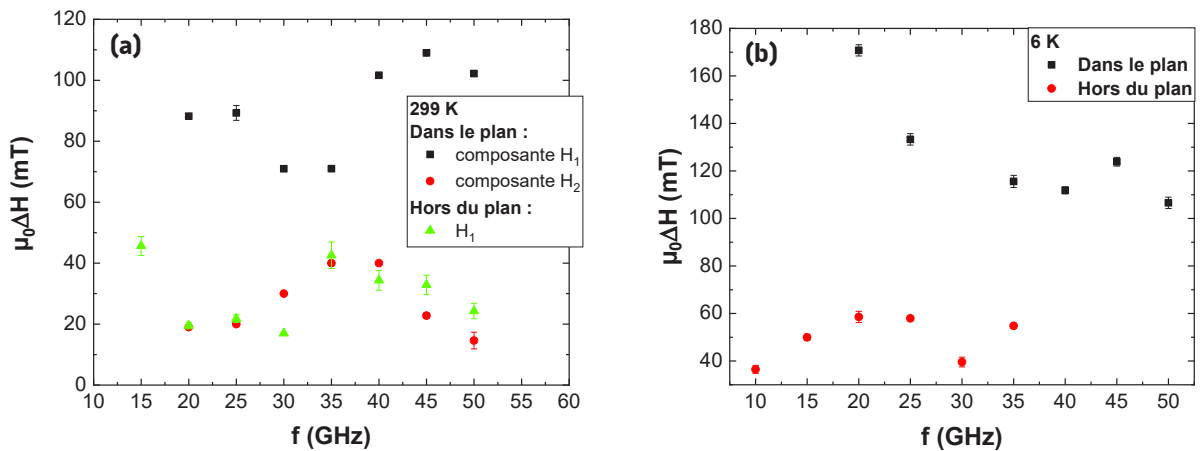


Figure III-33 : Évolution de $\mu_0 \Delta H$ en fonction de la fréquence pour une couche mince de 9,6 nm de LSMO déposée sur STO(001).

III.4.5. Influence sur les propriétés électriques

Le LSMO sera utilisé comme électrode ferromagnétique dans des jonctions tunnel et son caractère demi-métallique a déjà été démontré. [74] Bien que la structure et les propriétés magnétiques soient cohérentes avec ce qui est rapporté dans la littérature, une simple mesure d'effet Hall pourrait donner une indication sur les propriétés de conduction des couches minces. La même série d'échantillon déjà analysée pour les propriétés magnétiques a été mesurée à température ambiante.

Les valeurs obtenues de la concentration de porteurs, de la résistivité et de la mobilité pour les différents échantillons sont regroupées dans le Tableau III-2. Le LSMO est caractérisé par une bonne concentration de porteurs pour un oxyde de l'ordre de $-1,38$ à $-6,57 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (valeur négative car matériaux de type n), une résistivité comprise entre $1,65$ et $4,64 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ avec une mobilité assez faible comprise entre $0,61$ et $1,04 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($2,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas d'un refroidissement sous plus forte pression). À titre comparatif, des couches minces de 300 nm épitaxié de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor), un excellent conducteur transparent utilisé pour le photovoltaïque, est caractérisé par une concentration de porteurs de $4,01 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, une résistivité de $7,94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et par une mobilité importante de $19,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. [178]

Tableau III-2 : Mesures électriques par effet Hall sur une série de 5 échantillons de couches minces de LSMO en fonction de la pression en oxygène et de la température de dépôt.

Pression de dépôt (mbar d'O ₂)	Température de dépôt (°C)	Concentration de porteurs (10 ²¹ cm ⁻³)	Résistivité (10 ⁻³ Ω·cm)	Mobilité (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)
0,1	700	- 1,379	4,638	1,035
0,1	500	- 27,72	3,597	0,164
0,1 (refroidissement sous 0,3 mbar)	700	- 1,682	1,732	2,232
0,3	700	- 6,569	1,653	0,611
0,5	700	- 3,667	2,863	0,701

Conclusions

Ce chapitre résume le processus d'optimisation de la croissance des couches minces de LSMO dont les étapes clés sont : l'élaboration de la cible, la préparation des substrats et l'étude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physiques.

La cible a été synthétisée par voie céramique. La structure de type rhomboédrique a été confirmée par diffraction des rayons X. La composition a été confirmée par analyse dispersive en énergie couplée à un microscope électronique à balayage, qui a pu mettre en évidence les microstructures des grains frittés de la cible.

La nécessité d'une préparation des surfaces des substrats a été présentée. Différentes recettes ont été proposées et parmi les différents choix, le protocole se basant sur l'attaque acide au BHF s'est avérée la plus efficace et reproductible. Ce protocole permet d'obtenir des surfaces à terminaison unique en TiO_2 confirmée par KPFM et une croissance épitaxiale de grande qualité en 2D contrôlable à l'aide d'un système RHEED.

Suite à la préparation des substrats, les premiers dépôts ont été réalisés pour optimiser les conditions de dépôt du LSMO. Différents paramètres ont été étudiés : la pression (entre 0,1 et 0,5 mbar d' O_2), la fluence (focalisé et défocalisé) et la température (500 et 700 °C). L'influence des différents paramètres sur les propriétés structurales, morphologiques, magnétiques et électriques a été étudiée. Quel que soient les conditions de dépôt, le LSMO est épitaxié sur le $\text{STO}(001)$. Les cartographies du réseau réciproque ont permis de remonter aux paramètres de maille dans et hors du plan. Dans le plan, le LSMO est complètement contraint au substrat avec des paramètres de maille égaux. Hors du plan, le paramètre de maille est inférieur à celui du LSMO massif, cette différence est due à l'étirement de la structure contrainte dans le plan et à une conservation du volume du LSMO. La densité de la couche mince est proche de celle du LSMO en massif. La rugosité est de l'ordre de celle du substrat et a tendance à augmenter en augmentant la pression pendant dépôt. L'AFM a permis de mettre en évidence que les marches atomiques du substrat étaient conservées après dépôt confirmant une croissance en 2D couche par couche. Des images RHEED permettent de connaître en temps réel l'état de surface de l'échantillon avec une croissance couche par couche en 2D à 0,1 mbar et en 3D caractérisée par des surfaces rugueuses à 0,5 mbar.

Les mesures magnétiques ont permis de mettre en évidence que les aimantations à saturations les plus élevées et les champs coercitifs les plus faibles étaient obtenues pour l'échantillon réalisé à 700°C sous une pression de 0,1 mbar d' O_2 et défocalisé. Ces conditions permettent un suivi RHEED et un contrôle des épaisseurs et de la croissance. Une étude de l'anisotropie magnétique a permis de mettre en évidence que l'axe de facile aimantation du LSMO est selon la direction $[110]$ et non selon la direction $[100]$ pour un système $[100]\text{STO}(001)||[100]\text{LSMO}(001)$.

Les propriétés électriques mesurées par effet Hall montrent que pour toutes les conditions de dépôt testées, la concentration de porteurs est de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} , avec une mobilité autour de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une résistivité de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Cette bonne conduction est en accord avec le caractère demi-métallique attendu pour cet oxyde.

En somme, les meilleures conditions pour l'élaboration de couches minces de LSMO sur un substrat de $\text{STO}(001)$ sont les suivantes : pression partielle de 0,1 mbar en oxygène, fluence de 0,8 J/cm^2 et température de dépôt de 700°C.

Toutes ces propriétés attestent de la bonne qualité de nos couches et laissent entendre le potentiel de ces couches pour la fabrication de dispositifs en électronique de spin.

IV. Étude des jonctions tout oxyde LSMO|STO|LSMO sur STO(001)

Après avoir optimisé la croissance et les propriétés de couches uniques de LSMO sur STO(001), des systèmes de type jonctions tunnels seront élaborés. Pour obtenir des jonctions tunnels opérationnelles présentant un taux de MR élevé, certaines étapes sont fondamentales. La croissance des films minces doit être suivie par RHEED afin de contrôler les épaisseurs mais également la qualité des interfaces entre les couches de différents matériaux. Une série de caractérisations sera ensuite réalisée au niveau de la morphologie, la cristallisation et le magnétisme des hétérostructures. Après ces études, le système est lithographié et des mesures de transport dépendantes de spin sont réalisées.

IV.1. Quel type de système ?

IV.1.1. Une jonction tout oxyde : les enjeux et possibilités

La partie centrale du système, électrode ferromagnétique/barrière/électrode ferromagnétique est constituée uniquement de matériaux oxydes. L'intérêt d'élaborer une jonction tout oxyde réside avant tout dans la stabilité des oxydes par rapport aux métaux tels que le fer ou le cobalt qui s'oxydent facilement. Un des problèmes des systèmes métal/oxyde comme le Fe|MgO|Fe est lié au risque de voir apparaître à l'interface entre ces deux couches un oxyde ferromagnétique qui peut modifier la polarisation aux interfaces.

Les jonctions se composent d'une première électrode ferromagnétique de LSMO (électrode inférieure, notée LSMO#1), d'épaisseur de 30 nm. La deuxième électrode ferromagnétique est également en LSMO (électrode supérieure, notée LSMO#2), mais d'épaisseur fixée à 15 nm. Son épaisseur est réduite pour obtenir des champs coercitifs différents entre les deux électrodes de LSMO. En effet dans le cas des couches minces de matériaux identiques, le champ coercitif va varier en fonction de l'épaisseur de la couche mince déposée. [88] Les deux électrodes sont séparées par une barrière de 3 nm de SrTiO₃. Des barrières avec des épaisseurs supérieures à 3,5 nm deviennent beaucoup trop résistives et favorisent la diffusion de spin traversant la barrière par effet tunnel.

Afin d'augmenter la fenêtre de champ correspondant à un état antiparallèle des aimantations, le coercitif de la couche ferromagnétique supérieure sera augmentée en lui ajoutant une couche de CoFe₂ magnétiquement plus dure que le LSMO. Une couche de 5 nm de titane est ajoutée pour terminer la jonction. C'est une couche de protection qui permet de protéger la couche mince de CoFe₂ contre l'oxydation, le titane constituant un piège à oxygène.

IV.1.2. Stratégie envisagée pour tendre vers un système optimal

L'optimisation du LSMO en couche mince a permis de mettre en évidence par le biais d'un suivi RHEED *in-situ* qu'il était possible de suivre la croissance des couches minces et que cette croissance se faisait couche par couche. Une oscillation complète correspond à 1 maille et non 1 plan atomique. Il est donc impossible dans cette configuration de pouvoir choisir le type de terminaison de la couche mince déposée. Pour contrôler cette terminaison, il faut choisir la terminaison du substrat qui sera déterminante sur celle de la couche mince. Pour rappel, une maille de STO est structurée selon la direction [001] par une succession de plans atomiques de SrO, TiO₂, SrO, TiO₂... comme l'illustre de manière schématique la Figure IV-1 (a). Dans le cas du LSMO, la structure est composée d'une alternance de plans (La_{2/3}Sr_{1/3})O, MnO₂, (La_{2/3}Sr_{1/3})O, MnO₂, ... comme l'illustre la Figure IV-1 (b).

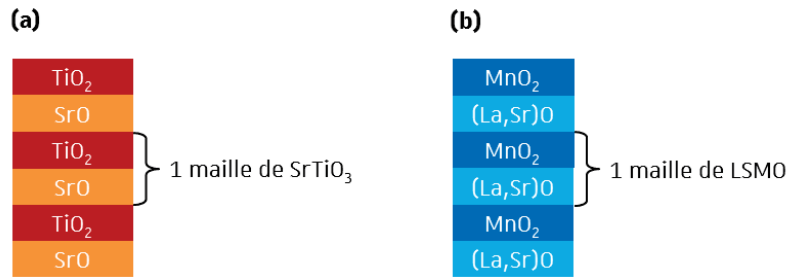


Figure IV-1 : Représentation des empilements atomiques dans la structure du $\text{SrTiO}_3(001)$ (a) et du $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(001)$ (b).

En partant de ces informations et de l'hypothèse selon laquelle le type de terminaison entre l'électrode inférieure/barrière et barrière/électrode supérieure jouerait un rôle prédominant dans les propriétés de transport des jonctions, il est possible de proposer quatre configurations pour les interfaces de ces jonctions, toutes représentées en Figure IV-2. Elles sont numérotées de J-1 à J-4 et présentent les structures suivantes :

J-1 : $\text{STO}(001)\text{-TiO}_2 \parallel \text{LSMO}(30\text{ nm}) \mid \text{STO}(3\text{ nm}) \mid \text{LSMO}(15\text{ nm}) \mid \text{CoFe}_2(10\text{ nm}) \mid \text{Ti}(5\text{ nm})$

J-2 : $\text{STO}(001)\text{-TiO}_2 \parallel \text{LSMO}(30\text{ nm}) \mid \text{STO}(3\text{ nm}) \mid \text{CoFe}_2(10\text{ nm}) \mid \text{Ti}(5\text{ nm})$

J-3 : $\text{STO}(001)\text{-SrO} \parallel \text{LSMO}(30\text{ nm}) \mid \text{STO}(3\text{ nm}) \mid \text{TiO}_2(1\text{ maille}) \mid \text{LSMO}(15\text{ nm}) \mid \text{CoFe}_2(10\text{ nm}) \mid \text{Ti}(5\text{ nm})$

J-4 : $\text{STO}(001)\text{-TiO}_2 \parallel \text{SrO}(1\text{ maille}) \mid \text{LSMO}(30\text{ nm}) \mid \text{STO}(3\text{ nm}) \mid \text{LSMO}(15\text{ nm}) \mid \text{CoFe}_2(10\text{ nm}) \mid \text{Ti}(5\text{ nm})$

Le détail des plans atomiques aux interfaces ne sont pas détaillés dans cette liste. Pour une meilleure compression des interfaces mises en jeu dans ces différentes jonctions, la Figure IV-2 les illustre parfaitement.

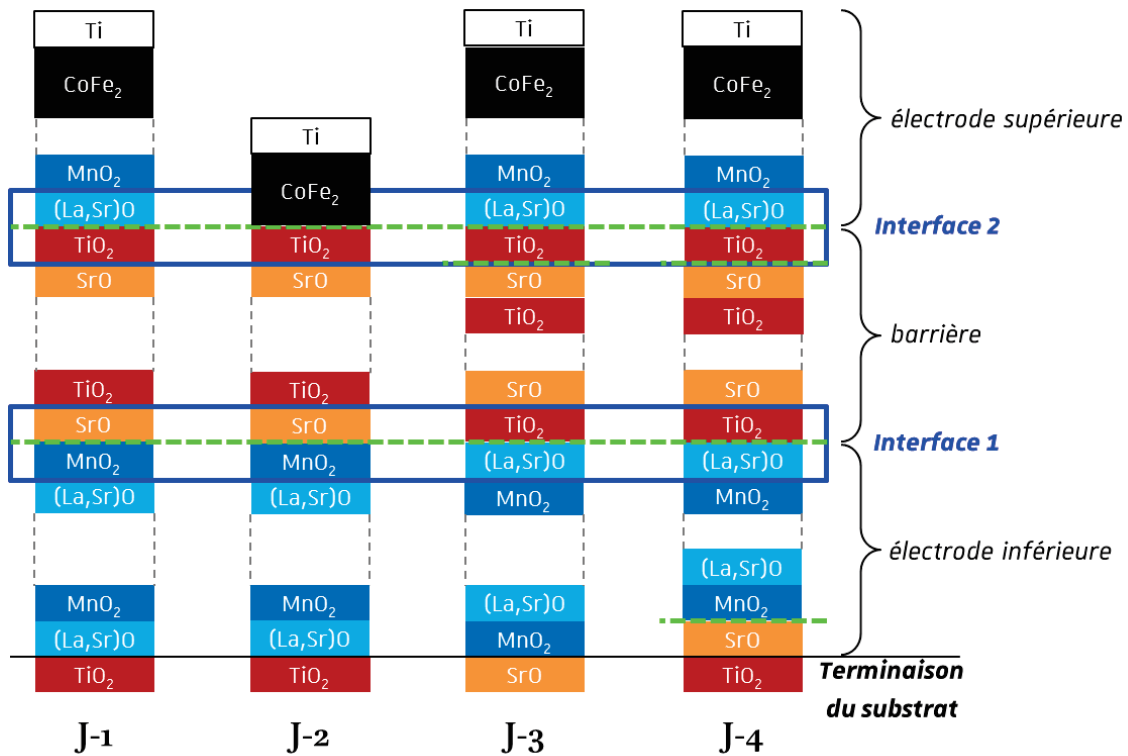


Figure IV-2 : Représentation des différentes jonctions proposées. Les encadrés bleus correspondent aux interfaces électrodes/barrière obtenues notées « Interface 1 » et « Interface 2 ». La ligne en pointillé vert correspond aux interfaces obtenues entre chaque matériau déposé séparément.

La jonction J-1 est une jonction avec des interfaces entre les électrodes et la barrière mixtes, une de type $\text{MnO}_2|\text{SrO}$ et l'autre de type $\text{TiO}_2|(\text{La,Sr})\text{O}$.

Les jonctions J-3 et J-4 sont des jonctions avec des interfaces entre les électrodes et la barrière identiques, de type $(\text{La,Sr})\text{O}|\text{TiO}_2$, seule la manière d'obtenir ces interfaces étant différente.

- Dans la jonction J-3, en partant d'un substrat à terminaison en SrO on a déposé une monocouche de TiO_2 entre le STO et l'électrode de LSMO supérieure.
- Dans la jonction J-4, en partant d'un substrat à terminaison en TiO_2 on a déposé une monocouche de SrO entre le substrat et l'électrode inférieure de LSMO et une monocouche de TiO_2 entre le STO et l'électrode de LSMO supérieure.

Les jonctions J-1, J-3 et J-4 sont des jonctions tout oxyde. Seule la jonction J-2 est composée d'un empilement de type oxyde/oxyde/métal. L'idée de cette jonction est de la comparer avec la jonction J-1 est d'étudier l'influence de la couche de LSMO (le LSMO#2) entre le STO et le CoFe_2 sur les propriétés magnétiques et de transport.

Les différentes jonctions proposées permettent ainsi d'étudier l'influence des différents types de terminaison (et donc de polarisations) à l'interface entre la barrière et les électrodes ferromagnétiques. Comme présenté en I.5.2.4, les terminaisons aux interfaces peuvent modifier le signe et la valeur de la TMR. Des changements sont attendus ainsi sur la variation de la TMR avec la tension appliquée sur la jonction.

IV.2. Croissance des couches minces

IV.2.1. Conditions d'élaboration

La croissance des hétérostructures visant la fabrication des jonctions a été réalisée sur des substrats monocristallins de $\text{STO}(001)$ de 1 cm^2 ($0,5 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$). Avant de procéder au dépôt, tous les substrats utilisés ont été traités de manière appropriée afin d'obtenir des surfaces atomiquement lisses avec formation de marches de TiO_2 .

La cible de LSMO utilisée est celle synthétisée, caractérisée et rapportée dans le chapitre III. Les cibles de SrTiO_3 et de TiO_2 sont des substrats monocristallins commerciaux orientés (001). L'utilisation de substrat monocristallin permet de s'affranchir d'une préparation de cible par voie céramique. La cible de SrO utilisée pour la jonction J-4 a été obtenue selon le même procédé que la cible de LSMO (*i.e.* voie céramique), par un simple traitement thermique à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ du carbonate de strontium (SrCO_3). L'oxyde de strontium n'est pas stable et s'hydrate rapidement avec l'humidité de l'air en $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Il est donc nécessaire de le stocker sous vide.

La fluence du laser lors du dépôt varie en fonction du matériau déposé : $0,8 \text{ J/cm}^2$ pour les oxydes (LSMO, STO, TiO_2 et SrO), $2,7 \text{ J/cm}^2$ pour le CoFe_2 et $2,2 \text{ J/cm}^2$ pour le Ti. La fréquence de répétition a été fixée à 5 Hz pour les oxydes et à 10 Hz pour les métaux. Les dépôts ont été effectués à différentes valeurs de température du substrat et à différentes valeurs de pression partielle d'oxygène en fonction du matériau déposé. Une pression de $0,1 \text{ mbar}$ en oxygène a été appliquée pour le dépôt des oxydes en accord avec les conditions précédemment optimisées du LSMO. Les autres oxydes sont déposés sous la même pression de $0,1 \text{ mbar}$ en O_2 . Les métaux ont été déposés sous vide. La pression se stabilise à 2.10^{-7} mbar pendant le dépôt du CoFe_2 et à 5.10^{-8} mbar pendant le dépôt du Ti. La première couche mince de LSMO déposée (notée LSMO#1 pour l'électrode inférieure) a été déposée à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. La couche mince de STO et la deuxième couche de LSMO (notée LSMO#2 pour l'électrode supérieure) ont été déposées à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. La monocouche de SrO

pour la jonction J-4 est déposée à 700 °C tandis que celle de TiO₂ pour les jonctions J-3 et J-4 est déposée à 500 °C. La température de dépôt a volontairement été diminuée pour éviter tout risque d'interdiffusion des oxydes supérieurs (STO et LSMO#2) avec les couches d'oxydes inférieures déjà déposées (LSMO#1 et STO). Les couches minces de métaux ont été déposées après refroidissement à 30 °C. Tous les films ont été chauffés avec une rampe de 10 °C/min puis ramenés à température ambiante avec une rampe de diminution de la consigne de départ de 15 °C/min.

IV.2.2. Suivi des dépôts et contrôle des interfaces

Le RHEED est un outil nécessaire et maintenant indispensable pour suivre l'évolution de la croissance des couches minces en temps réel. Pour la croissance des hétérostructures, il permet de contrôler avec précision les épaisseurs déposées des oxydes mais, encore plus important, contrôler les interfaces entre chaque matériau déposé.

Pendant la croissance, les mesures RHEED *in-situ* ont été utilisées pour surveiller la croissance et aussi pour révéler le mode de croissance bidimensionnel (2D) couche par couche pour le LSMO et le STO. Le cliché de diffraction RHEED en 2D du substrat de STO avant et après dépôt des couches LSMO#1|STO|LSMO#2 enregistré à 500 °C est illustré en Figure IV-3 dans le cas de la croissance de la jonction J-1. Sur les différents clichés trois taches de diffraction sont visibles. Le premier cliché [Figure IV-3 (a)] est typique de la surface d'un substrat de STO(001) monocristallin. La faible rugosité et la qualité cristalline du substrat sont confirmées par l'observation de lignes de Kikuchi et de la forte intensité de la tache spéculaire. Il est à noter que l'intensité de la tache spéculaire diminue en augmentant la pression dans la chambre de dépôt comme le montre le cliché de diffraction enregistré sur la même surface de STO mais sous une pression de 0,1 mbar en O₂ [Figure IV-3 (b)] en comparaison avec la cliché pris sous vide à une pression de 10⁻⁷ mbar [Figure IV-3 (a)]. Les clichés de diffraction RHEED obtenus par la suite, après dépôt des couches, indiquent une croissance épitaxiale. Les oscillations RHEED dépendent fortement de la pression de croissance, de la température et de la fréquence du laser. Le RHEED a aussi permis de contrôler le dépôt d'une monocouche de TiO₂ pour les jonctions J-3 et J-4 et de SrO pour la jonction J-4. Les clichés RHEED correspondant à ces dépôts ne sont pas présentés, car pour de si faibles épaisseurs, aucune différence notable sur le cliché de diffraction n'est observable à l'œil nu, seule la variation de l'intensité de la tache spéculaire assistée par un traitement informatique de l'image (logiciel kSA400) permet le contrôle des épaisseurs des dépôts.



Figure IV-3 : Clichés de diffraction RHEED enregistrés le long de l'azimut [110] du substrat STO(001) terminé en TiO₂ obtenu à 700 °C et 5.10⁻⁷ mbar (a), avec une pression partielle en oxygène de 0,1 mbar (b) et après la croissance de l'empilement complet LSMO#1|STO|LSMO#2 enregistré à 500 °C sous la même pression de 0,1 mbar (c).

Grâce au suivi de la variation de l'intensité RHEED de la tache spéculaire présentée en Figure IV-4, la dynamique de croissance des couches minces LSMO#1|STO|LSMO#2 a été étudiée et contrôlée. Des oscillations nettes de la tache spéculaire ont été observées lors de la croissance des films LSMO et STO (mais aussi de TiO₂ et SrO, non présentés sur la figure) permettant un contrôle précis de l'épaisseur de chaque couche mince. Les fortes oscillations de l'intensité indiquent un mode de croissance couche par couche en 2D. Avec ces paramètres de dépôt (énoncés précédemment en IV.2.1), la Figure IV-4 permet de calculer un taux de croissance moyen de 4,8(1) Å/min pour les couches de LSMO et la barrière de STO.

À partir du paramètre de maille du LSMO et du principe qu'une oscillation correspond à la croissance d'une maille, pour obtenir une couche de LSMO#1 de 30 nm il faut comptabiliser 79 oscillations, pour une obtenir 3 nm de STO il en faut 8 et pour obtenir 15 nm de LSMO#2 il faut 39 oscillations correspondant à des épaisseurs théoriques de 30,73 nm, 3,12 nm et 15,17 nm respectivement (ces valeurs ne prennent pas en compte des changements de paramètre de maille liés aux contraintes du substrat). Le nombre d'oscillations des différentes couches a été gardé identique pour les différents échantillons étudiés (J-1 à J-4).

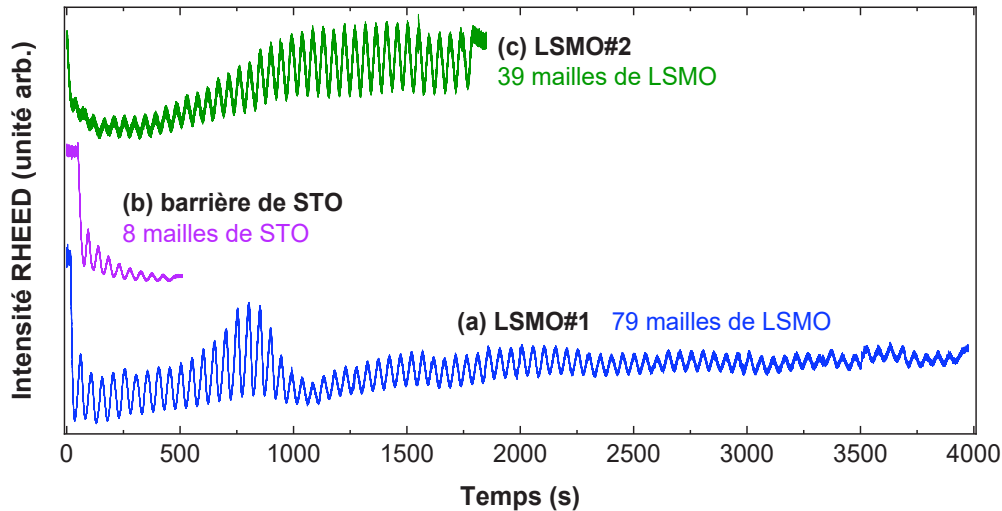


Figure IV-4 : Évolution de l'amplitude de l'intensité de la tache spéculaire (oscillations RHEED) pendant la croissance épitaxiale de l'empilement LSMO (a)|STO (b)|LSMO (c) sur STO(001).

IV.3. Étude de la morphologie des surfaces

La morphologie de surface des multicouches déposées par PLD sur du STO monocristallin orienté (001) à terminaison unique en TiO_2 a été étudiée par AFM. La terminaison en TiO_2 est obtenue par traitement acide avec une solution de BHF suivi d'un recuit comme décrit dans le chapitre précédent. Une image topographique AFM typique d'un substrat tel que reçu est rappelé en Figure IV-5 (a). Cette image montre une surface avec un mélange de terminaisons en SrO et en TiO_2 et une morphologie des terrasses présentant de nombreux défauts (atomes additionnels, lacunes, décrochements, marches discontinues...). Une étude de l'évolution de l'état de la surface d'un STO traité terminé en TiO_2 , avant et après dépôt de multicouches correspondantes à la jonction J-1, est présentée en Figure IV-5 (b, c). Les marches observées sur le substrat traité sont toujours présentes après le dépôt de cinq couches de matériaux différents représentant plus de 60 nm d'épaisseur de divers oxydes et métaux. Visuellement, on peut observer une augmentation de la rugosité sur une marche.

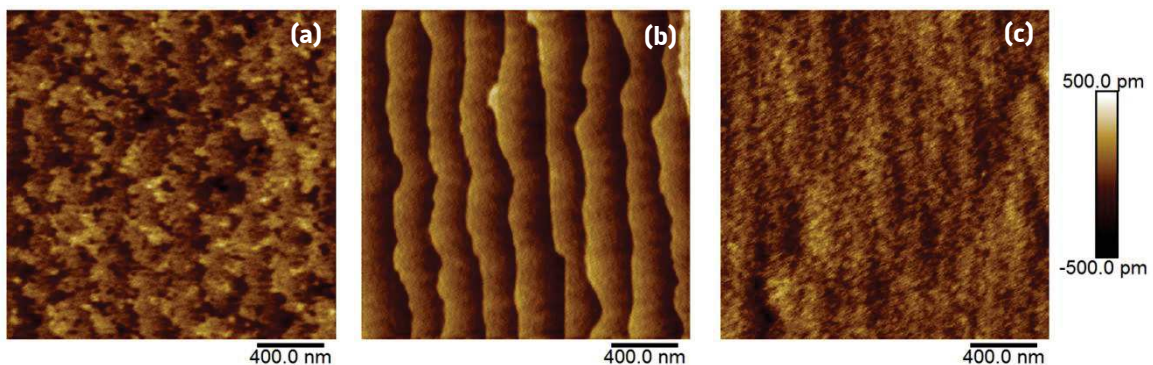


Figure IV-5: Images AFM topographiques ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) d'un substrat commercial tel que reçu (a), d'un substrat traité au BHF avec une surface terminée en TiO_2 avant (b) et après dépôt de l'empilement LSMO/STO/LSMO/CoFe₂Ti (c).

Il est difficile de donner, comme il se fait couramment pour des mesures AFM, une valeur de rugosité dite rms (*Root Mean Square roughness*). La présence de marche fausse par défaut cette valeur qui permet d'obtenir une valeur moyenne quadratique des ordonnées du profil de rugosité qui ne tiennent pas compte de ces marches. Déterminer une rms sur une marche est difficile compte tenu de la largeur d'une marche (entre 100 et 200 nm) et de l'erreur sur la mesure par rapport à la zone étudiée (rapport signal/bruit) qui serait trop importante. Elle permet cependant d'estimer l'évolution de la rugosité du système. Avant traitement du substrat la rms est estimée à 0,10(1) nm [Figure IV-5 (a)], après traitement elle est de 0,11(1) nm sur une même zone de 4 μm^2 et de 0,03(1) nm sur une marche [Figure IV-5 (b)]. Une rms de 0,09(1) nm (toujours sur 4 μm^2) est obtenue sur l'échantillon avec l'empilement complet LSMO|STO|LSMO|CoFe₂Ti [Figure IV-5 (c)] dont une rms moyenne de 0,07(1) nm sur une marche a pu être déterminée. Sur des grandes zones les variations des valeurs de rms ne sont significatives. Seules les valeurs rms obtenues sur des marches sont plus représentatives de la rugosité réelle, qui augmente après le dépôt des couches minces.

Les jonctions J-1, J-2 et J-4 partent d'un substrat de STO terminé en TiO₂. Cependant, pour la jonction J-3 une terminaison en SrO est nécessaire. Mais comment faire ? Une attaque acide, comme cela a été présenté en III.3, ne permet pas d'obtenir de terminaison en SrO puisque que c'est cette couche qui est éliminée pour obtenir une terminaison en TiO₂. Nous ne sommes pas les premiers à nous poser cette question. En 2009 Bachelet *et al.* [166] ont mis au point une recette permettant d'obtenir ce type de terminaison. Pour ce faire, il faut chauffer le substrat à très haute température (1300 °C) pendant 72 h. Cette procédure a été testée et les résultats obtenus sont présentés en Figure IV-6. Bien que l'image de phase montre une terminaison unique, la nature de la terminaison en SrO n'a pu être confirmée. La phase ne présente qu'un seul contraste et le KPFM n'a pas été utilisé. On est parti de la supposition que Bachelet dit vrai. On obtient une surface avec des marches entre 2 et 3 nm d'épaisseur et 1 μm de largeur. La surface des marches est lisse et le contraste de la phase est homogène. Ce substrat a été utilisé pour la jonction J-3. À la vue de la taille des marches, et de la hauteur de la barrière de STO (pour rappel, de 3 nm), la probabilité de présence de courts-circuits entre les électrodes inférieure et supérieure est fortement augmentée.

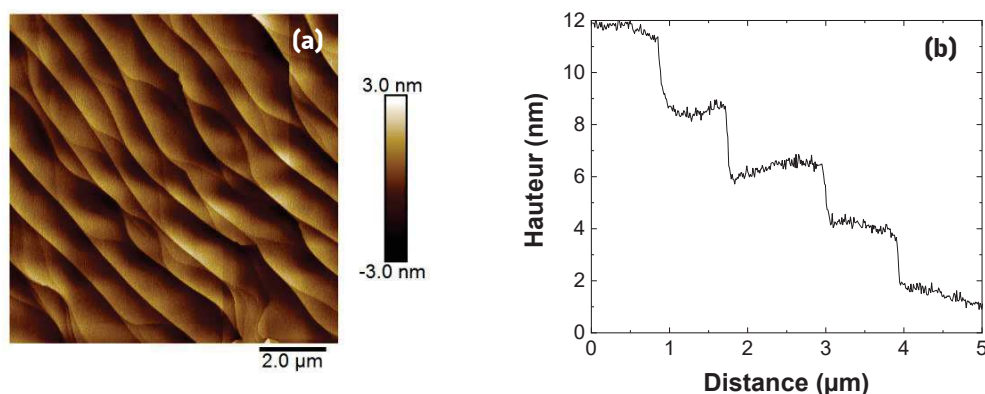


Figure IV-6 : Substrat de STO(001) traité thermiquement à 1300 °C pendant 72 h dans un four à moufle : image AFM topographique (a) et profil de hauteur des marches obtenues en diagonale sur l'image topographique (b).

IV.4. Caractérisations structurales et morphologie des interfaces

IV.4.1. Diffractions de rayons X

Le STO a une structure cubique avec un paramètre de maille de 3,905 Å. Pendant l'optimisation du LSMO, on a pu voir qu'il cristallise dans une structure pseudo-cubique ou quadratique avec des paramètres de maille $a_{\text{LSMO}} \text{ couche mince} = b_{\text{LSMO}} \text{ couche mince} \neq c_{\text{LSMO}} \text{ couche mince}$ avec $a_{\text{LSMO}} \text{ couche mince} = a_{\text{STO}}$ où c est le paramètre de maille hors-du-plan. Le désaccord de maille entre ces oxydes est de 0,4 % le long des axes a et b .

La Figure IV-7 montre les diffractogrammes en configuration θ - 2θ de la première jonction (J-1) composée du système LSMO#1|STO|LSMO#2|CoFe₂|Ti sur un substrat de STO terminé en TiO₂ orienté selon la direction [001] et d'un système CoFe₂|Ti (sans la jonction) déposé sur du STO(001) déposé dans les mêmes conditions que pour J-1. Le diffractogramme de la jonction J-1 montre la même orientation selon l'axe c des couches de LSMO. Les couches de CoFe₂ et Ti ne sont pas visibles sur le diffractogramme. L'absence de pics de diffraction autres que les pics (00 l) du LSMO confirme encore une fois que les couches minces de LSMO sont texturées. La haute qualité cristalline du LSMO est également mise en évidence par la présence de franges de Pendellösung pour les pics du LSMO(001) et LSMO(002). Un zoom à des angles élevés entre 103 et 108 ° permet de montrer la présence de deux pics de diffraction différents, l'un à 106,20 ° correspondant à la première couche de LSMO (LSMO#1 : 30 nm) et un autre à 105,35 ° correspondant à la seconde couche de LSMO (LSMO#2 : 15 nm). Le meilleur moyen d'identifier quelle couche de LSMO correspond à quel pic de diffraction, consiste à comparer ce diffractogramme avec ceux présentés dans le chapitre III. Les valeurs des angles 2θ obtenues sur des couches de LSMO uniques ayant des épaisseurs similaires correspondent aux angles 2θ du LSMO#1 (les mêmes paramètres de mailles sont obtenus).

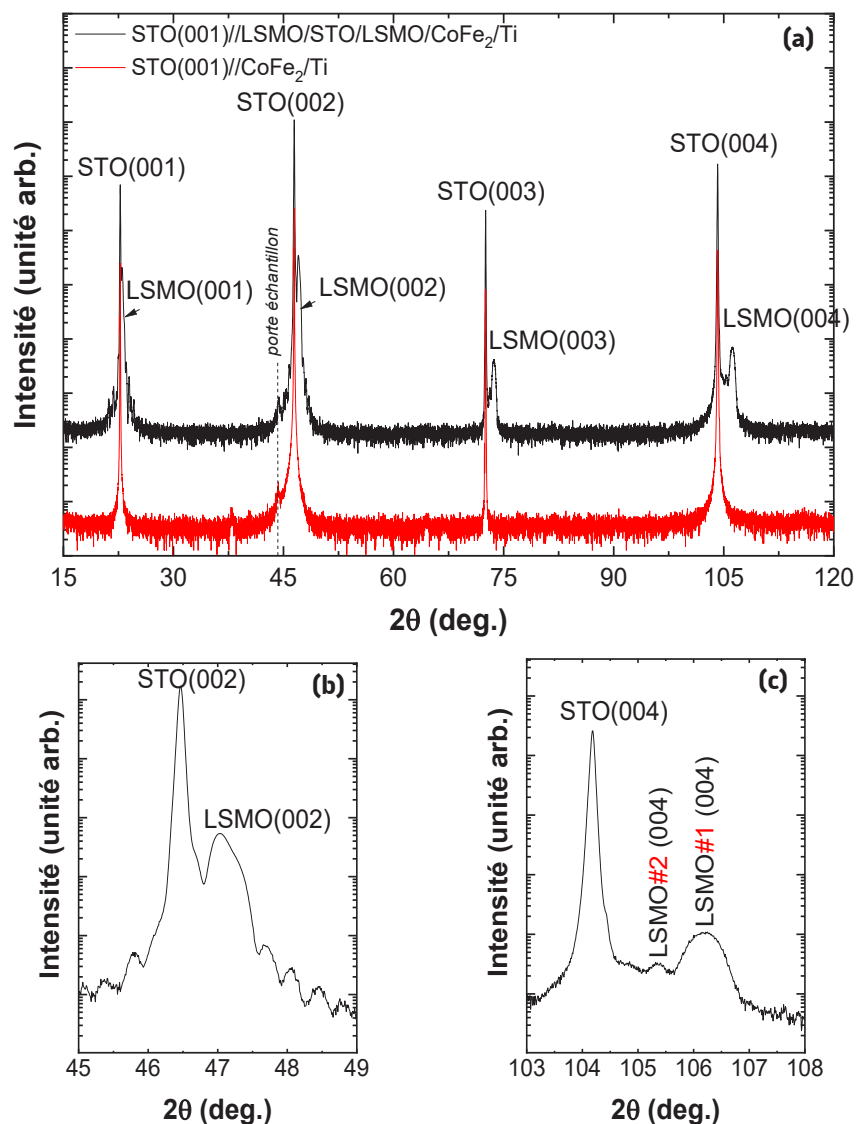


Figure IV-7 : Diffractogrammes en configuration θ - 2θ de l'hétérostructure J-1 composée de LSMO#1|STO|LSMO#2|CoFe₂|Ti déposée sur STO(001) et d'un dépôt de CoFe₂|Ti sur STO(001) (a). Zoom entre 45 et 49 ° autour du LSMO(002) illustrant la présence de franges de Pendellösung (b). Zoom aux hauts angles entre 103 et 108 ° du θ - 2θ de l'hétérostructure J-1 montre distinctement deux pics de diffraction entre 105 et 107 °, un pour chaque couche de LSMO (c).

Un ϕ -scan illustré en Figure IV-8 (a), autour du nœud (013) du STO et (013) du LSMO mettent en évidence une croissance épitaxiale des couches minces, et confirment la structure pseudo-cubique de ces oxydes avec une périodicité de l'intensité maximale tous les 90°. Les pics semblent dédoublés. Ceci est un artefact qui peut être dû à un léger désalignement optique ou à un éventuel maillage du substrat.

Trois ω -scan ont été réalisés sur le pic (004) du STO, (004) du LSMO#1 et (004) du LSMO#2 [Figure IV-8 (b, c, d)]. Des valeurs de largeurs à mi-hauteur de 0,025(1)°, 0,060(1)° et 0,061(1)° ont été obtenues pour le STO, le LSMO#1 et le LSMO#2, respectivement. Les deux couches de LSMO ont des largeurs à mi-hauteur identiques, donc la même mosaïcité. Cette mosaïcité est supérieure à celle du substrat, mais reste extrêmement faible.

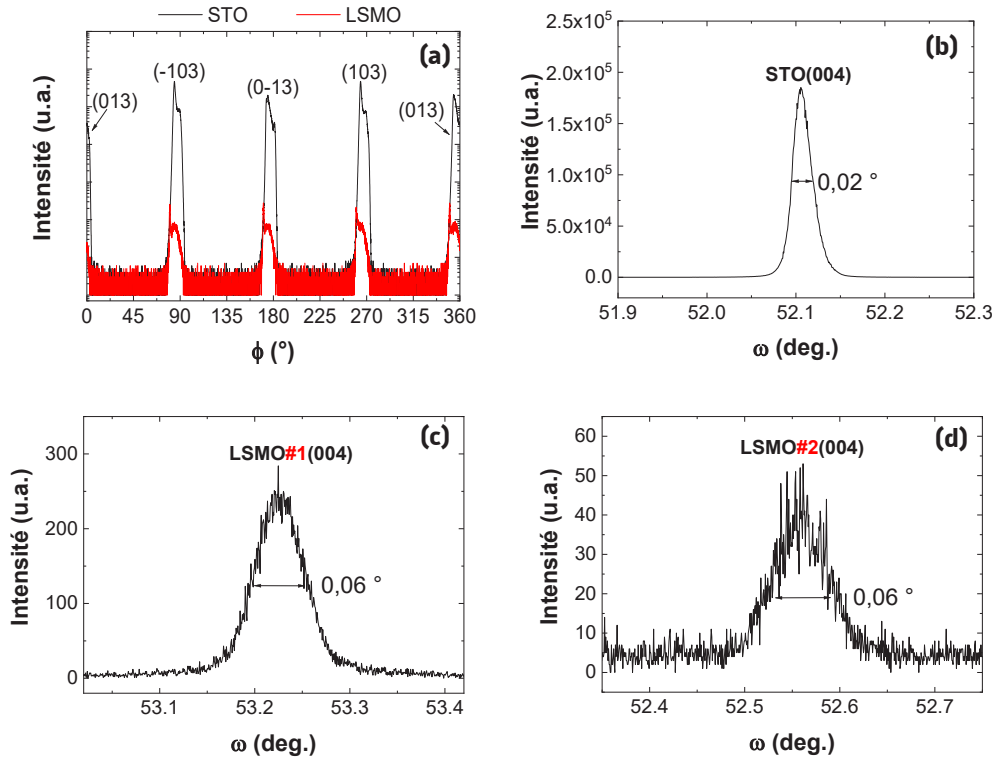


Figure IV-8 : ϕ -scan autour des nœuds (013) du STO et (013) du LSMO (a). ω -scan sur le pic (004) du STO(001) (b), (004) du LSMO#1 (c) et (004) du LSMO#2 (d).

Les mesures θ -2 θ , ϕ -scan et ω -scan mettent en évidence la reproductibilité de la qualité des couches minces déposées par PLD entre la phase d'optimisation du LSMO (chapitre III) et l'élaboration des systèmes multicouches. Quatre cartographies du réseau réciproque ont été réalisées autour des nœuds de diffraction STO(013) à $\phi = 0^\circ$, STO(-103) à $\phi = 90^\circ$, STO(0-13) à $\phi = 180^\circ$ et STO(103) à $\phi = 270^\circ$ sur les hétérostructures complètes pour vérifier la croissance épitaxiale des films LSMO|STO|LSMO. Comme le montre la Figure IV-9, dans le plan du substrat (coordonnées $q_{||}$), les nœuds du LSMO et du STO sont alignés dans l'espace réciproque, ce qui témoigne de la croissance épitaxiale des couches de LSMO et de STO contraintes, alors que hors du plan (q_{\perp}) les coordonnées sont différentes. On peut nettement observer la présence de deux nœuds, un pour le LSMO#1 et un pour le LSMO#2, déjà observés aux grands angles sur le θ -2 θ . À partir de ces cartographies, il est possible de calculer les valeurs précises des paramètres de maille.

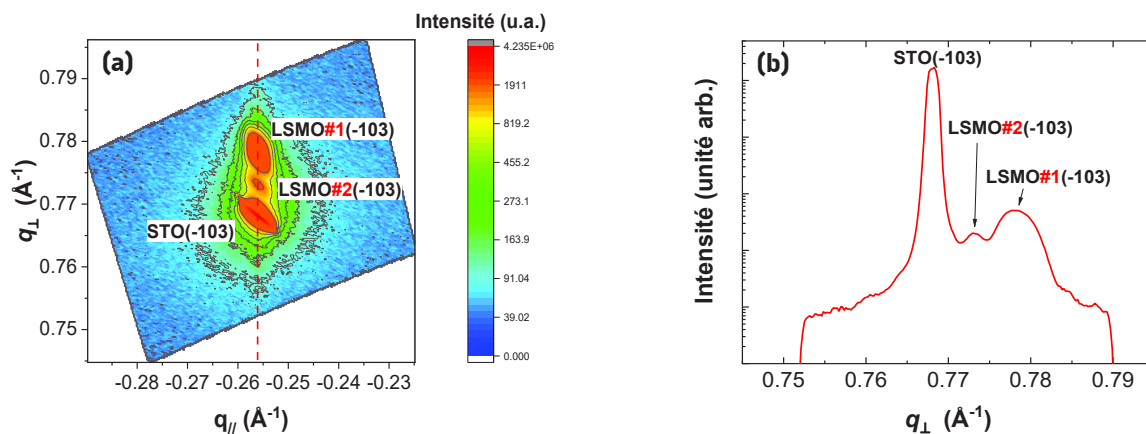


Figure IV-9 : Cartographie du réseau réciproque en 2D effectuée autour du pic de diffraction du STO(-103) sur un échantillon de STO(100)||LSMO|STO|LSMO|CoFe₂Ti (a). Profil correspondant à la section représentée par la ligne rouge en pointillée sur la cartographie (b).

Les paramètres de mailles dans le plan et hors du plan du substrat et des couches minces de LSMO peuvent être déterminés en utilisant les relations données en II.2.1.5. Les valeurs des paramètres de maille (Tableau IV-1) démontrent que les deux couches sont parfaitement contraintes sur le substrat, mais contraintes différemment dans la direction hors du plan pour conserver un volume de maille comparable au volume du LSMO massif. Le volume de la maille du LSMO massif est de 58,86 Å³, celui du LSMO#1 est de 58,74(1) Å³, quasiment égale à celui du massif et le volume de la maille du LSMO#2 est de 59,12(1) Å³ et donc plus élevé que celui du massif. Le volume de la maille d'un oxyde a tendance à augmenter lorsque la maille présente des lacunes en oxygène [179], ces lacunes peuvent être dues à la diminution de la température de dépôt de 700 à 500 °C pour la deuxième couche de LSMO (diminution nécessaire afin d'éviter le risque d'interdiffusion entre les différents matériaux). En raison de la faible épaisseur de la barrière de STO, il est impossible de la différencier du substrat. Le nœud (013) permet de remonter au paramètre a et c , et le nœud (-103) permet de remonter au paramètre de maille b et c . Puisque le nœud (0-13) est l'équivalent du (013), et le nœud (103) est l'équivalent du (-103), les paramètres obtenus à partir de ces nœuds sont identiques.

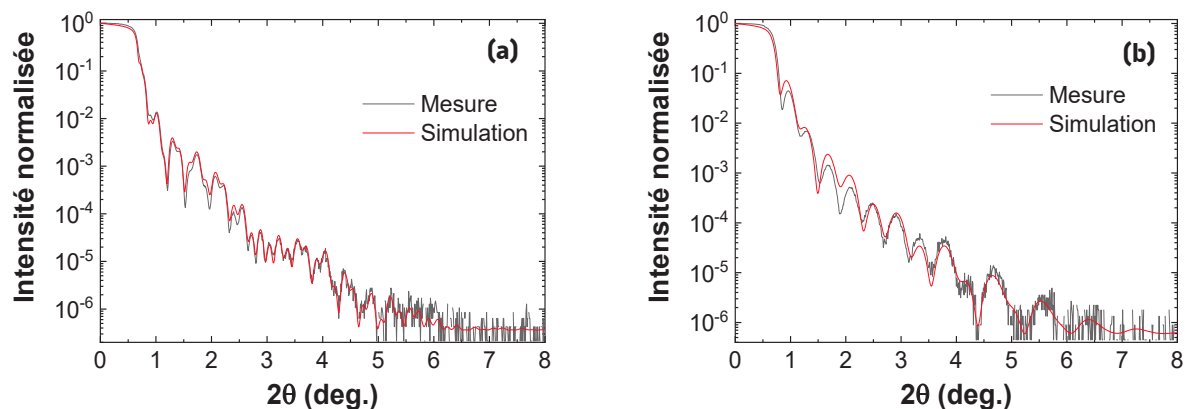
Tableau IV-1 : Paramètres de maille dans le plan et hors du plan de diffraction pour le substrat, la première couche de LSMO#1 et la deuxième couche de LSMO#2 obtenus à partir des différents nœuds étudiés.

	Nœud (013) - $\phi = 0^\circ$		Nœud (-103) - $\phi = 90^\circ$		Nœud (0-13) - $\phi = 180^\circ$		Nœud (103) - $\phi = 270^\circ$	
	b (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
STO (sub.)	3,908(1)	3,906(2)	3,899(2)	3,906(1)	3,908(1)	3,906(2)	3,899(2)	3,904 (1)
LSMO#1	3,908(1)	3,855(1)	3,899(2)	3,856(2)	3,908(1)	3,855(1)	3,899(2)	3,854(1)
LSMO#2	3,908(2)	3,880(2)	3,899(2)	3,880(2)	3,908(1)	3,880(1)	3,900(3)	3,879(2)

En somme, on trouve un paramètre de maille pour le substrat de 3,90 Å. Des paramètres de maille de $a = 3,90(1)$ Å, $b = 3,90(1)$ Å et $c = 3,85(1)$ Å ont été obtenus pour le LSMO#1 (électrode inférieure) et de $a = 3,90(1)$ Å, $b = 3,90(1)$ Å et $c = 3,88(1)$ Å pour le LSMO#2 (électrode supérieure).

La dernière caractérisation par DRX réalisée après l'élaboration des jonctions est la réflectométrie X permettant de remonter aux épaisseurs, densités et rugosités des couches minces déposées. Deux exemples sont présentés en Figure IV-10, un présentant le système STO(001)||LSMO|STO|LSMO|Ti (a) et l'autre STO(001)||CoFe₂Ti (b). Ces deux mesures sont présentées séparément pour pouvoir remonter avec précision aux épaisseurs, densités et rugosités des différentes couches minces. Plus le système est complexe (*i.e.* nombre de couches minces de compositions différentes important), plus l'obtention de courbe de réflectométrie l'est également. Par exemple, la réflectométrie du système complet de la jonction J-1 composée de cinq couches minces différentes avec des épaisseurs et des densités différentes est impossible

à modéliser du fait de sa complexité. Ceci justifie cette présentation permettant d'étudier les oxydes d'une part, puis les métaux de l'autre. Les densités obtenues sont quasi-identiques à celles de la littérature. Les rugosités (rms) restent inférieures au nanomètre et proches de celle du substrat (entre 0,4 et 0,6 nm). Les épaisseurs obtenues pour les couches minces de LSMO#1, STO et LSMO#2 sont cohérentes avec les épaisseurs souhaitées et estimées par le suivi RHEED de la Figure IV-4.



Matériaux	Épaisseur (nm)	Densité (g/cm ³)	Rugosité (nm)
Ti	4,69(2)	4,42(5)	0,485(6)
LSMO	14,56(5)	5,88(7)	0,42(2)
STO	2,93(4)	4,96(7)	0,42(4)
LSMO	29,85(3)	6,34(8)	0,39(2)
STO (sub.)	0,00	5,123	0,39(3)

Matériaux	Épaisseur (nm)	Densité (g/cm ³)	Rugosité (nm)
Ti	9,86(2)	4,46(10)	0,607(12)
CoFe ₂	10,333(12)	8,26(8)	0,404(13)
STO (sub.)	0,00	5,123	0,45(1)

Figure IV-10 : Spectres de réflectométrie X réalisés sur deux échantillons, un premier correspondant au système STO(001)//LSMO/STO/LSMO/Ti sans CoFe₂ (a) et un deuxième au système STO(001)//CoFe₂/Ti (b).

IV.4.2. Microscopie électronique en transmission

Afin d'avoir plus de détails sur la structure cristalline et la morphologie des interfaces, des observations par MET ont été effectuées sur l'échantillon LSMO|STO|LSMO|CoFe₂|Ti. La Figure IV-11 montre une image en champ clair (HR-CC) en coupe transversale et faible grandissement du système complet correspondant à l'hétérostructure J-1. Cette image permet de se faire une première idée sur la continuité des couches et de la rugosité des interfaces. Comme attendu, elle confirme l'existence d'interfaces très bien définies, nettes, peu rugueuses et sans grains visibles. Cette première image montre clairement que, en comparaison avec l'image de la Figure III-1 (a1, a2) relative à la première étude de jonction à base de LSMO au sein du laboratoire, les interfaces entre les différentes couches minces semblent bien meilleures.

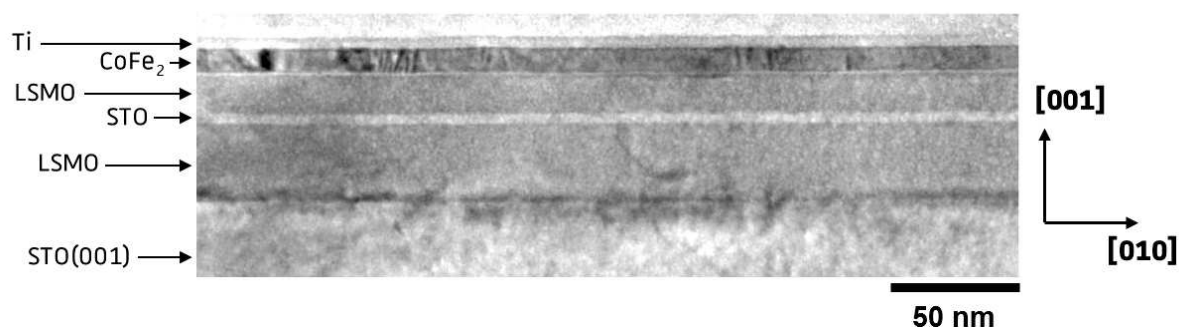


Figure IV-11 : Image TEM en champ clair et coupe transversale d'une multicouche STO(100)//LSMO#1/STO/LSMO#2/CoFe₂/Ti (hétérostructure J-1).

Pour plus de détails concernant les interfaces et la structure cristalline, une série d'images STEM-HAADF en haute résolution a été réalisée [voir Figure IV-12 (a1)]. Une première image montre une interface nette entre les deux couches de LSMO et la barrière de STO. Les couches de LSMO#1 déposées à 700 °C, STO (500 °C) et LSMO#2 (500 °C) sont cristallisées et montrent clairement une croissance épitaxiale couche par couche de l'hétérostructure sans phase amorphe apparente. La structure est monocristalline sans défauts, dislocations ou phases secondaires. De plus, ces images montrent des interfaces lisses à l'échelle atomique. Les atomes de Sr ($r_{Sr^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$ [63]) et La ($r_{La^{3+}} = 1,36 \text{ \AA}$ [63]) sont clairement visibles, ceux de Mn le sont moins ($r_{Mn^{2+/3+}} \sim 0,6 \text{ \AA}$ [63]). La Figure IV-12 (a2) montre un profil d'intensité selon l'axe c [Figure IV-12 (a-1)] et permet d'estimer la distance entre les cations dans différentes couches de LSMO et de la barrière de STO. Les trois différentes distances cationiques correspondant à des valeurs approximatives des paramètres de maille hors du plan ($c_{LSMO, STO} \approx d$) confirment l'évolution de la déformation induite par le substrat, en accord avec les études menées par DRX. L'interface des couches composant l'électrode supérieure entre la couche de LSMO#2 et le couche de $CoFe_2$ présentée en Figure IV-12 (b), n'est pas très bien définie et une couche intermédiaire d'oxyde composée de La, Sr, Mn, Co et Fe d'environ 1,5 nm est observée (analyse présentée plus loin dans cette partie en Figure IV-13). Le diffractogramme présenté précédemment en Figure IV-7 a déjà démontré que le $CoFe_2$ ne cristallise pas ce qui est confirmé par l'absence de plans atomiques sur l'image HAADF-STEM [Figure IV-12 (b)]. Ceci s'explique par une faible température de croissance (30 °C).

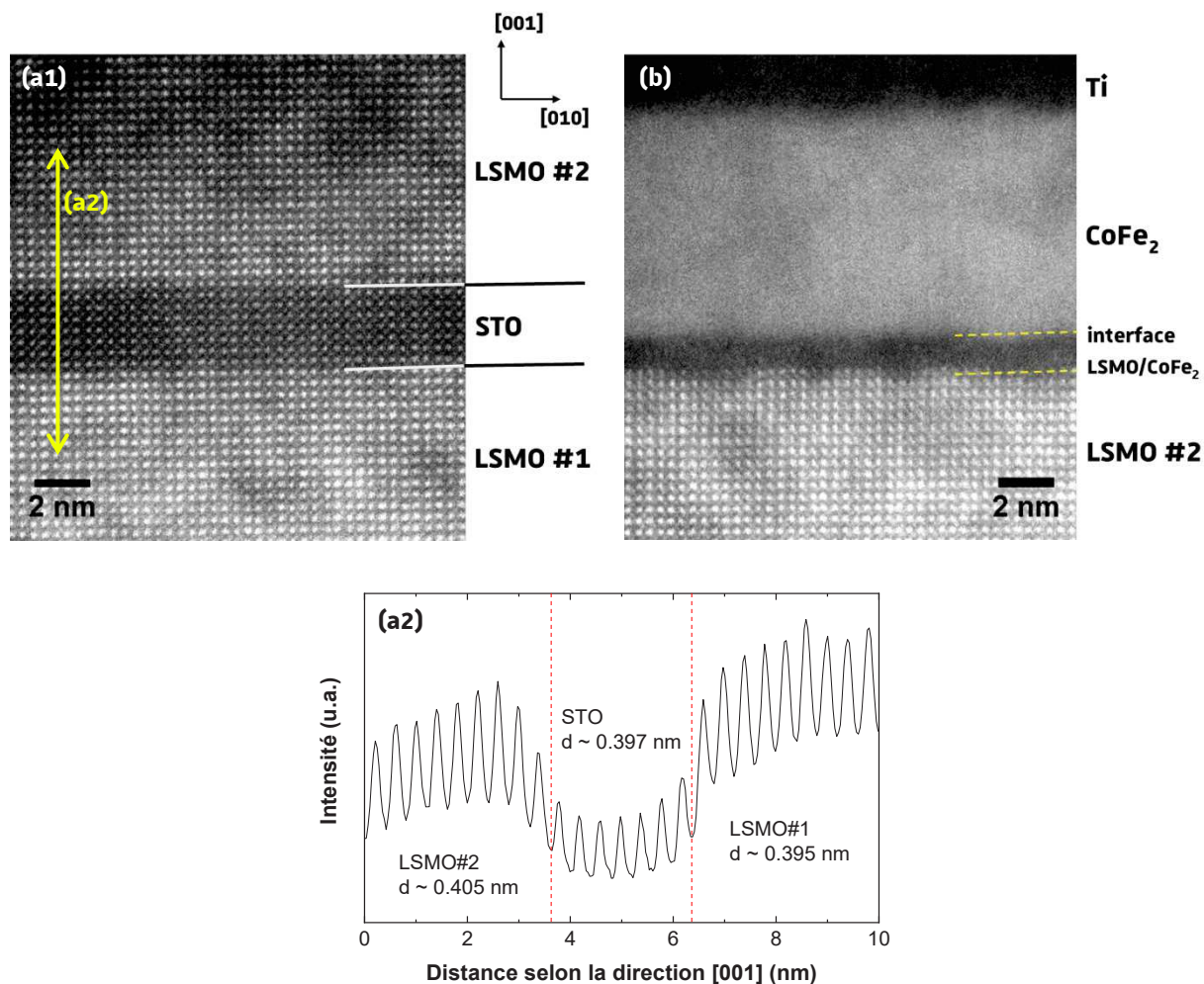


Figure IV-12 : Image HAADF-STEM (en champ sombre) des interfaces LSMO#1/STO/LSMO#2 (a) et des interfaces LSMO#2/CoFe₂/Ti (b) de la jonction J-1. Un profil d'intensité du contraste dans la structure LSMO#1/STO/LSMO#2 [flèche jaune sur (a)] est donné, ce qui permet d'estimer la distance interplanaire et son évolution le long de l'axe de croissance (c).

Les images HAADF-STEM permettent d'identifier et d'évaluer les épaisseurs des différentes couches minces déposées. Une épaisseur de 30,4(6) nm est observable pour la couche LSMO#1, de 2,8(1) nm pour la barrière de STO et de 15,1(4) nm pour le LSMO#2. Ces valeurs sont cohérentes avec celles qui ont pu être mesurées par RHEED et par réflectométrie X.

Des analyses EDX ont été réalisées au MET en configuration HAADF-STEM afin de réaliser un profil de la concentration des différents éléments au passage des différentes interfaces. Deux zones ont été analysées sur la jonction J-1, dont les résultats sont présentés sur la Figure IV-13. Les données récoltées sont obtenues en coups/seconde. L'analyse quantitative sans standard et dans l'approximation de la couche mince (modèle de Cliff Lorimer) nous permet d'en calculer des concentrations atomiques.

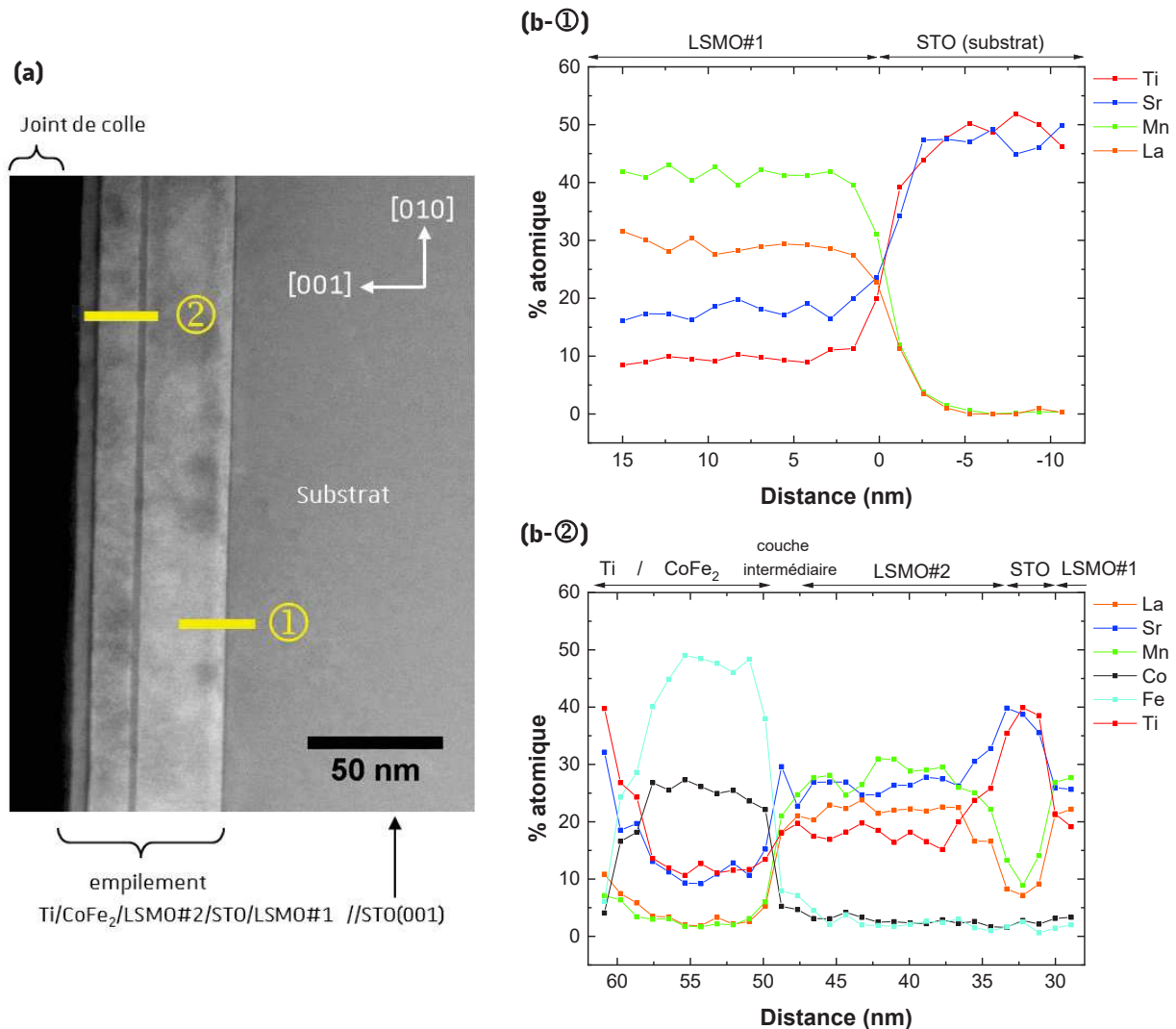


Figure IV-13 : Image HAADF-STEM (en champ sombre) d'une zone présentant l'ensemble de la jonction J-1 (a) et des mesures EDX réalisées sur deux différentes zones sur cet échantillon : à l'interface LSMO#1//STO(001) (a) et le long de l'empilement Ti/CoFe₂/LSMO#2/STO/LSMO#1 (b).

La première zone analysée se compose d'une partie du substrat et du début de la première couche de LSMO (LSMO#1). La variation des concentrations atomiques obtenues en fonction de la position est donnée en Figure IV-13 (b1). Le rapport moyen des pourcentages atomiques mesurés entre le Sr et le Ti dans le substrat est de 1,0(1), correspondant à la valeur attendue de 1 ($\text{Sr}_1\text{Ti}_1\text{O}_3$). Dans la couche de LSMO, le rapport moyen des pourcentages atomiques mesurés entre le La et le Sr est de 1,6(3), alors qu'il doit être de 2 théoriquement ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}$). Cette différence met en évidence une légère sous-estimation du Sr par rapport au La (dans la barre d'erreur). Elle peut s'expliquer par une sous-estimation de la quantification pour des

gammes de faible énergie (Tableau IV-2). Malgré cela le ratio $(La+Sr)/Mn$ mesuré est de 1,1(1), identique au ratio attendu de 1 ($La_{2/3} + Sr_{1/3} = Mn_1$).

Tableau IV-2 : Liste des énergies des éléments pour les analyses EDX.

Élément	Raie X	Énergie (keV)
Ti	K α	4,508
Sr	L α	1,806
La	L α	4,650
Mn	K α	5,894
Co	K α	6,924
Fe	K α	6,698

La deuxième zone analysée est similaire à la première, mais concerne bien plus d'interfaces : Ti|CoFe₂|LSMO#2|STO|LSMO#1. Les pourcentages atomiques obtenus en fonction de la position sont donnés en Figure IV-13 (b2). Le ratio moyen Sr/Ti dans la barrière est de 1,0(1). Les variations des pourcentages atomiques permettent de visualiser facilement les interfaces. Les pourcentages atomiques mesurés de ce qui devrait être la couche de CoFe₂ puis de Ti donnent des résultats cohérents : un rapport Fe/Co de 1,9(2) proche du rapport attendu de 2. Une certaine quantité de Sr et Ti est observable dans les différentes couches ne présentant pas, en théorie, ces éléments. La présence de ces éléments (Ti dans LSMO, Sr et Ti dans CoFe₂, etc.) s'explique par un redépôt du Ti et Sr du substrat, lors de la préparation de l'échantillon, sur l'ensemble de l'échantillon analysé suite à la finalisation de l'amincissement par une étape de bombardement ionique.

Il faut noter que d'après ces mesures STEM-EDX et les images HAADF-STEM, les interfaces de part et d'autre de la barrière semblent nettes et présenter des pourcentages atomiques proches des compositions attendues. Ce constat est rendu possible par une taille de la sonde EDX permettant une résolution à 2 Å près. La composition à l'interface LSMO#2|CoFe₂ est difficilement définissable à cause de la taille de cette couche intermédiaire (~ 1 nm) et de la présence de faibles déplacements de l'échantillon pendant la mesure.

IV.5. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des multicouches ont été étudiées avec un magnétomètre SQUID et par AGFM. Cinq jonctions ont été mesurées : J-1, J-2, J-3, J-4 et une cinquième dont l'architecture a été simplifiée et qui est composée d'un empilement de LSMO#1|STO|LSMO#2 déposé sur du STO(001) sans couches minces métalliques par-dessus. Ce cinquième échantillon a été étudié pour justifier l'intérêt de l'ajout du CoFe₂ à la deuxième couche de LSMO#2 et montrer l'importance de la couche métallique sur l'augmentation du coercitif de l'électrode ferromagnétique supérieure.

Deux types de mesures sont présentés en Figure IV-14. Des mesures d'aimantation en fonction de la température (entre 2 et 400 K) et des mesures du moment magnétique en fonction du champ appliqué (cycle d'hystérésis) à différentes températures (entre 2 et 300 K) sont présentées pour le système LSMO#1|STO|LSMO#2 (a), la jonction J-1 (b), la jonction J-2 (c), la jonction J-3 (d) et la jonction J-4 (e). L'ordonnée de ces mesures est laissée en μemu à cause de la nature différente des couches magnétiques constituant chaque échantillon.

Les FC-ZFC des jonctions J-1 à J-4 ont des allures semblables caractérisées par une diminution du moment magnétique en augmentant la température de la mesure. Leurs comportements semblent similaires. Le premier décrochement correspond à la température de Curie de la première électrode de LSMO (LSMO#1). Cette température est de 325 K pour la jonction J-1 et pour l'empilement LSMO#1|STO|LSMO#2, 295 K pour la jonction J-2 (jonction sans le LSMO#2), de 270 K pour la jonction J-3 (jonction avec un substrat à terminaison en SrO caractérisée par la présence de marche importante) et

semble être 340 K pour la jonction (J-4). À titre comparatif, la température de Curie mesurée pour la couche mince de LSMO optimisée dans le chapitre III (III.4.4.1) est de 325 K. Les différences de température de Curie entre ces cinq jonctions confirment l'influence des différents types d'interfaces électrodes/barrières sur les propriétés magnétiques des différentes jonctions. La configuration de la jonction J-1 semble être celle qui préserve le mieux les propriétés magnétiques du LSMO. Au-delà de la température de Curie du LSMO (325 K), le moment magnétique est stable et non nul. Il correspond à la couche de CoFe_2 dont la T_c avoisine 1400 K. Aucune mesure d'AGFM n'a été réalisée sur les jonctions J-2 et J-3 car ils présentent des T_c en dessous de la température ambiante de 300 K.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué à une température de 3 K et 300 K sur l'empilement LSMO#1|STO|LSMO#2 sans CoFe_2 |Ti permettent d'observer deux renversements magnétiques, un premier se produit à faible champ (SQUID : ~ 85 Oe à 3 K et ~ 25 Oe à 300 K ; AGFM : 3 ± 1 Oe à 300 K) et correspond au renversement de l'aimantation de la couche de LSMO#1 de 30 nm. Le deuxième renversement est plus petit et correspond au renversement de l'aimantation du LSMO#2 (15 nm) plus fin. Le champ coercitif de cette couche est de 50 ± 1 Oe à 300 K (AGFM). L'AGFM permet de remonter à des valeurs plus précises de champ coercitif. En effet, dans le SQUID le champ magnétique n'est pas mesuré directement (par ex : sonde de Hall pour l'AGFM), mais est déterminé indirectement à l'aide du courant traversant la bobine supraconductrice. En fonction de l'historique de la bobine, ce champ résiduel autour du champ nul peut avoisiner les 30 Oe. Afin d'améliorer le champ coercitif et donc la stabilité de la deuxième électrode, une couche de CoFe_2 a été ajoutée. Comme le CoFe_2 est connu pour être plus dur que le LSMO, l'électrode supérieure sera plus stable magnétiquement.

Les cycles d'hystérésis réalisés à 2 K, 125 K et 300 K sur la jonction J-1 montrent, que quelle que soit la température, un renversement net en deux temps de l'aimantation est visible et est lié au renversement de la première couche de LSMO seule (LSMO#1) et de la deuxième couche de LSMO (LSMO#2) couplée aux moments du CoFe_2 . Le premier renversement, correspondant au renversement des moments magnétiques du LSMO#1, se produit à très faible champ (6 ± 1 Oe à 300 K (AGFM)). Le deuxième renversement, à des champs plus élevés (97 ± 2 d'Oe à 300 K (AGFM)) correspond au renversement de l'aimantation du LSMO#2| CoFe_2 . À 2 K, son champ coercitif est de ~ 300 Oe et de ~ 75 Oe à 300 K. En comparaison avec le système LSMO#1|STO|LSMO#2 sans métaux, le champ coercitif de la deuxième électrode a été augmenté jusqu'à atteindre ~ 100 Oe et permet d'obtenir un renversement magnétique plus abrupte. En augmentant la température, l'aimantation à saturation et les champs coercitifs tendent à diminuer, mais surtout, la composante du LSMO diminue au détriment de la composante magnétique du CoFe_2 qui elle reste à peu près constante. Cette diminution s'explique par une T_c du LSMO proche de la température ambiante (~ 325 K).

Les cycles d'hystérésis mesurés pour la jonction J-2 (LSMO#1|STO| CoFe_2 |Ti) permettent d'observer un double renversement magnétique. Le ratio entre le premier et le deuxième renversement est beaucoup plus important que pour la jonction J-1, l'un ayant une composante importante (le CoFe_2) et l'autre très faible (le LSMO#1). Cette différence de ratio est due à l'absence de la deuxième couche de LSMO entre la barrière et le CoFe_2 . La configuration de ce double renversement change en fonction de la température de mesure : à 2 K un double renversement est observé alors qu'au-delà de 125 K plus qu'un seul renversement est visible. Les champs coercitifs dans cet échantillon sont très faibles (< 50 Oe). Les aimantations à saturation sont identiques quelle que soit la température de mesure. À 2 K, une oxydation possible de la couche de CoFe_2 en CoFe_2O_4 (qui est ferrimagnétique) pourrait être observée. Elle serait caractérisée par des moments magnétiques plus petits mais aussi par des champs coercitifs beaucoup plus grands (idem pour J-3).

Les jonctions J-1 et J-2 ont été réalisées deux fois et les mêmes résultats magnétiques ont été obtenus, permettant de confirmer la reproductibilité des propriétés magnétiques des systèmes élaborés dans le même bâti PLD.

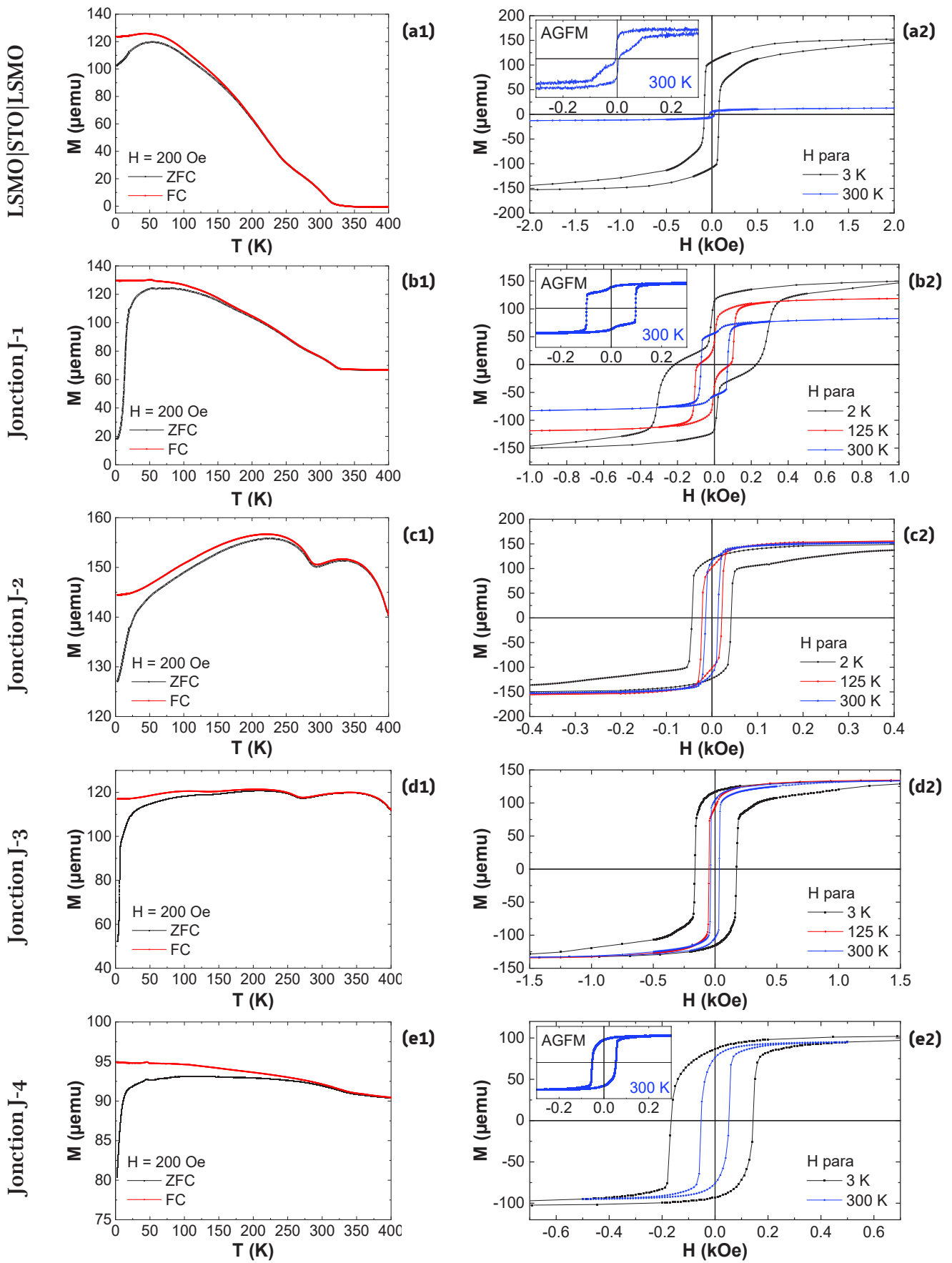


Figure IV-14 : Mesures de ZFC et FC sous un champ de 200 Oe (a1, b1, c1, d1, e1) et cycles d'hystérésis à différentes températures (a2, b2, c2, d2, e2) pour les jonctions LSMO#1/STO/LSMO#2 (a), J-1 (b), J-2 (c), J-3 (d) et J-4 (e). Les encadrés supérieurs gauches représentent les cycles d'hystérésis obtenus pour ces mêmes échantillons à 300 K par AGFM. Le champ est appliqué parallèlement au plan de l'échantillon.

La jonction J-3 présente des cycles d'hystérésis qui ne permettent pas d'observer un double renversement magnétique contrairement aux autres jonctions. Les cycles ont été réalisés à quatre températures différentes : 3 K, 15 K, 125 K et 300 K. Seul le cycle à 3 K semble montrer un deuxième renversement, dont le ratio par rapport au premier renversement, est très minime. Le champ coercitif diminue lorsqu'on augmente la température de mesure, et l'aimantation à saturation ne varie pas quelque soit la température. Cette configuration (STO(001)-SrO||LSMO|STO|TiO₂|LSMO|CoFe₂|Ti) est la moins performante d'un point de vue magnétisme. Cela peut être dû aux marches de 3 nm de hauteur (équivalent à la barrière de STO) sur l'électrode ferromagnétique inférieure ce qui peut conduire à des couplages directs entre les deux électrodes ferromagnétiques. La jonction J-4 présente des interfaces électrodes ferromagnétiques/barrière identiques à la jonction J-3. La seule différence entre ces deux jonctions réside dans la manière dont a été obtenu la terminaison de surface du substrat en SrO : par traitement thermique pour J-3 et par attaque acide (terminaison en TiO₂) puis par dépôt d'une monocouche de SrO pour J-4. Les cycles d'hystérésis obtenus à 3 K et 300 K ne présentent pas de doubles renversements magnétiques nets. Les champs coercitifs obtenus sont proches de ceux obtenus pour la jonction J-3.

À la vue de l'ensemble des données magnétiques récoltées, la jonction la plus prometteuse permettant d'obtenir un double renversement magnétique à température ambiante avec des renversements abrupts à des champs coercitifs différents est la jonction J-1. Les jonctions J-2, J-3 et J-4 ne permettent pas d'obtenir ce double renversement magnétique à température ambiante et en conséquence c'est peu probable que des propriétés de transport dépendant de spin se manifestent dans ces échantillons. La modulation des propriétés magnétiques en fonction du choix des interfaces semble finalement bien plus complexe que prévue et nécessite encore du travail (TEM notamment) afin de comprendre les propriétés magnétiques.

IV.6. Mesures de transport

Il est connu que la polarisation électronique est fortement dépendante de la nature chimique et de la structure des plans atomiques aux interfaces magnétiques/non magnétiques de part et d'autre de la barrière tunnel. La dépendance concerne autant la valeur que le signe de cette polarisation. Pour étudier l'influence de la composition et de la structure des interfaces sur les propriétés de transport dépendantes de spin des mesures de transport des jonctions J-1, J-2 et J-3 ont été effectuées. La jonction J-4, faute de temps n'a pu être étudiée. L'ensemble du processus de lithographie a été réalisé par Filip Schleicher à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Les mesures de transport ont été réalisées au sein de l'IPCMS sur des jonctions de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

Les premières mesures réalisées sur les jonctions consistent à déterminer la caractéristique courant-tension. Ces mesures ont été réalisées à 10 K. Ces courbes sont représentées en Figure IV-15. Leurs formes non linéaires sont caractéristiques d'un régime de transport par effet tunnel. [140] La valeur du courant mesurée pour une tension donnée varie en fonction de la jonction étudiée et montre des résistances très différentes malgré une épaisseur de la barrière identique pour les trois échantillons. Pour une tension de 0,5 V, des courants de l'ordre du μA sont mesurés sur la jonction J-1, et de l'ordre du nA pour les jonctions J-2 et J-3.

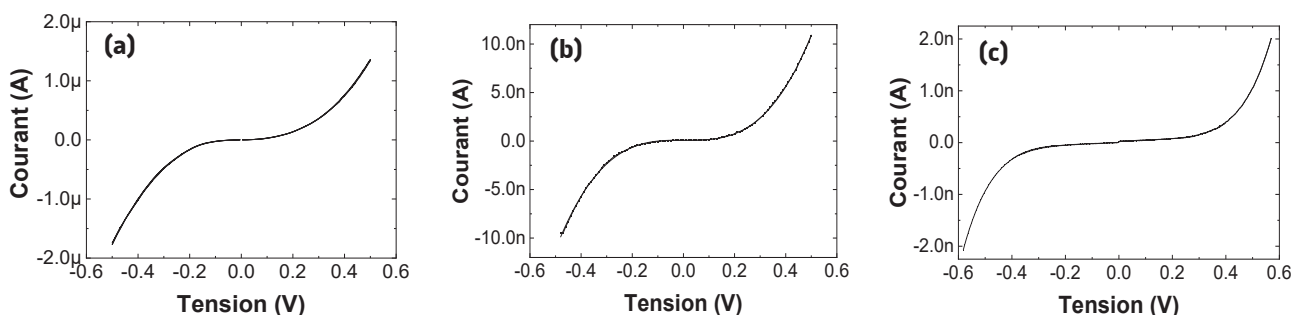


Figure IV-15 : Mesures $I(V)$ à 10 K sur les jonctions J-1 (a), J-2 (b) et J-3 (c).

Le modèle de Brinkman permet de modéliser le courant tunnel traversant une barrière de type trapézoïdale. Il permet de remonter aux paramètres intrinsèques de la barrière tunnel, notamment l'épaisseur moyenne et la hauteur de barrière par le biais des courbes $I(V)$. [180] Pour la jonction J-1, la hauteur moyenne de la barrière est de 0,408 eV et l'épaisseur de 3,52 nm légèrement supérieure à l'épaisseur mesurée par RHEED, réflectométrie de RX et par TEM.

Le modèle de Brinkman n'a pas pu être appliqué aux jonctions J-2 et J-3 car trop résistives. Cette résistance pourrait être due à la couche intermédiaire formée à l'interface LSMO|CoFe₂, probablement isolante (de type CoFe₂O₄ par ex.) et qui induit des résistances supplémentaires (en série) trop importantes.

La Figure IV-16 présente la variation de la résistance des différentes jonctions en fonction de la température de l'échantillon. Quelle que soit la jonction étudiée, le comportement observé est le même, caractérisé par la présence d'un palier (ou décroissance lente) à basse température de 10 K jusqu'à 100-150 K, suivi d'une chute de la résistance à plus haute température. À basse température, la résistance des jonctions varie de 10⁶ à 10⁹ Ω.

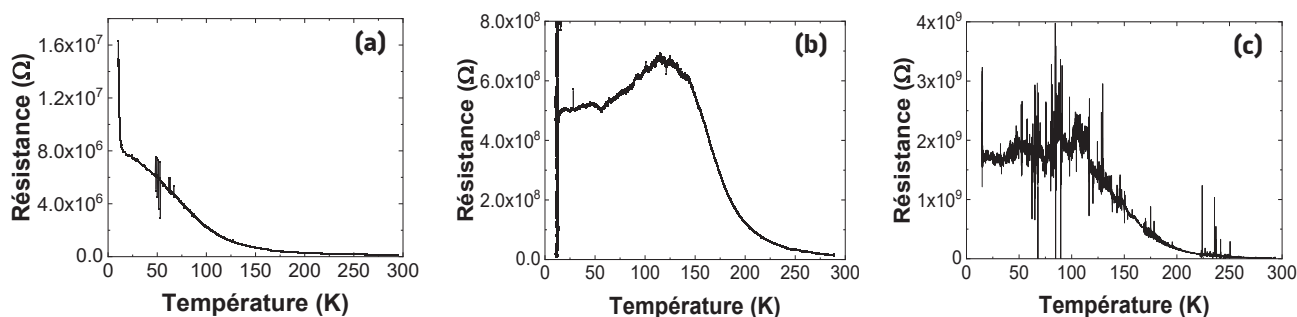


Figure IV-16 : Variation de la résistance en fonction de la température de mesure des jonctions J-1 (a), J-2 (b) et J-3 (c) sous une tension de 50 mV et un champ magnétique de 1 kOe. La taille des jonctions est de 20 × 20 μm².

Aucune TMR à température ambiante n'a été observée. Seules des TMR à basse température ont pu être observées. Cette observation est corrélée avec les mesures de la résistance en fonction de la température. La jonction la plus performante est la jonction J-1, dont la variation de la TMR avec la température est illustrée en Figure IV-17 (a). Les champs de renversement de l'aimantation sont en accord à quelques Oe près des courbes d'hystérésis obtenues à partir des mesures SQUID. Une TMR de 70 % a pu être obtenue à 10 K. Cette valeur est loin de celle ayant été obtenue pour des systèmes La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃|SrTiO₃|La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ synthétisés et étudiés par Bowen *et al.* [100] en 2003 présentant une TMR de 1800 % à 4 K. Cette différence peut-être due à de multiples raisons : la différence de matériaux de départ (cibles différentes), bâti de dépôt différent, conditions de dépôts différents, processus de mise en forme des jonctions différents (lithographie et gravure), etc.

La jonction J-2, illustrée en Figure IV-17 (b), présente une TMR négative de -7 %. Cette faible valeur et le signe négatif peuvent s'expliquer par la différence de type de terminaisons entre les électrodes et la barrière, une interface oxyde/oxyde (terminaison [LSMO-]MnO₂|SrO[-STO]) et une interface oxyde/métal ([STO-]SrO|CoFe₂). De par la nature différente des interfaces qui peut être responsable de polarisations de spin opposées de part et d'autre de la barrière, il faut garder à l'esprit la possibilité que la couche métallique de CoFe₂ puisse capter de l'oxygène de la barrière de STO. Ceci peut perturber le transport tunnel en réduisant la polarisation de l'interface CoFe₂|STO. Par ailleurs la création des lacunes d'oxygène dans la couche de STO peut perturber le courant tunnel (*i.e.* la propagation des fonctions d'ondes) à travers la barrière.

La jonction J-3, illustrée en Figure IV-17 (c), présente la TMR la moins performante, de +0,7 %. La TMR obtenue est positive. Cette faible TMR peut s'expliquer par la présence de marches de quelques nanomètres initialement présentes à la surface du substrat terminée en SrO et se répercutant sur l'empilement des différentes couches minces déposées.

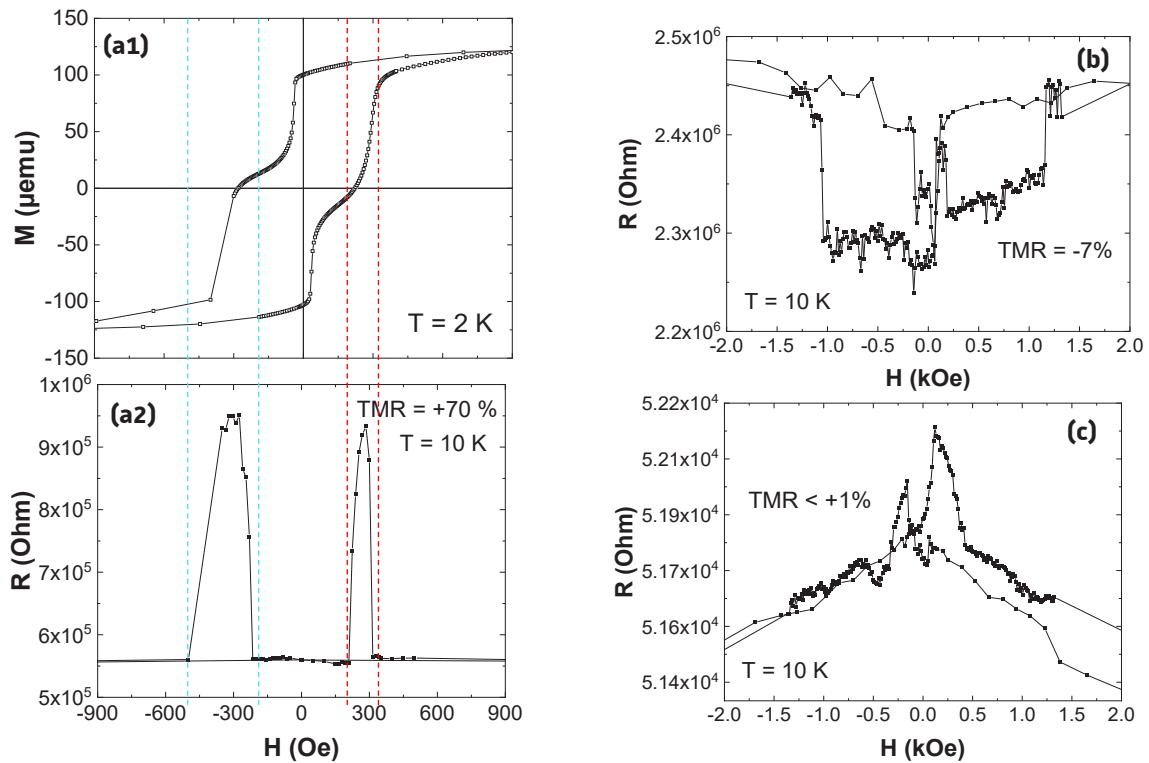


Figure IV-17 : Cycle d'hystérésis à 2 K de la jonction J-1 (a1) et mesures RH des jonctions J-1 (à 200 mV) (a2), J-2 (à -200 mV) (b) et J-3 (à 50 mV) (c) à 10 K.

Une étude de l'évolution de la TMR mesurée sur différentes jonctions de l'échantillon J-1 en fonction de la température a permis de mettre en évidence le fait que la TMR décroît en augmentant la température, jusqu'à être considérée comme nulle au-delà de 160 K. Les meilleurs taux sont obtenus pour des températures de mesure comprises entre 10 et 40 K. L'échantillon J-1 est le seul à présenter un double renversement magnétique net avec des champs coercitifs bien distincts à température ambiante ce qui confirme la qualité structurale des couches et la morphologie des interfaces (planes et abruptes).

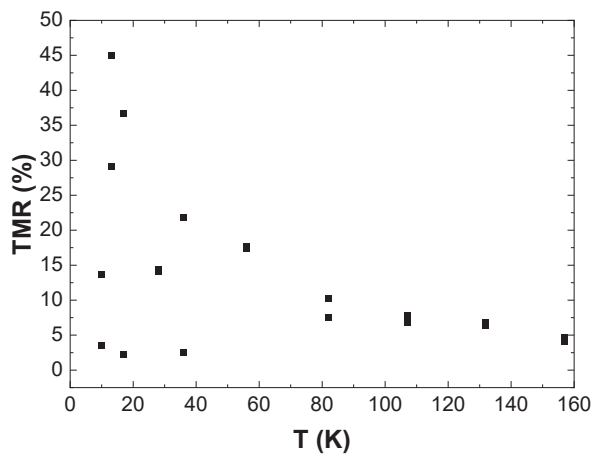


Figure IV-18 : Évolution de la TMR en fonction de la température de mesure pour un ensemble de jonctions J-1.

Conclusions

Quatre différents types d'architectures de type jonction tunnel magnétique ont été proposés. Seulement trois des quatre ont pu être étudiées du début (élaboration) jusqu'à la fin (mesures de transport). Chaque jonction présente un intérêt particulier dans la compréhension de la nature des interfaces au niveau atomique sur les effets du transport dépendant de spin pour tendre vers un système final optimal.

La croissance des jonctions a été réalisée par ablation laser pulsé sur des substrats traités avec des terminaisons définies. Les croissances sont suivies et contrôlées *in-situ* par un système RHEED. Des croissances en 2D couche-par-couche sont obtenues. Des mesures AFM ont permis de confirmer la croissance 2D des couches minces d'oxydes et la faible rugosité des couches métalliques obtenues après la fin de la croissance. La diffraction des rayons X a permis de confirmer la structure cristallographique des oxydes déposés. Le LSMO est contraint dans le plan des couches minces sur le substrat avec une déformation hors-du-plan changeant la structure rhomboédrique du LSMO en une structure quadratique (ou dite pseudo-cubique). Le LSMO est épitaxié sur le substrat. Des études par MET (en mode STEM) ont permis d'observer les interfaces entre la barrière et les électrodes ferromagnétiques sur une coupe transversale de la jonction J-1. Les interfaces observées mettent en évidence des interfaces à la rugosité atomique. Les mesures magnétiques ont montré qu'un double renversement magnétique dû à des duretés magnétiques différentes des deux électrodes était observable à basse température comme à température ambiante. Ce phénomène est observable essentiellement sur la jonction J-1. Les jonctions J-2 et J-3 présentent des cycles différents en fonction de la température avec des renversements magnétiques plus difficilement exploitables.

Les trois jonctions présentent des comportements $I(V)$ similaires avec des TMR de signes différents et de faibles valeurs. La résistance des jonctions diminue en augmentant la température ce qui est courant dans les jonctions. La TMR de la jonction J-1 décroît lorsqu'augmente la température, ne permettant pas d'observer une TMR à température ambiante comme on pourrait s'y attendre à la vue des mesures magnétiques réalisées au SQUID présentant un double renversement magnétique à température ambiante. Le comportement de magnéto-résistance des jonctions dépend fortement de la terminaison aux interfaces entre les électrodes et la barrière. Une terminaison unique ou mixte en SrO ou TiO_2 du STO peut affecter l'hybridation de la fonction d'onde à l'interface. La jonction J-2 présente une interface oxyde (STO)/métal (CoFe_2) entre la barrière et l'électrode supérieure. Celle-ci n'est pas stable et une oxydation du CoFe_2 a probablement lieu en raison de l'enthalpie d'oxydation élevée de cet alliage par rapport aux oxydes déposés : SrTiO_3 [alternance de plans de SrO et TiO_2] et LSMO [alternance de plans de (La,Sr)O et MnO_2] (voir Tableau IV-3).

Tableau IV-3 : Enthalpies de formation de certains oxydes. [181]

Composé	$\Delta_f H$ (en kJ/mol)
Fe_2O_3	-825
SrO	-592
TiO_2	-940
LaO	-120
MnO_2	-520

Une alternative serait l'étude du dispositif de la jonction J-1 basée sur une barrière en TiO_2 en non plus en SrTiO_3 , avec une croissance à une température inférieure à 700 °C pour avoir la phase anatase (structure tétragonale : $a = 3,793 \text{ \AA}$, $c = 9,51 \text{ \AA}$) caractérisée par un désaccord de maille entre le TiO_2 et le LSMO de 2,5 %. Le désaccord serait plus important qu'avec le STO, mais pour de faibles épaisseurs de dépôt, la croissance pourrait être de type 2D avec une couche mince de TiO_2 épitaxiée. L'utilisation du TiO_2 serait motivée par la nécessité de limiter les possibilités et le risque d'avoir des interfaces aux terminaisons chimiques multiples liées à l'utilisation de pérovskites.

V. À la recherche de l'anisotropie magnétique perpendiculaire du LSMO

Dans le chapitre précédent on a vu que l'aimantation des couches minces de LSMO est dans le plan. Pour manipuler l'aimantation par injection d'un courant de spin généré par effet Hall dépendant de spin, il serait utile d'avoir une aimantation perpendiculaire au plan des couches.

Ce chapitre a donc pour objectif de présenter la stratégie employée pour obtenir une anisotropie magnétique perpendiculaire du LSMO (selon la direction de croissance). Pour cela il faudra modifier l'anisotropie magnétocristalline en exerçant des contraintes sur la structure cristalline. Le choix du substrat est essentiel pour pouvoir contraindre et déformer la maille du LSMO afin de moduler ses propriétés structurales, magnétiques et électriques. Le chapitre est structuré en trois parties : le traitement du substrat, la croissance des couches minces et leurs caractérisations physiques.

V.1. Choix du substrat

Pour comprimer la structure du LSMO dans le plan du substrat et induire un étirement (ou extension) de la structure (et donc du paramètre de maille) hors-du-plan des couches minces, des substrats monocristallins d'aluminate de lanthane (LaAlO_3) ont été utilisés. Les substrats utilisés sont commercialisés par Crystal GmbH (Berlin, Allemagne). Les monocristaux sont obtenus par la méthode de croissance de Czochralski. Les substrats sont polis sur les deux faces. La rugosité de surface du substrat est inférieure à 0,5 nm. Les substrats sont orientés selon la direction $[001]$. Ces substrats sont cependant maclés.

Le LaAlO_3 , plus communément abrégé en LAO, est un oxyde avec une structure pérovskite distordue pseudo-cubique. À 25 °C, le LAO a une structure rhomboédrique avec un angle $\alpha = 90,096^\circ$ et adopte une structure cubique au-delà de 435 °C avec un paramètre de maille $a = 3,7896 \text{ \AA}$. [182] Cet oxyde est caractérisé par une densité de 6,51 g/cm³, un point de fusion de 2453 K, un coefficient d'expansion thermique de $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et une constante diélectrique de 24,5. [149] Pour rappel, le coefficient d'expansion thermique du LSMO est de $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [151] Les expansions thermiques du LAO et du LSMO sont du même ordre de grandeur. Le désaccord de maille entre le LSMO et le LAO est de 2,6 %.

Comme dans le cas des substrats de $\text{SrTiO}_3(001)$ utilisés dans les chapitres III (optimisation du LSMO) et IV (étude des jonctions), un traitement de la surface du substrat de LAO est nécessaire. À des températures élevées (dépôt du LSMO à 700 °C), le LAO a une structure cubique [Figure V-1 (a)] composée d'une alternance de plans de LaO et de AlO_2 . Trois types de terminaisons à la surface du substrat sont possibles :

i) une terminaison unique en LaO avec des marches de la taille d'une maille de LaAlO_3 ($a_{\text{LAO}} \sim 3,79 \text{ \AA}$) illustrée en Figure V-1 (b),

ii) une terminaison unique en AlO_2 avec des marches de la tailles d'une maille de LaAlO_3 ($a_{\text{LAO}} \sim 3,79 \text{ \AA}$) illustrée en Figure V-1 (c), ou

iii) une terminaison mixte de LaO- AlO_2 avec des marches séparées d'une demi-maille de LaAlO_3 ($a_{\text{LAO}}/2 \sim 1,90 \text{ \AA}$).

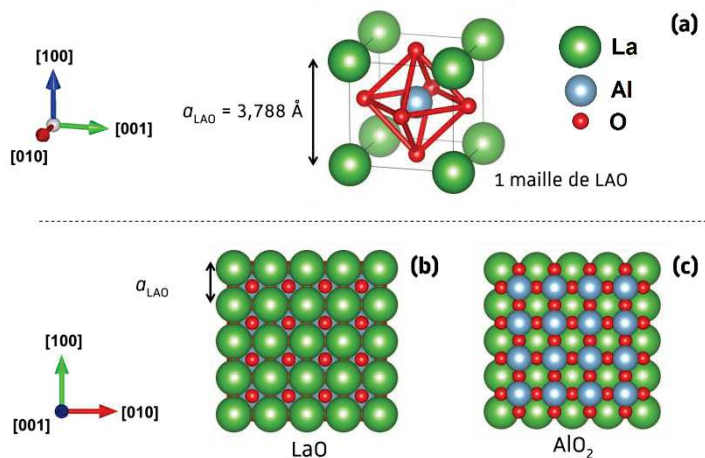


Figure V-1 : Représentation d'une maille de LaAlO_3 et de son site octaédrique formé entre les atomes d'oxygène (a), d'une surface terminée par un plan de LaO (b) et par un plan de AlO_2 (c).

De nombreuses études se sont penchées sur le traitement de ces substrats. Les premières études datent de l'optimisation de la croissance des couches minces de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sur des substrats de LAO, présentant un désaccord de maille inférieur à 2 %. Comme le STO, le LAO est largement utilisé pour l'élaboration d'oxydes fonctionnels et une des principales utilisations est l'étude des gaz d'électrons bidimensionnels (2DEG) à l'interface avec une couche mince de STO. Les traitements proposés sont différents de ceux appliqués au STO(001). Aucun traitement en solution (acide ou basique) n'est étudié. Seuls des traitements thermiques ont été réalisés. Ces traitements mis en évidence par Wang *et al.* en 1995 et Yao *et al.* en 1997 ont montré que la stœchiométrie de la terminaison de surface était dépendante de la stimulation thermique appliquée au substrat. [183]–[185] La surface est terminée en AlO_2 de la température ambiante à 150 °C et en LaO au-delà de 250 °C. Entre 150 et 250 °C, la terminaison de surface est mixte contenant un mélange de lanthane, d'aluminium et d'oxygène.

Le dépôt du LSMO par ablation laser pulsé sera réalisé à haute température (700 °C). Il est donc impossible de démarrer le dépôt à partir d'une surface terminée en AlO_2 et seul un départ d'une surface terminée en LaO est envisageable. Une terminaison en LaO est équivalente à une terminaison en SrO dans le cas du STO et la terminaison initiale de la couche de LSMO sera en MnO_2 . La terminaison finale, dans le cas d'une croissance couche par couche, sera en $(\text{La,Sr})\text{O}$. Appliquée à une jonction, de type $\text{LAO}(001)|\text{LSMO}|\text{STO}|\text{LSMO}|\text{CoFe}_2|\text{Ti}$, ce type de terminaison correspond à une configuration semblable à la jonction J-3.

Le traitement à réaliser consiste donc en un recuit du substrat à haute température sous air pour obtenir une surface présentant des marches homogènes, lisses et à terminaison chimique unique en LaO.

Une étude AFM préliminaire a été réalisée sur la surface des $\text{LAO}(001)$ commerciaux en sortie de leur emballage. Des images de la topographie et de la phase du signal AFM sont présentées en Figure V-2 (a-b). La phase semble être homogène et ne permet pas de différencier une terminaison d'une autre. La topographie permet quant à elle l'observation de marches à la surface du substrat présentant une certaine rugosité liée à la présence de trous, d'adatomes, de marches, etc. Un profil en section transversale correspondant à l'image topographique est donné en Figure V-2 (c). Le profil met en évidence cette rugosité et la présence des défauts à la surface des marches (marches irrégulières). Une rms de 0,327 nm est donnée à titre indicatif sur une zone $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Sur une marche, la rugosité est estimée à 0,15(2) nm.

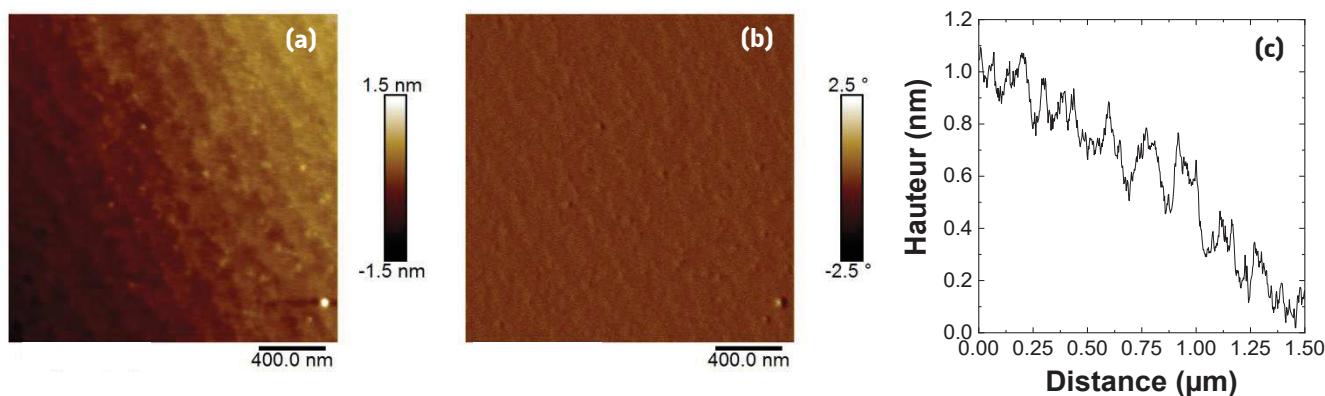


Figure V-2 : Images AFM topographique (a) et de phase (b) de la surface d'un substrat de $\text{LAO}(001)$ commercial tel que reçu, sans traitement. Exemple de profil de section transversale de ce substrat (c).

Plusieurs tests dépendant de la température et de la durée de traitement ont été réalisés. Il s'est avéré qu'un traitement à 1200 °C permettait d'obtenir des marches uniformes et qu'en fonction du temps de traitement il était possible d'obtenir un type unique de terminaison. À titre illustratif, la Figure V-3 donne deux exemples de traitement thermiques réalisés à 1200 °C avec deux temps de traitement, un pendant 3 h (a) et l'autre pendant 10 h (b). Dans tous les cas, les surfaces observées en topographie semblent

identiques avec des marches entre 100 et 150 nm de largeur pour 3 h de traitement et entre 150 et 200 nm de largeur pour 10 h de traitement. En augmentant le temps de traitement, la largeur des marches semble augmenter. Ce phénomène a également été observé pour les traitements thermiques post-traitement chimique sur le STO. Il se peut également que cela dépende de l'inclinaison locale de la surface et la position sur l'échantillon. La rms sur une marche est de l'ordre de 0,06(1) nm pour ces deux échantillons. La rugosité sur une marche a été diminuée par deux, voire par trois, ce qui confirme la reconstruction et le lissage des marches. Un profil de section transversale correspondant à l'image topographique de la surface traitée pendant 10 h confirme la présence de marches homogènes, lisses et séparées par une hauteur équivalente à une maille de LaAlO_3 . La phase pour un traitement de 3 h met en évidence la présence de deux terminaisons à la surface de l'échantillon, ce que ne montre pas de manière évidente l'image topographique correspondante. La phase obtenue pour le traitement de 10 h est homogène et aucune différence de contraste n'est observée, ce qui suggère l'existence d'une terminaison unique. Il est donc préférable d'augmenter le temps du traitement thermique (10 h) pour être certain de s'affranchir de toute présence résiduelle de AlO_2 à la surface du substrat même si l'image topographique en AFM semble déjà optimale.

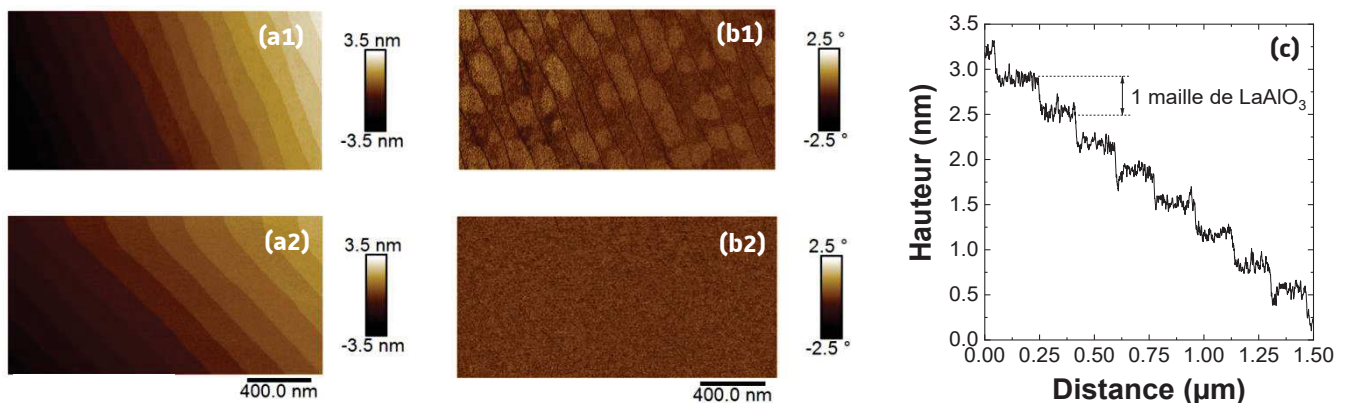


Figure V-3 : Images AFM topographiques (a) et de phase (b) de la surface d'un substrat de $\text{LAO}(001)$ après un traitement thermique à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h (a1-b1) et après un traitement thermique de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 h (a2-b2). Profil de section transversale du substrat traité à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 h (c).

V.2. Conditions de croissance du LSMO sur $\text{LAO}(001)$

Les couches minces sont élaborées par ablation laser pulsé, sur le même dispositif que celui décrit dans les chapitres III (optimisation du LSMO) et IV (jonctions sur STO). Certains paramètres restent inchangés : la température de dépôt à $700\text{ }^\circ\text{C}$, la fluence à $0,8\text{ J/cm}^2$, la distance cible-substrat de 55 mm, le vide de base à $3,10^{-8}$ mbar, la fréquence fixée à 5 Hz et la longueur d'onde du laser à 248 nm. Seuls deux paramètres sont modifiés et étudiés : l'influence de la pression partielle en oxygène pendant la croissance et l'influence de l'épaisseur de la couche mince. Tous les autres paramètres sont conservés à l'identique. La même cible de LSMO a été utilisée.

V.3. Suivi de la croissance et morphologie des couches minces

La morphologie de la surface des échantillons peut être étudiée *in situ* pendant la croissance des couches minces avec le RHEED et *ex-situ* par AFM en *tapping mode*. Ces deux techniques ont été utilisées.

Quatre clichés RHEED sont présentés en Figure V-4. Le premier cliché (a) correspond à la surface du substrat de $\text{LAO}(001)$ avant tout dépôt à $700\text{ }^\circ\text{C}$. Les taches de diffraction observées sont caractéristiques d'une surface monocristalline lisse. Les trois clichés regroupent les trois types de morphologie finale

pouvant être obtenue. Le deuxième cliché (b) correspond à la surface de l'échantillon après un dépôt de 30 nm de LSMO sous une pression de 0,1 mbar. Le cliché obtenu, composé de tiges, est caractéristique d'une croissance couche par couche bidimensionnelle. Le troisième cliché (c) correspond à la surface d'une couche mince de 19 nm déposée sous une pression de 0,3 mbar. La surface obtenue présente un mélange de tiges et de taches isolées et est caractéristique d'une surface mixte entre une croissance couche par couche en 2D et la formation d'îlots en 3D. Dans ces deux configurations (b et c) il est possible de suivre la croissance par les oscillations RHEED de la tache spéculaire. Le dernier cliché (d) est obtenu pour une couche de LSMO de 24 nm à 0,5 mbar. Le cliché est composé essentiellement de taches sur un fond de tiges moins intenses et est caractéristique d'une surface en 3D. Dans cette configuration, le suivi RHEED par les oscillations est difficile, voire même impossible du fait de la pression importante du dépôt (diffusion des électrons importante).

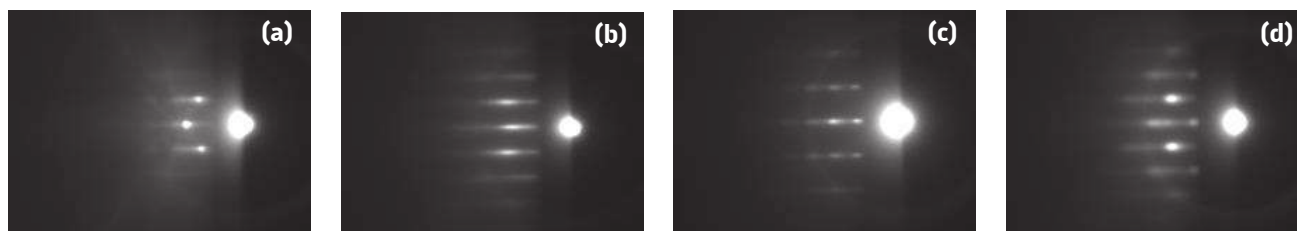


Figure V-4 : Clichés RHEED d'un substrat de LAO(001) avant dépôt à 0,1 mbar en O₂ (a), après un dépôt de 30 nm de LSMO à 0,1 mbar en O₂ (b), après un dépôt de 19 nm de LSMO à 0,3 mbar en O₂ (c) et après un dépôt de 24 nm de LSMO à 0,5 mbar en O₂ (d), le tout à une température de 700 °C.

Une étude topographique en AFM réalisée sur les couches minces de LSMO déposées sur LAO(001) a été réalisée pour étudier la morphologie de surface des couches minces. Cette étude permet de corréler la topographie de surface avec les clichés RHEED observés pendant la croissance et présentés précédemment.

Trois types de surface ont pu être observés. Le premier type de surface, présenté en Figure V-5 (a), est obtenu pour les échantillons les plus minces (< 10 nm). La surface permet d'observer la présence des marches initialement présentes à la surface du substrat avant dépôt comme présenté sur la Figure V-3 (b). À titre purement indicatif et pour comparaison avec les deux autres types de surface, une rms de 0,18 nm a pu être estimée. Le deuxième type de surface, présenté en Figure V-5 (b), a été obtenu pour les échantillons ayant des épaisseurs intermédiaires comprises entre 10 et 20 nm. La surface obtenue présente une rugosité plus importante (0,2 nm) et la présence des marches initiales s'est estompée. Le troisième type de surface observé, présenté en Figure V-5 (c), est obtenu pour les échantillons les plus épais (> 20 nm). Les marches du substrat ne sont plus observables et la rugosité à la surface de l'échantillon est nette, avec des valeurs de l'ordre de 0,38 nm.

L'influence de la pression n'est pas présentée ici. De manière générale, plus la pression augmente et plus la rugosité à la surface de l'échantillon augmente et tend vers une surface similaire à celle présentée en Figure V-5 (c).

Les clichés RHEED (Figure V-4) sont cohérents avec les images AFM (Figure V-5) et décrivent bien les trois types de croissance rencontrés, à savoir 2D, mixte et 3D.

On peut en conclure que pour de faibles épaisseurs, la maille est suffisamment contrainte pour permettre une croissance couche par couche mais qu'après seulement quelques nanomètres la surface tend vers une croissance tridimensionnelle caractérisée par la perte des marches du substrat et une augmentation de la rugosité de surface.

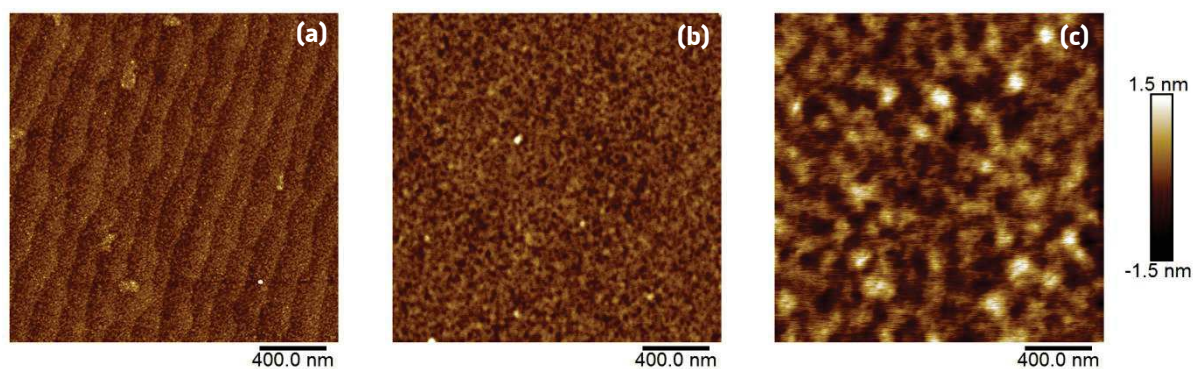


Figure V-5 : Exemples d'images topographiques d'AFM obtenus sur des couches minces de LSMO de 6 nm (a), 9 nm (b) sous une pression de 0,5 mbar en O₂ et de 24 nm sous une pression de 0,3 mbar en O₂ déposés sur LAO(001).

V.4. Évolutions de la structure cristalline du LSMO en fonction de la pression et de l'épaisseur

Différentes études cristallographiques ont été réalisées pour comprendre l'influence de la pression et de l'épaisseur sur la structure cristalline des couches minces de LSMO déposées sur du LAO(001). Ces résultats pourront être comparés au LSMO optimisé et déposé sur du STO(001) dont la maille est moins contrainte. Quatre types de mesures ont été réalisés : des mesures en configuration θ - 2θ (orientation de la croissance), des ϕ -scans (épitaxie), des ω -scans (mosaïcité) et des cartographies du réseau réciproque (paramètres de maille).

Quatorze échantillons ont été réalisés pour cette étape. Pour tous les échantillons, le LSMO est orienté selon la direction $[001]$ identique à celle du substrat LAO(001). La croissance est de type $[100]_{\text{LAO}(001)} || [100]_{\text{LSMO}(001)}$. Les trois diffractogrammes présentés en Figure V-6 (a) permettent d'observer des déplacements des pics de diffraction du LSMO pour des épaisseurs similaires (à 4 nm près) en fonction des conditions de pression pendant le dépôt. Un déplacement du pic vers les hauts angles est synonyme d'une diminution du paramètre hors du plan tandis qu'un déplacement du pic vers les bas angles est synonyme d'une augmentation du paramètre hors du plan du LSMO.

Des ϕ -scans du substrat et du LSMO sont représentés en Figure IV-3 (b). Les ϕ -scans sont les mêmes quelles que soient les conditions de dépôt et l'épaisseur de la couche de LSMO. La superposition des maxima d'intensité tous les 90° entre le ϕ -scan du LAO et le ϕ -scan du LSMO mettent en évidence l'épitaxie du LSMO sur le LAO(001). Ils confirment la symétrie de type 4 de la maille.

Un ω -scan a été réalisé sur une couche mince de LSMO de 9 nm réalisée sous une pression en oxygène de 0,5 mbar. On s'est intéressé à cet échantillon car il présente les propriétés magnétiques recherchées et qui seront présentées plus tard dans ce chapitre. Les largeurs à mi-hauteur des ω -scans du nœud (002) du LAO et du LSMO sont de $0,031(1)^\circ$ et de $0,077(1)^\circ$, respectivement. On trouve un facteur deux entre la mosaïcité du substrat et celle de la couche mince de LSMO pour une couche mince qui ne fait que 9 nm d'épaisseur. À titre comparatif, la mosaïcité d'une couche de 30 nm de LSMO déposée sur du STO(001) était de $0,070(1)^\circ$ [et de $0,023(1)^\circ$ pour le STO]. Il n'y a donc pas de grande différence liée à la déformation de la structure de la maille du LSMO contrainte.

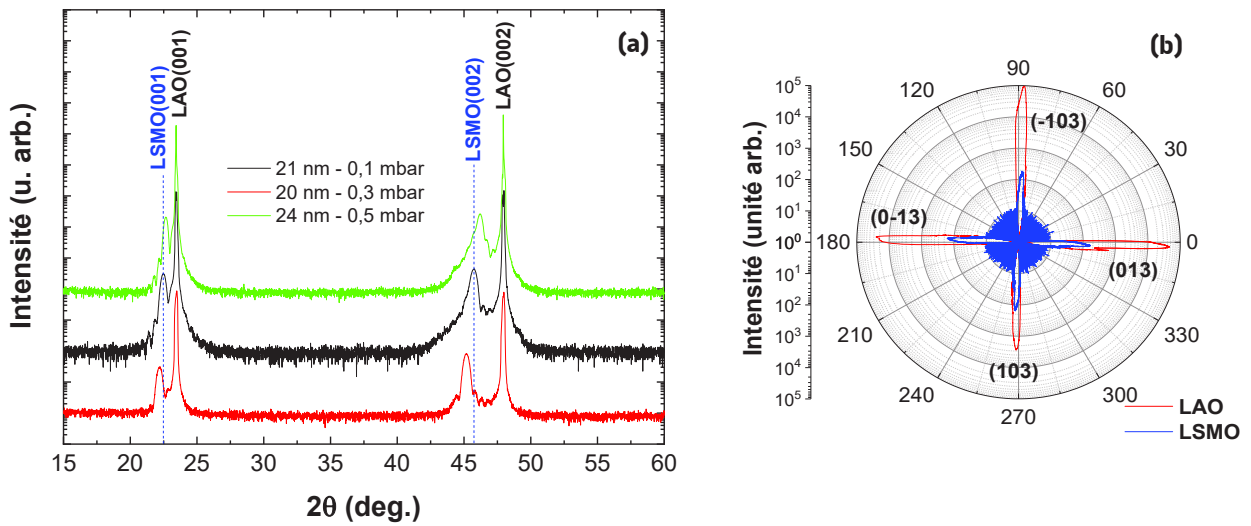


Figure V-6 : Diffractogrammes de couches minces de LSMO déposées sur des substrats de LAO(001) par PLD en fonction de la pression de dépôt en oxygène et de l'épaisseur du LSMO (a). ϕ -scans réalisés sur les nœuds (013) du LAO et du LSMO (b).

Pour déterminer avec précision les paramètres de maille du LSMO dans le plan ($a = b$) et hors du plan (c) de la couche mince en fonction des conditions de dépôt, des cartographies du réseau réciproque ont été réalisées. Deux exemples montrent en Figure V-7 le plus et le moins contraint des échantillons. Les mêmes échelles ont été conservées pour permettre une comparaison plus aisée. Les cartographies du réseau réciproque sont réalisées sur les nœuds (013) et (103) du LAO et du LSMO pour extraire les paramètres b et c (013) et a et c (103).

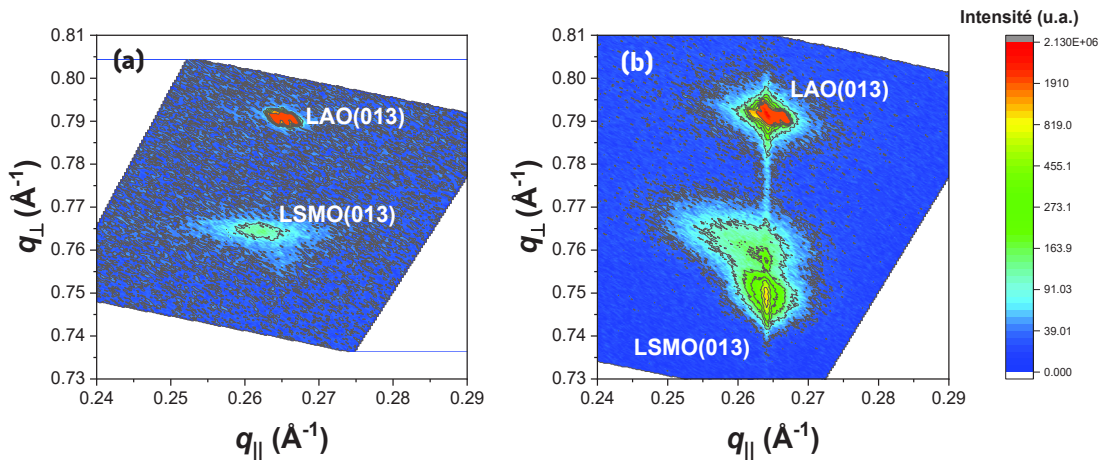


Figure V-7 : Cartographies du réseau réciproque de deux couches minces de LSMO déposées sur du LAO(001) élaborées dans des conditions différentes : 100 nm à 0,1 mbar en O_2 [$c_{LSMO} = 3,924(2) \text{ \AA}$] (a) et 26 nm à 0,3 mbar en O_2 [$c_{LSMO} = 4,000(2) \text{ \AA}$] (b).

Les évolutions de ces paramètres de maille en fonction de l'épaisseur de la couche en LSMO et de la pression de dépôt sont présentées en Figure V-8 (a) pour les paramètres de maille dans le plan et en Figure V-8 (b) pour les paramètres de maille hors du plan. L'évolution du volume de la maille du LSMO est donnée en Figure V-8 (c). Seules sont représentées les couches minces de LSMO ayant une épaisseur comprise entre 5 et 30 nm.

Quelles que soient les conditions de dépôt ou l'épaisseur en LSMO le paramètre de maille dans le plan du LSMO est identique à celui du LAO à $\pm 0,005 \text{ \AA}$ pour des épaisseurs inférieures à 30 nm. La structure du LSMO est complètement contrainte sur le substrat. Le paramètre de maille hors du plan diminue lorsqu'augmente l'épaisseur de la couche, tendance qui est observée pour toutes les pressions de dépôt. En augmentant l'épaisseur la contrainte d'étirement de la couche mince par le substrat s'atténue. La pression a

une influence non négligeable sur la contrainte exercée sur le LSMO. Cette contrainte est maximale pour une pression de 0,3 mbar en O₂. À cette pression la variation du paramètre hors du plan en fonction de l'épaisseur est minimale à ± 0,01 Å. Les couches minces de LSMO élaborées sous une pression de 0,5 mbar permettent d'observer une variation du paramètre hors du plan en fonction de l'épaisseur la plus importante. À faible épaisseur (< 10 nm), la structure est contrainte avec un paramètre de maille de 3,98 Å tandis qu'à 24 nm, le paramètre de maille est de 3,92 Å.

Le volume de la maille du LSMO est quasi constant pour des pressions inférieures à 0,5 mbar et tend à diminuer lorsqu'augmente l'épaisseur pour une pression de 0,5 mbar. Dans tous les cas le volume de la maille du LSMO en couche mince est inférieur au volume du LSMO massif à 58,86 Å³.

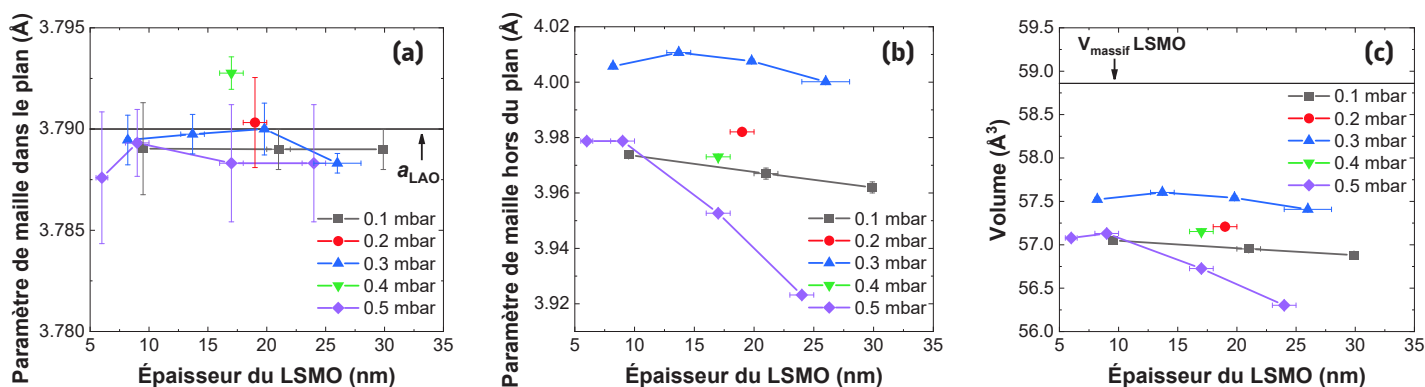


Figure V-8 : Évolution des paramètres de maille dans le plan (a) et hors du plan (b) et des volumes de la maille (c) du LSMO déposé en couches minces sur LAO(001) en fonction de l'épaisseur de la couche et de la pression de dépôt.

V.5. Effets observables sur les propriétés magnétiques

Il est possible de moduler les propriétés magnétiques du LSMO juste par une modification de son épaisseur ou de ses conditions de dépôt (fluence, température, pression...). Cette influence a déjà été mise en évidence dans le chapitre III traitant de l'optimisation du LSMO sur STO(001). Dans ce chapitre, la couche de mince de LSMO subit une influence supplémentaire, celle du substrat qui présente un désaccord de maille six fois plus important qu'avec le STO ($\Delta_{\text{STO|LSMO}} = 0,4 \%$, $\Delta_{\text{LAO|LSMO}} = 2,6 \%$). Deux types d'influences distinctes ont pu être observés, le premier sur la température de Curie qui sature à 325 K pour les couches de LSMO sur STO alors qu'elle est de 375 K pour le LSMO massif et le deuxième sur l'anisotropie magnétique du LSMO.

V.5.1. Influence de la pression et de l'épaisseur des couches minces sur la température de Curie

Des mesures ZFC-FC ont été réalisées sur l'ensemble des couches de LSMO déposées sur LAO(001). Ces mesures ont été réalisées avec le champ appliqué dans le plan des couches minces selon la direction [100] du LAO(001). Un exemple de ZFC-FC est donné en Figure V-9 (a) sur une couche mince de LSMO de 17 nm réalisée sous une pression partielle en oxygène de 0,5 mbar. Pour les échantillons les plus fins (< 15 nm) et déposés aux pressions les plus faibles (0,1 mbar), une valeur de T_c est difficile à extraire des ZFC-FC à cause d'une faible aimantation du champ de mesure (200 Oe). Une évolution de la T_c en fonction de l'épaisseur de la couche en LSMO et de la pression de dépôt est donnée en Figure V-9 (b). La T_c tend à augmenter avec l'épaisseur de la couche jusqu'à obtenir une T_c de 350 K pour une couche mince de 25 nm sous une pression de 0,5 mbar. La structure du LSMO est contrainte différemment en fonction de la pression et de manière non linéaire. L'évolution de la T_c en fonction de la pression pour une épaisseur donnée ne suit donc pas de variation linéaire, mais dépend de la contrainte exercée sur les paramètres de maille du LSMO.

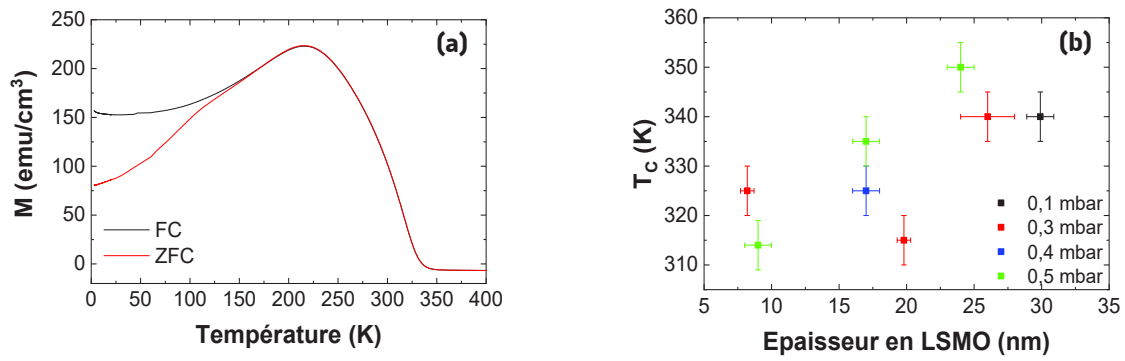


Figure V-9 : ZFC-FC d'une couche mince de LSMO de 17 nm sur LAO(001) obtenue sous une pression de 0,5 mbar en O₂. La mesure est réalisée sous un champ de 200 Oe appliqué dans le plan des couches (a). Variation de la température de Curie en fonction de la pression partielle en oxygène et de l'épaisseur de la couche de LSMO (b).

V.5.2. Influence de la pression et de l'épaisseur des couches minces sur l'anisotropie magnétique

La Figure V-10 regroupe l'ensemble des cycles d'hystérésis réalisés à 3 K en configuration parallèle selon la direction [100] du LAO(001) et en configuration perpendiculaire selon la direction [001] du LAO(001) sur les couches minces de LSMO ayant des épaisseurs comprises entre 8 et 30 nm et déposées à des pressions partielles en oxygène de 0,1, 0,3 et 0,5 mbar. Tous les cycles sont normalisés par rapport à l'aimantation à saturation. Cette normalisation a deux objectifs. En premier lieu, elle permet une comparaison plus aisée des composantes magnétique parallèle et perpendiculaire du LSMO. Le deuxième est lié à la mesure elle-même. Pour de faibles épaisseurs et pour la plus basse pression (0,1 mbar), les moments magnétiques mesurés sont très faibles (et donc les erreurs sont importantes) mais une fois rapportés en emu/cm³, l'aimantation à saturation dépasse de beaucoup l'aimantation à saturation du LSMO massif (~600 emu/cm³).

Tous les dépôts réalisés sous une pression de 0,1 mbar ne permettent pas d'obtenir une anisotropie magnétique car les courbes $M(H)$ en configurations parallèle et perpendiculaire sont parfaitement superposées. La seule influence observée porte sur l'ouverture du cycle et l'augmentation du champ coercitif quand l'épaisseur du LSMO augmente.

À 0,3 mbar on observe des différences en fonction de l'épaisseur de la couche de LSMO. À 8 nm, aucune différence n'est observée entre les deux cycles, comme dans le cas des couches minces réalisées sous une pression de 0,1 mbar. Cependant, en augmentant son épaisseur à 20 nm, une différence d'anisotropie est obtenue et l'axe de facile aimantation sort du plan. En configuration perpendiculaire, le cycle est plus ouvert avec une aimantation rémanente ($M_{R(\perp)}$ à 0,4 de $M_{S(\perp)}$) et un champ coercitif ($H_{C(\perp)} = 2200$ Oe) plus élevés qu'en configuration parallèle ($M_{R(\parallel)}$ à 0,15 de $M_{S(\parallel)}$ et $H_{C(\parallel)} = 930$ Oe). Pour une épaisseur de 26 nm, soit 6 nm de plus que la précédente, l'anisotropie magnétique perpendiculaire semble se dégrader car la rémanence et le champ coercitif diminuent légèrement ($M_{R(\perp)}$ à 0,34 de $M_{S(\perp)}$ et $H_{C(\perp)} = 1250$ Oe). La configuration tend lentement vers une anisotropie dans le plan avec l'épaisseur ($M_{R(\parallel)}$ à 0,25 de $M_{S(\parallel)}$ et $H_{C(\parallel)} = 550$ Oe).

La pression qui s'avère être la plus intéressante d'un point de vue magnétique est celle à 0,5 mbar. Quelle que soit l'épaisseur, même pour la plus faible de 9 nm, une anisotropie magnétique perpendiculaire est observée. La meilleure configuration est obtenue pour l'épaisseur la plus faible avec l'aimantation rémanente la plus élevée mais proche de celle de la couche de 26 nm de LSMO à 0,3 mbar ($M_{R(\perp)}$ à 0,35 de $M_{S(\perp)}$ et $H_{C(\perp)} = 1200$ Oe). Les champs coercitifs sont proches quelle que soit l'épaisseur. L'ensemble des valeurs d'aimantation rémanente et de champ coercitif pour la pression de 0,5 mbar est résumé dans le Tableau V-1.

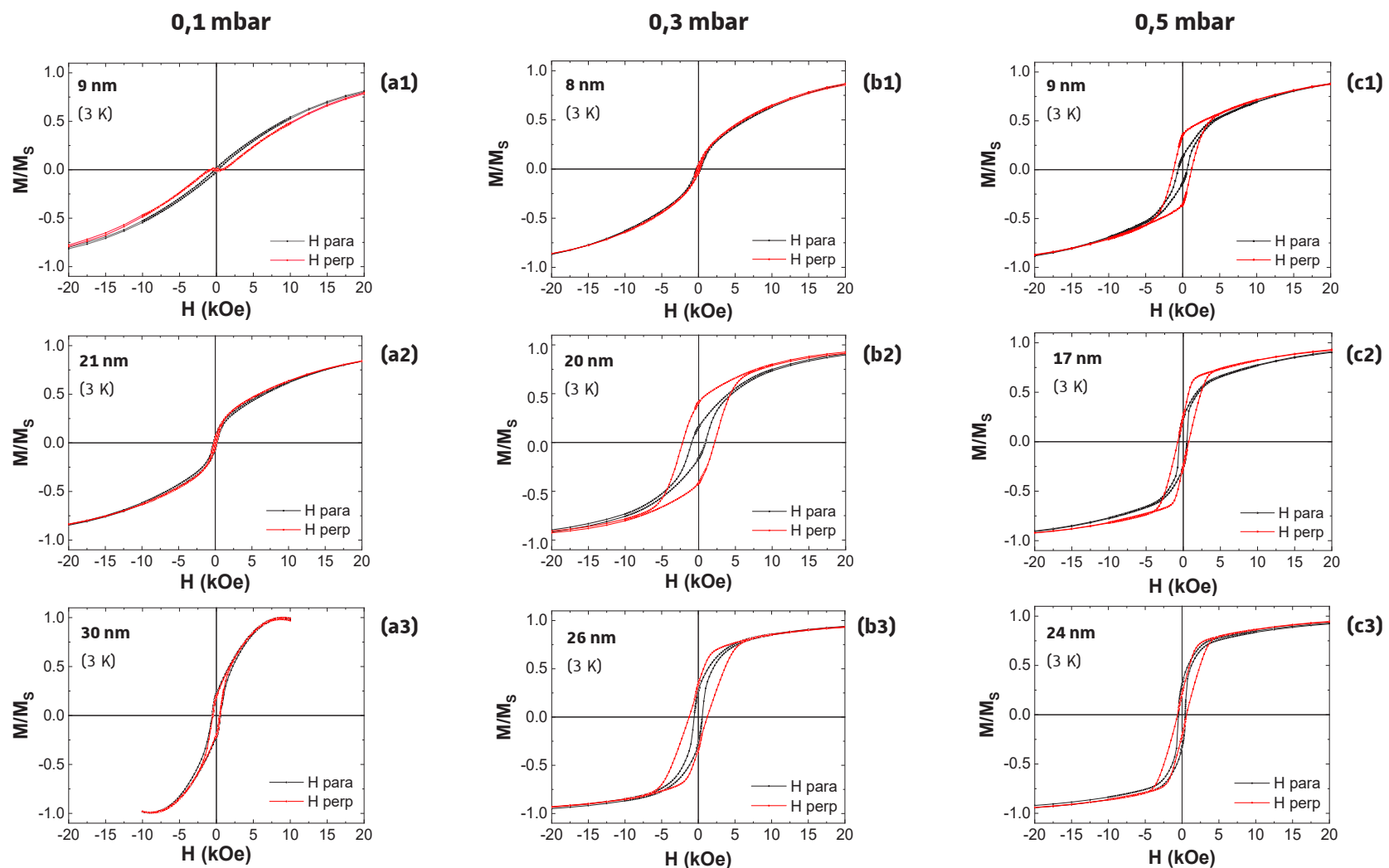


Figure V-10 : Cycles d'hystérésis normalisés en configuration parallèle (en noir – champ magnétique appliqué selon la direction $[100]$ du LAO(001)) et en configuration perpendiculaire (en rouge – champ appliqué selon la direction $[001]$ du LAO(001)) pour des couches minces de LSMO de 9 nm (a1), 21 nm (a2) et 30 nm (a3) déposées sur LAO(001) sous une pression en oxygène de 0,1 mbar, de 8 nm (b1), 20 nm (b2) et de 26 nm (b3) sous une pression en oxygène de 0,3 mbar et de 9 nm (c1), 17 nm (c2) et 24 nm (c3) sous une pression en oxygène de 0,5 mbar. Toutes les mesures été faites à 3 K.

Tableau V-1 : Valeurs des aimantations rémanentes et des champs coercitifs en fonction de la configuration du champ appliqué à 3 K pour les trois couches minces de LSMO (9, 17 et 24 nm) déposées sous une pression de 0,5 mbar en O₂.

Épaisseur de la couche de LSMO	Champ appliqué en configuration perpendiculaire		Champ appliqué en configuration parallèle	
	$M_{R(\perp)}/M_{S(\perp)}$	$H_{C(\perp)}$ (en Oe)	$M_{R(\parallel)}/M_{S(\parallel)}$	$H_{C(\parallel)}$ (en Oe)
9 nm	0,35	1200	0,12	630
17 nm	0,25	740	0,25	500
24 nm	0,20	620	0,30	450

Toujours à 0,5 mbar, on constate qu'en augmentant l'épaisseur et quelle que soit la configuration perpendiculaire ou parallèle, le champ coercitif diminue. Cependant en augmentant l'épaisseur en configuration perpendiculaire l'aimantation rémanente diminue par rapport à l'aimantation à saturation (passant d'un $M_{R(\perp)}/M_{S(\perp)}$ de 0,35 pour 9 nm à 0,20 pour 24 nm). À l'inverse, en configuration parallèle, en augmentant l'épaisseur de la couche de LSMO l'aimantation rémanente tend à augmenter et se rapprocher de l'aimantation à saturation (passant d'un $M_{R(\parallel)}/M_{S(\parallel)}$ de 0,12 pour 9 nm à 0,30 pour 24 nm). En augmentant l'épaisseur, l'anisotropie dans le plan tend augmenter au détriment de l'anisotropie perpendiculaire. Le système relaxe quand l'épaisseur augmente et l'anisotropie magnétocristalline l'emporte sur l'anisotropie de surface et l'aimantation tombe dans le plan.

À la lumière de ces résultats, on peut penser que la couche mince de LSMO de 9 nm à 0,5 mbar a une configuration similaire à la couche mince de LSMO de 20 nm à 0,3 mbar. Ces deux échantillons ont l'anisotropie magnétique perpendiculaire recherchée. Pourtant, l'échantillon le plus intéressant reste celui de 9 nm à 0,5 mbar. La différence réside dans leur champ coercitif. On va privilégier celui qui a le champ le plus faible (1200 Oe contre 2200 Oe) car son aimantation sera plus facile à manipuler. Les températures de Curie de ces deux échantillons sont identiques, de l'ordre de 315 K.

Les résultats obtenus sont cohérents par rapport à des travaux réalisés par Li *et al.* et publiés en 2019 pour des couches minces de $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ sur LAO(001) de différentes épaisseurs pour lesquelles ils observent une anisotropie perpendiculaire à faible épaisseur (10 nm) et qui tend vers une anisotropie dans le plan lorsque l'épaisseur augmente jusqu'à 30 nm. Ils observent le même type de variation du champ coercitif. Cependant dans leurs travaux certains paramètres de dépôt ne sont pas précisés ce qui rends difficile la comparaison qu'une même technique de croissance (PLD) soit utilisée dans les deux cas. Pour eux le changement d'anisotropie est dû à la présence de distorsions microstructurales à faible épaisseur et à une relaxation des contraintes à plus forte épaisseur. [186]

V.5.3. L'anisotropie magnétique perpendiculaire

L'échantillon qui présente le plus d'anisotropie magnétique perpendiculaire est la couche de LSMO de 9 nm réalisée sous une pression partielle en oxygène de 0,5 mbar. La Figure V-11 rappelle les cycles d'hystérésis obtenus en configuration parallèle selon la direction [100] du LAO(001) et perpendiculaire selon la direction [001] du LAO(001) à 3 K, et présente ceux obtenus à 300 K. À 3 K, l'aimantation à saturation du LSMO en configuration perpendiculaire tend vers l'aimantation à saturation du LSMO massif, à 600 emu/cm³, et atteint les 100 emu/cm³ à 300 K. Ceci s'explique par une diminution de l'aimantation avec la température et par une T_C supérieure à l'ambiante pour cet échantillon (Figure V-9). À température ambiante l'anisotropie magnétique perpendiculaire est moins nette qu'à 3 K, caractérisée par des moments magnétiques et des champs coercitifs plus faibles.

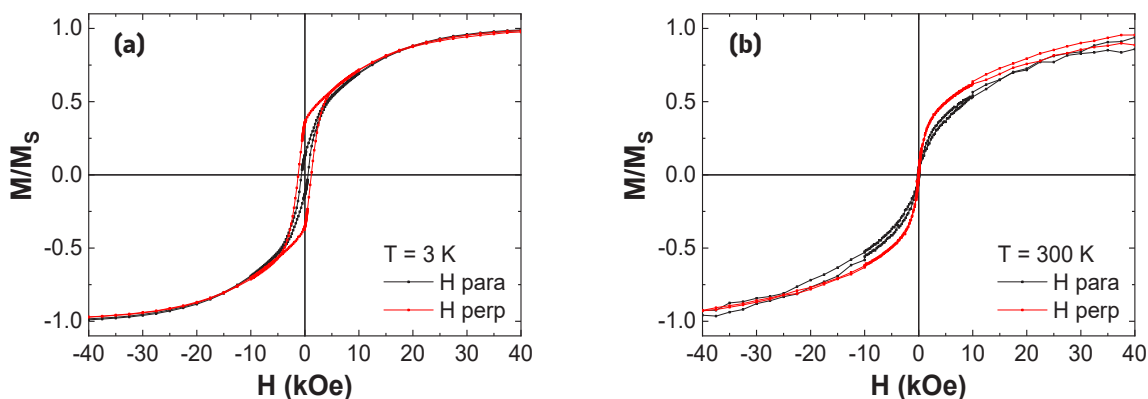


Figure V-11 : Cycles d'hystérésis normalisés à 3 K (a) et 300 K (b) d'une couche mince de LSMO de 6 nm élaborée sous une pression partielle en O_2 de 0,5 mbar en fonction de la configuration du champ appliqué.

V.5.4. Résonance ferromagnétique du LSMO avec une anisotropie magnétique perpendiculaire

Une étude de résonance ferromagnétique a été réalisée sur la couche mince de LSMO de 9 nm déposée sur LAO(001) sous une pression partielle en oxygène de 0,5 mbar, présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire. Cette étude a été réalisée à une température de 6 K pour des fréquences allant de 5 à 50 GHz, tous les 5 GHz. Deux exemples de spectres sont donnés en Figure V-12. Les résultats obtenus n'ont pas permis d'observer de pics de résonance quelle que soit la fréquence appliquée. Ce constat peut s'expliquer en partie par le champ coercitif de la couche mince : en comparant cet échantillon à la couche de LSMO de 9,6 nm déposée sur STO(001) (cf. III.4.4.3), le champ coercitif du LSMO déposé sur LAO(001) est de 1200 Oe contre 65 Oe pour la couche de LSMO déposée sur STO(001), le tout à 3 K. Une autre explication, bien plus justifiable, concerne le champ nécessaire à appliquer pour saturer l'aimantation. Ce champ est de l'ordre de la dizaine de kOe (visible sur la Figure V-11) contre une centaine d'Oe pour la couche de LSMO sur STO (Figure III-25). Il est donc difficile de penser que l'aimantation d'une telle couche puisse être manipulée par des effets spinorbitroniques.

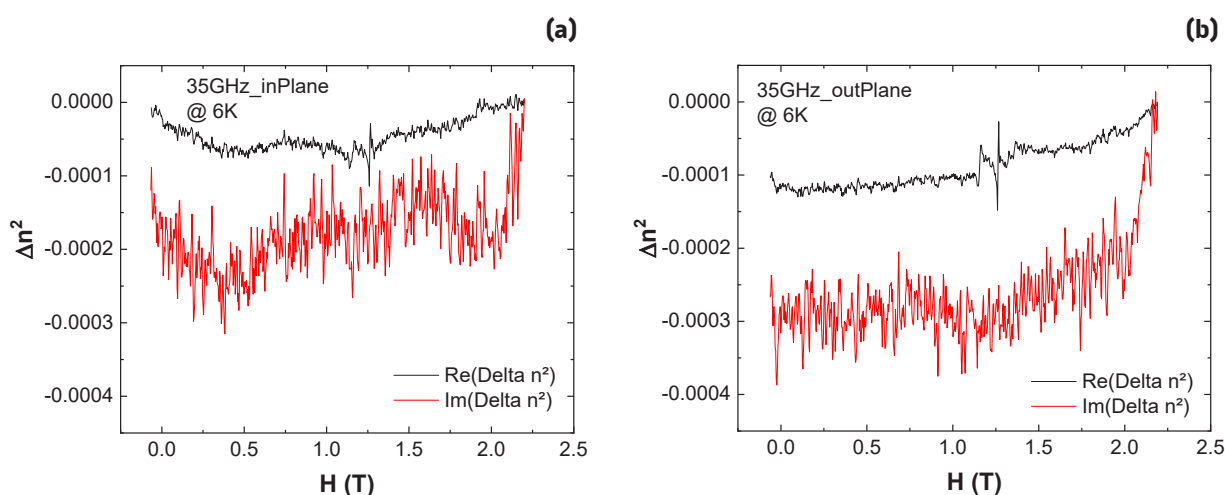


Figure V-12 : Spectre de résonance ferromagnétique sur une couche mince de 9 nm de LSMO déposée sur LAO(001) sous une de 0,5 mbar en O_2 avec le champ magnétique appliqué dans le plan (a) et hors du plan (b) à une fréquence de 35 GHz et à une température de 6 K.

V.6. Effets observables sur les propriétés électriques

L'ensemble des mesures électriques par effet Hall à température ambiante sont répertoriées dans le Tableau V-2. Deux facteurs ont été étudiés : l'épaisseur de la couche de LSMO déposée et la pression partielle en oxygène utilisée pendant la croissance. La concentration de porteurs a tendance à augmenter avec la pression variant de $0,104$ à $214 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Elle a tendance à augmenter en augmentant l'épaisseur pour une pression donnée, hormis pour l'épaisseur de 110 nm qui présente la plus faible concentration de porteurs mais la mobilité la plus élevée. Cet échantillon est d'ailleurs celui ayant le paramètre de maille hors du plan le plus faible (maille la moins contrainte). On remarque que pour une même pression, la résistivité augmente avec l'épaisseur et reste de l'ordre de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ sûrement car la couche présente moins de défauts que ceux se trouvant à côté de l'interface et est moins contrainte. La mobilité semble diminuer en augmentant la pression et augmente en augmentant l'épaisseur pour les plus faibles pressions ($0,1$ et $0,2 \text{ mbar}$). À $0,5 \text{ mbar}$ la mobilité diminue avec l'épaisseur en LSMO. Il est d'ailleurs connu que pour une meilleure conduction et pour conserver son caractère demi-métallique le LSMO nécessite un dépôt sous forte pression d' O_2 . Cela semble confirmer nos résultats.

Il est possible de comparer les propriétés électriques de l'échantillon présentant l'anisotropie magnétique perpendiculaire la plus nette avec la couche de LSMO optimisée sur $\text{STO}(001)$ présentant une anisotropie dans le plan et présentée en III.4.5. La concentration de porteurs pour le LSMO à anisotropie perpendiculaire est une décade supérieure à celle du LSMO dans le plan. La résistivité des deux LSMO ne présente pas de grande différence, elles sont comprises entre $1 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. La mobilité est deux fois plus importante dans la couche de LSMO ayant une aimantation dans le plan ($1,035 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) que celle présentant une aimantation perpendiculaire ($0,511 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ces différences restent donc minimes et peuvent être attribuées aux contraintes différentes exercées sur les deux couches.

Tableau V-2 : Mesures électriques par effet Hall sur une série de 8 couches minces de LSMO en fonction de l'épaisseur de la couche et de la pression partielle en oxygène utilisée pendant le dépôt.

Pression de dépôt (mbar d' O_2)	Épaisseur (nm)	Concentration de porteurs (10^{21} cm^{-3})	Résistivité ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
0,1	21	- 3,487	5,032	0,938
	110	- 0,104	0,179	3,440
0,2	19	- 2,327	2,286	1,191
0,3	14	- 2,092	2,806	1,247
	26	- 3,785	3,022	0,601
0,4	17	- 4,852	2,704	0,511
0,5	9	- 10,97	1,126	0,511
	17	- 214,0	1,433	0,023

Conclusions

Ce chapitre a permis d'étudier de manière approfondie la croissance du LSMO sur des substrats de $\text{LAO}(001)$.

La possibilité du traitement des substrats, comme dans le cas du $\text{STO}(001)$ dans le chapitre III, a été présentée et optimisée. La terminaison de surface souhaitée peut être obtenue seulement par un traitement thermique à haute température ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant 10 heures. Il s'agit d'un traitement très énergétique. Le substrat traité présente des terrasses lisses et homogènes avec des marches de hauteur équivalentes à une maille en LaAlO_3 avec une surface terminée en LaO .

Les couches minces de LSMO ont été élaborées dans les mêmes conditions que pour les couches minces de LSMO optimisées sur STO(001). Seuls deux paramètres ont été étudiés : l'épaisseur de la couche et l'influence de la pression partielle en oxygène.

Le suivi de la croissance par le biais du RHEED et l'observation de la surface par AFM permettent d'observer une évolution de la morphologie de la surface des couches minces en fonction de l'épaisseur du LSMO et de la pression de dépôt. Pour les couches les plus fines déposées dans des conditions de faible pression, la croissance est de type 2D avec une surface conservant la morphologie des marches initiales du substrat. Pour des couches plus épaisses déposées à plus forte pression, la croissance tend vers du 3D et la rugosité de surface augmente.

Les caractérisations structurales ont confirmé que la couche de LSMO est épitaxiée sur le LAO(001) et présente une faible mosaïcité. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour le LSMO optimisé sur STO(001). L'observation la plus importante est l'évolution des paramètres de maille hors du plan en fonction de l'épaisseur et de la pression. Les différences obtenues sont non négligeables sur la déformation de la structure. Dans le plan des couches, le LSMO est complètement contraint et s'aligne sur les mêmes paramètres de maille que le substrat. Le LSMO élaboré a donc une structure comprimée dans le plan et étiré hors du plan, la structure obtenue étant de type quadratique (également appelé pseudo-cubique).

La température de Curie évolue en fonction de la déformation de la structure et tend à augmenter avec les épaisseurs et la pression. Il est même possible d'obtenir des T_C supérieures à celles obtenues sur les couches minces de LSMO déposées sur STO. L'anisotropie magnétique perpendiculaire a pu être obtenue en modulant l'épaisseur de la couche et la pression de dépôt. Les bonnes conditions semblent être une pression élevée pour le suivi RHEED (0,5 mbar) et une épaisseur proche des 10 nm. En contrepartie, la déformation de la structure entraîne une baisse de la température de Curie de cet échantillon et se rapproche de la température ambiante. Cette conséquence n'est pas rédhibitoire puisque, comme le montre la partie IV.6, aucune TMR n'est mesurée au-delà de 160 K sur les jonctions LSMO|STO|LSMO|CoFe₂|Ti, même si l'on observe un double renversement magnétique à température ambiante. Cependant les jonctions sur STO sont très peu contraintes ($\Delta_{\text{STO|LSMO}} = 0,4 \%$) par rapport au LSMO sur LAO ($\Delta_{\text{LAO|LSMO}} = 2,6 \%$). Il est donc possible qu'il soit nécessaire de descendre plus bas en température pour un système plus contraint pour pouvoir observer une TMR.

Les propriétés électriques restent similaires à celles du LSMO sur STO(001) caractérisées par une concentration de porteur élevée, une faible résistivité et une faible mobilité.

L'anisotropie magnétique perpendiculaire a pu être obtenue, les conditions de dépôt et la morphologie de surface restant acceptables pour pouvoir être appliquée à des jonctions. Aucune jonction n'a été réalisée par faute de temps.

VI. Options envisagées pour le renversement des moments magnétiques du LSMO

Dans ce chapitre on s'intéresse aux différentes options envisageables à notre portée qui permettraient le renversement des moments magnétiques du LSMO sans application d'un champ magnétique externe. Deux options sont proposées. L'utilisation de l'injection de spin à partir d'un métal à fort couplage spin-orbite (Pt, Ir) ou d'un oxyde à base de ruthénium (SrRuO_3), et l'utilisation du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, un oxyde ferroélectrique pouvant présenter un couplage magnétoélectrique.

VI.1. L'injection de spin à partir d'un métal à fort couplage spin-orbite

VI.1.1. Le cas du platine et de l'iridium

Après l'optimisation du LSMO, l'élaboration et l'étude de jonctions, et la recherche des conditions pour obtenir un LSMO avec une anisotropie magnétique perpendiculaire, l'étape suivante consistait donc à rajouter au système une couche adjacente constituée d'un matériau à fort couplage spin-orbite. Cet objectif s'avère être plus complexe que prévu. Les matériaux de ce type les plus utilisés et les plus performants sont le platine, l'iridium ou encore le tungstène (présentant un effet Hall de spin intrinsèque).

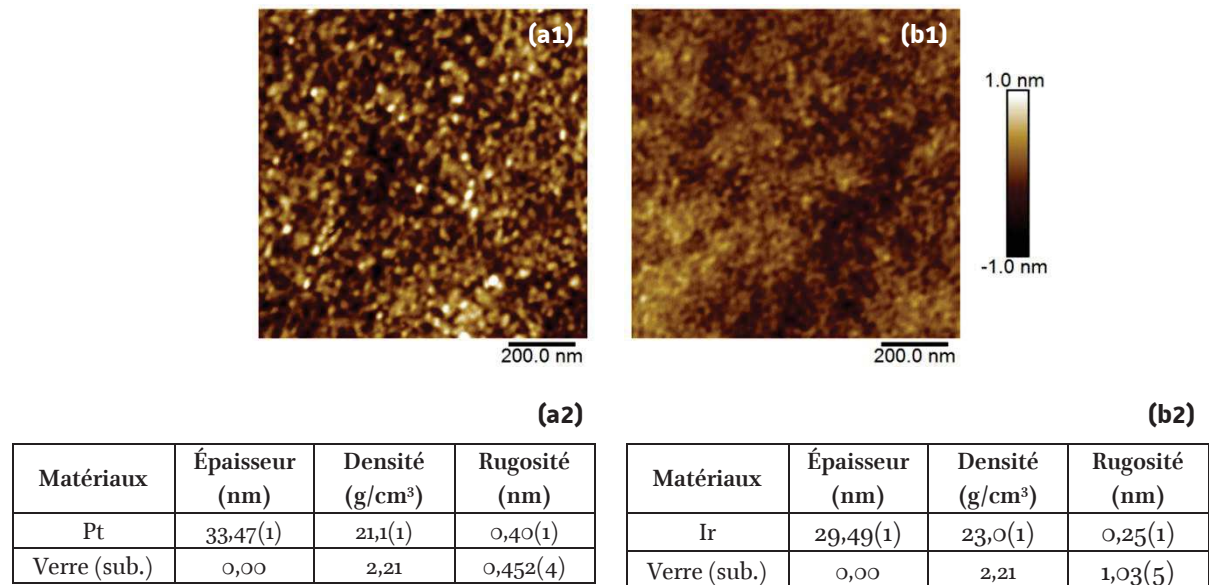


Figure VI-1 : Images AFM topographiques d'une couche mince de 33 nm de platine (a1) et d'une couche mince de 29 nm d'iridium (b1). Les couches sont déposées sur du verre à 30 °C, sous vide poussé. Résultats des simulations des réflectométries X réalisées sur ces mêmes échantillons : Pt (a2) et Ir (b2).

La Figure VI-1 présente des images AFM topographiques (en mode *tapping*) de deux couches minces, une de 33 nm de platine (a1) et une de 29 nm d'iridium (b1) déposées par PLD sur du verre à température ambiante (30 °C) et sous un vide poussé de 3.10^{-7} mbar. Des valeurs de rugosité rms de 0,286 nm et de 0,177 nm ont été mesurées sur $1 \mu\text{m}^2$ pour le platine et l'iridium, le tout pour des couches d'épaisseurs similaires à 4 nm près. Les épaisseurs des couches ont été obtenues par réflectométrie X en modélisant les spectres mesurés. L'épaisseur, la rugosité et la densité des couches sont résumées dans les tableaux de la Figure VI-1. La densité expérimentale de la couche mince de platine déposée ($21,1 \text{ g/cm}^3$) est proche de celle théorique ($21,461 \text{ g/cm}^3$, fiche JCPDS 00-004-0802). Pour l'iridium, la densité de la couche mince obtenue expérimentalement ($23,0 \text{ g/cm}^3$) est également proche de celle théorique ($22,56 \text{ g/cm}^3$, fiche JCPDS 00-006-0598). Les rugosités des couches sont relativement faibles. Elle est de 0,40 nm dans le cas du platine pour une rugosité de 0,45 nm pour le substrat. Le dépôt de platine conserve la rugosité initiale du substrat et se fait donc de manière homogène. La rugosité de l'iridium est de 0,25 nm, plus faible que celles du

platine et du substrat. La couche d'iridium diminue donc la rugosité initiale du substrat. Par rapport au platine, le dépôt de la couche d'iridium est de meilleure qualité. Les valeurs de rugosités obtenues par réflectométrie X sont cohérentes par rapport aux valeurs de rms estimées par AFM. Elles permettent d'affirmer que les dépôts réalisés permettent d'obtenir des surfaces lisses, de faible rugosité par rapport à l'épaisseur déposée et avec une surface homogène.

Suite à ces tests sur la qualité des couches minces déposées sur un substrat amorphe, sans contrainte cristallographique, une étude a été menée pour étudier la qualité (rugosité et orientation cristalline) des dépôts sur un substrat d'oxyde monocristallin et étudier l'évolution des propriétés structurales et morphologiques face à un traitement thermique (pendant le dépôt ou post-dépôt).

Il est nécessaire d'utiliser un substrat monocristallin orienté selon la direction $[001]$ présentant le même type de structure cristalline et un faible désaccord de maille entre le substrat et la couche de platine ou d'iridium pour induire la même orientation cristalline sur la couche métallique. Cette conservation de l'orientation est nécessaire pour pouvoir obtenir un système $\text{STO}(001)||\text{Pt ou Ir}|\text{LSMO}|\text{STO}|\text{LSMO}$ épitaxié avec une barrière qui est orientée avec les plans (001) perpendiculaires à l'axe de croissance. Cette orientation est nécessaire pour la filtration efficace des fonctions d'onde des spins up et down, ce qui contribue à l'obtention d'une TMR importante dans ces jonctions (cela fut également le cas dans le chapitre IV qui traite des MTJ à base de LSMO).

La couche métallique doit être insérée entre le substrat et la première couche de LSMO (électrode inférieure). La première couche de LSMO doit être déposée à chaud ($700\text{ }^\circ\text{C}$) et sous une pression partielle en oxygène de $0,1\text{ mbar}$. Ces conditions sont nécessaires pour obtenir une couche mince de LSMO optimisée (se référer au Chapitre III) et présentant les propriétés physiques recherchées.

Trois options de traitement thermique pendant le dépôt sont envisageables : *i*) déposer la couche métallique à température ambiante ($30\text{ }^\circ\text{C}$), puis réaliser un recuit *in-situ* à $700\text{ }^\circ\text{C}$, *ii*) déposer la couche métallique directement à chaud ($700\text{ }^\circ\text{C}$), ou *iii*) déposer la couche métallique à une température intermédiaire (par exemple $350\text{ }^\circ\text{C}$), puis réaliser un recuit *in-situ* à $700\text{ }^\circ\text{C}$. Dans tous les cas, pour procéder à la croissance de la couche suivante de LSMO, l'échantillon doit être *a posteriori* placé à $700\text{ }^\circ\text{C}$ et sous une pression partielle en oxygène de $0,1\text{ mbar}$. Ces trois options ont été réalisées. Le suivi des clichés RHEED pendant le dépôt d'une couche mince d'iridium sur $\text{STO}(001)$ sont présentés en Figure VI-2. Ce suivi est un exemple représentatif de l'ensemble des tests réalisés. On constate qu'à $350\text{ }^\circ\text{C}$ le dépôt d'iridium (à 10^{-7} mbar) présente un motif de tiges caractéristique d'une surface bidimensionnelle, donc de très faible rugosité mais qu'après un recuit à $700\text{ }^\circ\text{C}$ et au passage sous une pression en oxygène de $0,1\text{ mbar}$ la couche d'iridium réagit physiquement et non chimiquement [aucune oxydation présente – se référer au diffractogramme de la Figure VI-3 (c)] et le cliché obtenu présente un motif de taches caractéristique d'une surface tridimensionnelle.

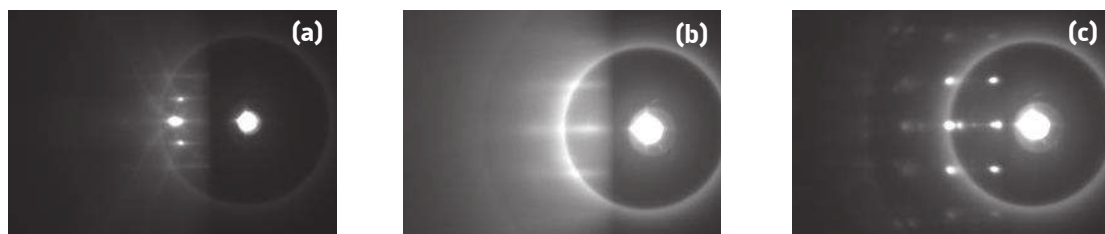


Figure VI-2 : Clichés RHEED d'un substrat de $\text{STO}(001)$ à $350\text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression de 1.10^{-7} mbar (a), et d'une couche mince d'iridium de $\sim 4\text{ nm}$ déposée sur STO dans les mêmes conditions (b) puis recuite à $700\text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression de $0,1\text{ mbar}$ en oxygène (c).

La Figure VI-3 (a) présente une image AFM topographique de la surface d'une couche mince d'iridium déposée à température ambiante puis recuite *in-situ* dans la chambre de dépôt à $700\text{ }^\circ\text{C}$ pour se mettre dans

les conditions de dépôt de la première électrode de LSMO. La rugosité à la surface de l'échantillon est non négligeable et l'observation du démouillage de la couche du substrat est flagrante. La surface est caractérisée par une rms estimée à 2,5 nm pour une couche d'épaisseur de ~ 4 nm (l'épaisseur de la couche déterminée par réflectométrie est estimée à 3,8 nm, la rugosité à 1 nm et la densité à 11 g/cm^3 , très inférieure à celle obtenue sur du verre à froid). Un profil d'une section transversale de cette image topographique est donné en Figure VI-3 (b). Ce profil illustre clairement la rugosité de la surface et le démouillage de la couche d'iridium sur le substrat par la formation d'îlots.

Un diffractogramme typique obtenu pour une couche mince d'iridium déposée sur du STO(001) après un recuit est présenté en Figure VI-3 (c). La couche d'iridium est cristallisée selon la direction [111] alors que le substrat est orienté selon la direction [001]. On obtient un système STO(001)||Ir(111). Le paramètre de maille du substrat est de $3,890 \text{ \AA}$, celui de l'iridium est de $3,839 \text{ \AA}$ et celui du platine de $3,923 \text{ \AA}$. Tous ont des structures cubiques de groupe d'espace $Fm-3m$ ($n^\circ 225$). Le désaccord de maille entre le STO et l'iridium est de 1,3 % et du STO entre le platine est de 0,8 %. Il est difficile d'avoir des désaccords de maille plus faibles. La croissance de ces métaux devrait se faire selon la même direction que le substrat, à savoir la direction [001]. Pourtant les clichés RHEED observés et les diffractogrammes obtenus montrent des croissances avec le plan (111) parallèle à la surface. Ce plan correspond au plan le plus dense et s'avère être le plus stable énergétiquement pour ces matériaux. Des travaux réalisés au sein du département ont déjà mis en évidence le fait que le platine ne croît que selon une direction [111] et non [001]. [187] Aucune étude sur l'iridium, un autre candidat intéressant pour l'effet Hall de spin, n'avait été réalisée par PLD. Des couches minces de Cu dopé à l'Ir ont déjà été réalisées par pulvérisation cathodique au sein de l'Institut présentant les caractéristiques recherchées. C'est pourquoi, on a décidé de s'y intéresser, mais par PLD.

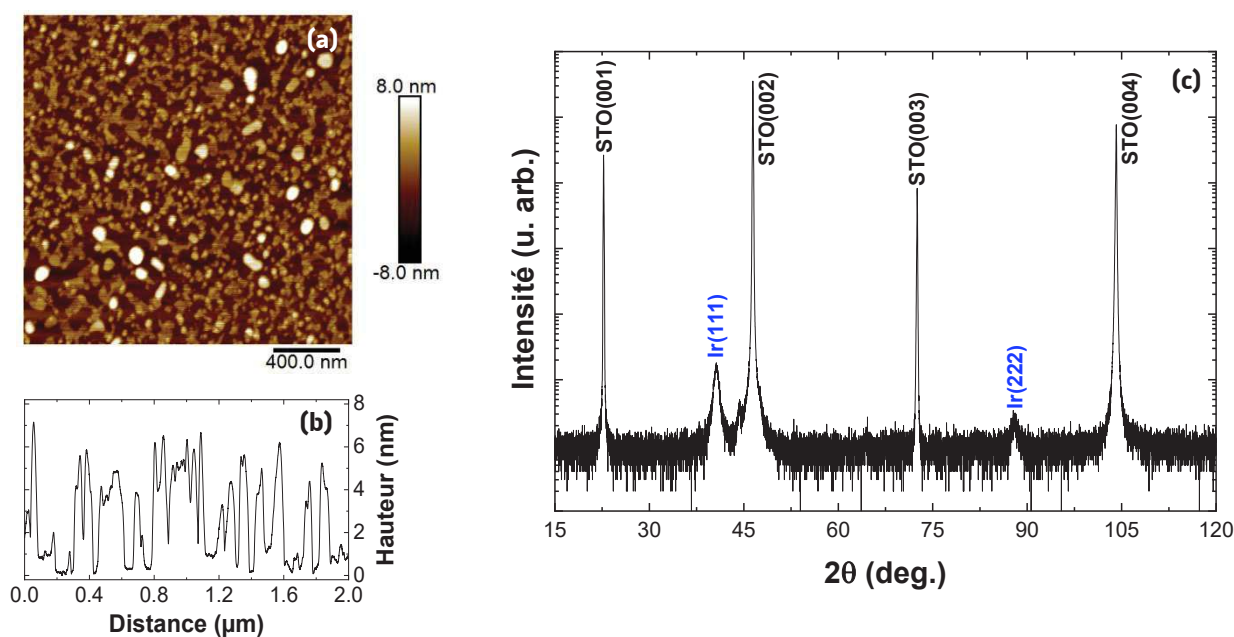


Figure VI-3 : Image AFM topographique de la surface d'un dépôt d'iridium après recuit à 700 °C sur du STO(001) (a) et d'un profil de section transversale correspondant à cette image (b). Diffractogramme de cette même couche mince (c). Un pic est présent à 44,4 ° dû au porte échantillon.

L'étude réalisée au sein de l'équipe pour l'élaboration de couches minces de platine à chaud a permis de mettre en évidence la nécessité d'ajouter une couche intermédiaire de titane entre le substrat (à base d'oxyde) et le platine (couche métallique) où les types de liaisons rencontrés sont par nature différentes. Il a été montré que l'ajout d'une couche de titane entre le substrat et le platine était le meilleur moyen d'obtenir une couche mince de platine plane, cristalline et homogène déposée à froid et recuite ou directement déposée à chaud. Le titane est un métal présentant une grande affinité envers l'oxygène. Il sert en général de piège à oxygène et de couche de protection par-dessus les systèmes à base de métaux oxydables (comme la

couche de CoFe_2 dans notre cas). La partie inférieure de la couche de titane adhère à l'oxyde (le substrat), faisant des liaisons de type TiO_2 et la couche de platine adhère à la partie supérieure de la couche de titane par des liaisons métalliques. Même une couche de 1 nm de titane suffit à obtenir une adhésion de la couche métallique sur le substrat sans démouillage après un recuit *in-situ*. Cette étude a été réalisée sur un bâti PLD plus ancien et malheureusement cette option n'a pu être reproduite sur la nouvelle PLD, même en variant l'épaisseur du titane (entre 0,5 et 2 nm). La couche de platine finit par démouiller à 700 °C. Il est impossible de déposer la couche de Ti|Pt ou Ti|Ir dans un bâti (celui où il a déjà été optimisé) et ensuite de déposer le reste du système sur un autre dispositif, la contamination de l'échantillon étant inévitable lors d'une remise à l'air.

Cette option, sans l'obtention d'une couche métallique lisse (démouillage rédhibitoire) et épitaxiée selon la direction [001], a dû être écartée. Cette orientation est nécessaire pour pouvoir conserver un système LSMO|STO|LSMO épitaxié et aux interfaces lisses et contrôlées. Sans cela, le suivi de la croissance sera difficile, voire impossible, l'obtention d'une TMR incertaine et l'interprétation des phénomènes complexe.

VI.1.2. Le choix d'un oxyde contenant du ruthénium : le SrRuO_3

Une alternative aux problèmes rencontrés pour les métaux comme le platine ou l'iridium a été l'utilisation d'un oxyde composé d'éléments à fort couplage spin-orbite. Un candidat potentiel, souvent utilisé dans l'élaboration de système de couches minces d'oxydes nécessitant la présence d'une couche conductrice, est le ruthénate de strontium SrRuO_3 (abrégé en SRO), une pérovskite de structure cubique de groupe d'espace $Pm-3m$, qui peut être facilement élaboré dans les mêmes conditions que le LSMO.

VI.1.2.1. Croissance et morphologie

Pour faciliter *a posteriori* le dépôt des couches de LSMO|STO|LSMO, les conditions de dépôt du SrRuO_3 ont été calquées sur celles des oxydes composant la jonction. Tous les paramètres sont conservés à l'identique : une température de dépôt à 700 °C, une pression partielle en oxygène de 0,1 mbar et une fluence de 0,8 J/cm². L'absence de composés à base de ruthénium (oxydes, carbonates...) au sein du laboratoire a nécessité l'achat d'une cible commerciale de SrRuO_3 synthétisée par Neyco avec une pureté de 99,999 %. L'influence d'un seul paramètre a été étudiée pour moduler la croissance et les propriétés physiques de l'oxyde à croître : la pression.

Le coefficient d'expansion thermique du SrRuO_3 est de $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [188] Il est adapté à celui du STO et du LAO. Le risque de déformation des couches minces (dislocations...) en fonction du traitement thermique appliqué (chauffage et refroidissement) devrait être ainsi minimisé.

a. Croissance sur STO(001)

Les meilleures conditions de croissance d'une couche mince de SrRuO_3 sur STO(001) ont été utilisées pour déposer une couche dont les clichés RHEED sont présentés en Figure VI-4. Le cliché RHEED de la couche mince de SrRuO_3 est similaire, sans dire identique, à celui du substrat et est caractéristique d'une surface lisse monocristalline. C'est le signe d'une croissance couche par couche, de haute qualité cristalline, liée en partie par un désaccord de maille entre le STO et le SrRuO_3 très faible ($\Delta = 0,25\%$ car $a_{\text{STO}} = 0,390 \text{ nm}$ et $a_{\text{SRO}} = 0,391 \text{ nm}$).

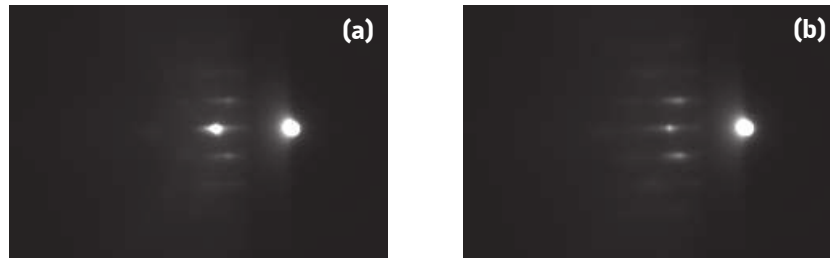


Figure VI-4 : Clichés RHEED du substrat STO(001) à 700 °C et 0,1 mbar en O₂ (a) et après dépôt de quelques nanomètres de SrRuO₃ dans les mêmes conditions (b).

b. Croissance sur LAO(001)

Les conditions de dépôt sont identiques à celles appliquées à la croissance du SrRuO₃ sur STO(001). Seule la pression en oxygène a été modifiée. Tous les résultats obtenus tendent vers la même observation. La Figure VI-5 présente un exemple de surface obtenue sur un cliché RHEED avant et après croissance du SRO. Le substrat montre un cliché caractéristique du LAO tandis que le cliché du SrRuO₃ laisse apparaître un motif composé de taches caractéristique d'une croissance 3D en îlots. Il est cependant possible de suivre des oscillations, 12 au maximum, avant que le suivi RHEED chute et ne montre plus qu'une croissance en 3D.

D'autres paramètres dans le dépôt peuvent être changés et pourraient avoir des influences importantes sur la qualité de la croissance (aucun test réalisé pour le moment) : la fluence et la température. Une explication de cette croissance en 3D peut résider dans le fait que le désaccord de maille entre le SrRuO₃ et le LAO est de 3,2 % alors qu'entre le SrRuO₃ et le STO il est minime. Ce désaccord est certainement trop important pour permettre au matériau une croissance homogène couche par couche. De nombreuses études ont déjà été réalisées sur la croissance de couches minces de SRO sur LAO en fonction la température et en général pour des épaisseurs supérieures à la centaine de nanomètres. [189]–[191] Dans tous ces travaux, les couches de SRO présentent des croissances en surface tridimensionnelles mais surtout ils mettent en évidence la présence de déformations structurales dans le SRO pour des températures de dépôt inférieures à 900 °C. Cependant ces études ne nous aident pas beaucoup. En effet, pour des systèmes multicouches présentant de faibles rugosités de surfaces, des faibles épaisseurs de couches minces, inférieures à celles de ces études, sont préférables.

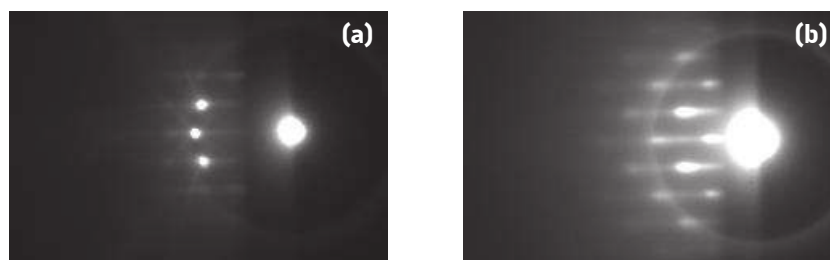


Figure VI-5 : Clichés RHEED du substrat LAO(001) à 700 °C et 0,1 mbar en O₂ (a) et après dépôt de quelques nanomètres de SrRuO₃ dans les mêmes conditions (b).

VI.1.2.2. Structure cristalline

L'ensemble des caractérisations structurales obtenues par diffraction des rayons X dans cette partie ont été réalisées sur une couche mince de SrRuO₃ faisant 92 nm déposée sur un substrat de STO(001) à 700 °C sous une pression partielle en oxygène de 0,1 mbar. Il s'agit des conditions de dépôt optimisées sur STO(001). La croissance sur LAO(001) n'ayant pu être optimisée et ne présentant qu'une croissance en 3D, aucun résultat n'est montré dans cette partie.

Une mesure de réflectométrie sur cet échantillon, présentée en Figure VI-6, permet de remonter à une valeur de densité de la couche de $6,575 \text{ g/cm}^3$ en accord avec la densité théorique de $6,575 \text{ g/cm}^3$ (fiche JCPDS 01-072-5834). La rugosité obtenue, pour une couche mince faisant plus de 92 nm est identique à celle du substrat, autour de $0,4 \text{ nm}$. La croissance de la couche mince de SrRuO_3 est d'excellente qualité d'un point de vue densité du matériau et morphologie de surface. La réflectométrie confirme la croissance couche par couche observée par RHEED.

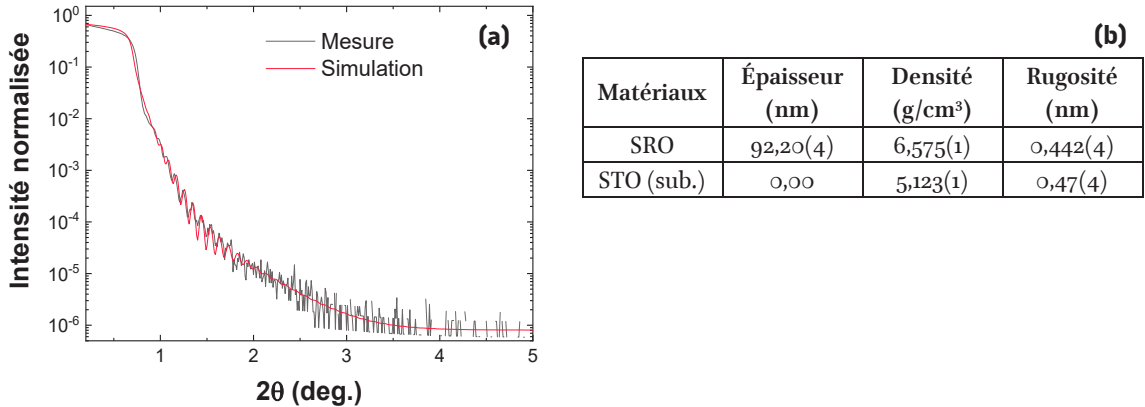


Figure VI-6 : Réflectométrie X sur une couche mince de SrRuO_3 déposée sur du $\text{STO}(001)$ à 700°C sous une pression de $0,1 \text{ mbar}$ en O_2 . Représentation de la mesure expérimentale (a) et des valeurs extraites de la simulation (b).

Un diffractogramme en configuration θ - 2θ a été réalisé et présenté en Figure VI-7 (a). Il montre une croissance du SrRuO_3 selon la même direction que le substrat : $\text{STO}(001) \parallel \text{SrRuO}_3(001)$. Deux ϕ -scans, un sur le nœud (013) du STO et l'autre sur le nœud (013) du SrRuO_3 , confirment par superposition des maxima d'intensité tous les 90° des scans, une épitaxie de la couche mince sur le substrat. Un ω -scan sur le pic de diffraction (002) du STO donne une largeur à mi-hauteur de $0,026(1)^\circ$ tandis qu'un ω -scan sur le pic de diffraction (002) du SrRuO_3 donne une largeur à mi-hauteur de $0,078(1)^\circ$. La mosaïcité de la couche mince est équivalente au triple de celle du substrat, ce qui est similaire à la croissance du LSMO sur STO et LAO. Dans tous les cas, elle reste faible et inférieure à $0,1^\circ$. Des cartographies du réseau réciproque sur les nœuds (013) et (-103) du SRO permettent de remonter aux paramètres de maille $a_{\text{SRO}} = b_{\text{SRO}} = 3,902(1) \text{ \AA}$ et $c_{\text{SRO}} = 3,961(3) \text{ \AA}$ [correspondant à un volume de maille de $60,3(1) \text{ \AA}^3$] pour une couche mince de 92 nm . En comparaison au paramètre de maille du SRO massif de structure cubique $a_{\text{SRO, massif}} = 3,910 \text{ \AA}$, le SRO adopte une structure pseudo cubique (quadratique) et est contraint sur le substrat.

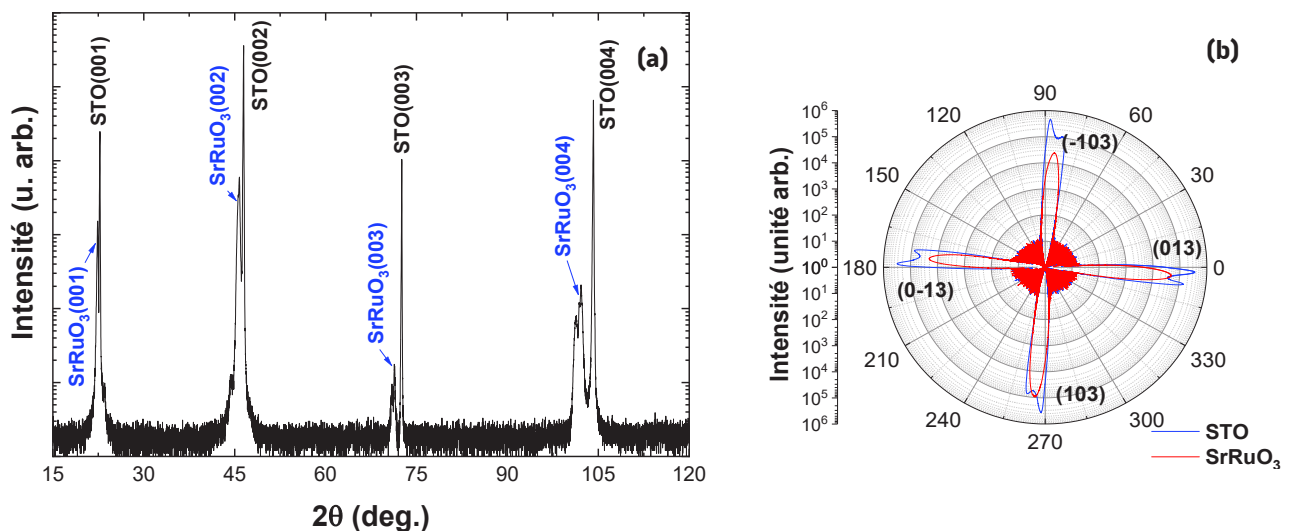


Figure VI-7 : Diffractogramme d'une couche de $92,2 \text{ nm}$ de SrRuO_3 déposée sur du $\text{STO}(001)$ à 700°C sous une pression de $0,1 \text{ mbar}$ en O_2 . (a). ϕ -scan du même échantillon sur les nœuds (013) du STO et du SrRuO_3 (b).

VI.1.2.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques du SrRuO_3 ont été étudiées par effet Hall dans les mêmes conditions que les autres mesures par effet Hall du LSMO sur $\text{STO}(001)$ et $\text{LAO}(001)$. Une concentration de $-2,625 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, une résistivité de $9,290 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ et une mobilité des porteurs de $0,344 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été mesurées. En comparaison avec le LSMO, le nombre de porteur est plus important (deux décades de différence), la résistivité est beaucoup plus faible (deux décades de différence également) et la mobilité est plus faible (divisée par 3). Ces valeurs font de ce matériau un bon candidat pour la couche à fort couplage spin-orbite.

VI.1.2.4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des couches minces de SrRuO_3 sur $\text{STO}(001)$ ont été étudiées par magnétométrie SQUID. Une ZFC-FC, reportée en Figure VI-8 (a), permet de remonter à une température de Curie de 140 K. Des cycles d'hystérésis, réalisés à des températures de 2 K, 100 K, 120 K et 300 K, reportés en Figure VI-8 (b), montrent clairement un comportement ferromagnétique en dessous de la température de Curie. En diminuant la température de mesure du cycle d'hystérésis, le champ coercitif et l'aimantation à saturation augmentent. Ces données sont cohérentes avec la littérature. [192]

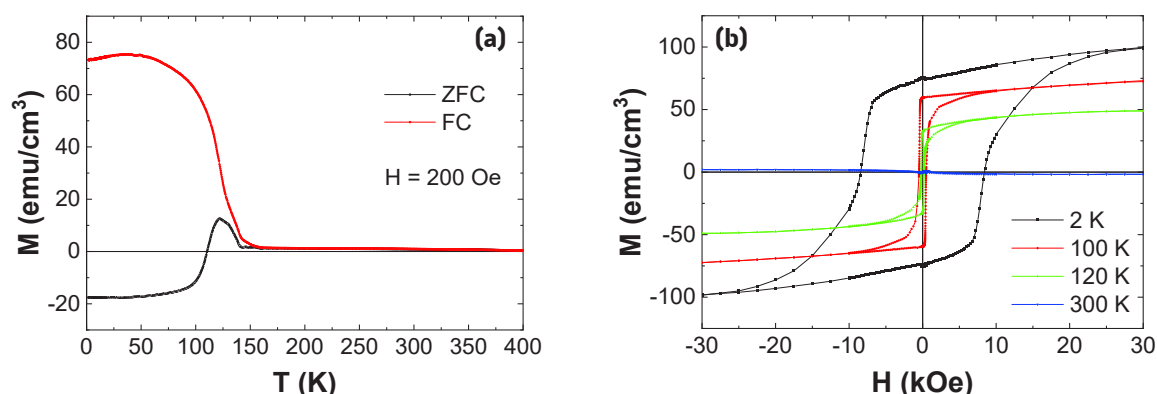


Figure VI-8 : ZFC-FC sous un champ de 200 Oe (a) et cycles d'hystérésis à 2 K, 100 K, 120 K et 300 K (b) d'une couche mince de SrRuO_3 , de 92,2 nm sur $\text{STO}(001)$ réalisée sous une pression partielle en oxygène de 0,1 mbar. Les mesures sont réalisées avec un champ appliqué dans le plan des couches.

Le SrRuO_3 permettrait de conserver un système tout oxyde en partant du substrat jusqu'à la deuxième couche de LSMO (électrode supérieure) : $\text{STO}(001)|\text{SrRuO}_3|\text{LSMO}|\text{STO}|\text{LSMO}$. La couche est conductrice et contient un élément à fort couplage spin-orbite. Certes, le SRO est ferromagnétique en dessous d'une température de 140 K, et le LSMO est ferromagnétique à température ambiante, il serait donc possible qu'il n'influence pas le système, mais l'étude des jonctions a montré qu'au-dessus de 160 K (Figure IV-18), aucune TMR n'était mesurable. Sans une amélioration de la TMR au-dessus de 160 K et/ou une compréhension de la raison de cette observation, le SrRuO_3 ne pourra être utilisé et appliqué à nos jonctions.

Une étude a été réalisée en 2012 par Solignac *et al.* [193] dans laquelle ils étudient des systèmes $\text{STO}(001)-\text{TiO}_2|\text{SrRuO}_3|\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ et mettent en évidence un couplage antiferromagnétique à l'interface entre ces deux oxydes à 80 K. Ce couplage pourrait avoir une influence négative sur l'effet recherché. Leurs études en combinant des mesures par réflectométrie de neutrons polarisés et par magnétométrie ont permis de mettre en évidence la présence d'une asymétrie inhabituelle sur le processus de renversement des moments magnétiques des deux couches. Une autre équipe a mis en évidence une configuration de spin non colinéaire sur le même type de système, où l'orientation des moments des atomes de Ru change d'une configuration « dans le plan » à l'interface, vers une « hors du plan » à l'intérieur des couches de SRO. La structure de spin proviendrait d'une compétition entre les interactions d'échange antiferromagnétique des moments Mn et Ru à travers l'interface, de l'anisotropie magnétocristalline des

moments Ru et serait étroitement liée aux structures dite « *exchange spring* ». [194] Kim *et al.* ont observés sur des jonctions épitaxiées $\text{STO}(001)||\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3|\text{SrTiO}_3|\text{SrRuO}_3$ une magnétorésistance à effet tunnel inverse où les niveaux de résistance des jonctions sont élevés et faibles dans les configuration d'aimantation parallèle et antiparallèle respectivement. Dans ce cas de figure la polarisation de spin du SRO est négative par rapport à celle du LSMO qui est positive. Ils observent une TMR jusqu'à 120 K (proche de la T_C du SRO) en raison de la forte polarisation de spin à l'interface STO|SRO. [195]

VI.2. L'utilisation d'un oxyde multiferroïque : le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$

La troisième alternative envisagée pour le basculement de l'aimantation de la couche de LSMO est d'utiliser un oxyde multiferroïque de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (abrégié en BFCO) déjà étudié au sein du laboratoire depuis 2015 pour son potentiel à intégrer des cellules photovoltaïques ferroélectriques. [196], [197] Cet oxyde est ferroélectrique et ferromagnétique à température ambiante. La présence d'un couplage entre l'ordre électrique et l'ordre magnétique, appelé couplage magnétoélectrique, n'a jamais été mise en évidence expérimentalement. L'idée dans ce cas n'est pas d'utiliser le couplage spin-orbite car cet oxyde est plutôt un isolant électrique, mais le couplage magnétoélectrique dans le BFCO comme renverseur d'aimantation du LSMO par application d'un champ électrique. Bien que ce couplage magnétoélectrique n'ait pas été mis en évidence, son existence pourrait être envisagée en tenant compte des contraintes imposées par le substrat.

VI.2.1. Conditions de croissance

Les conditions de dépôt du BFCO sur $\text{STO}(001)$ par ablation laser pulsé ont déjà été optimisées. À la différence des échantillons réalisés jusqu'à présent, le BFCO est déposé en utilisant l'ancien dispositif d'ablation laser, plus ancien et dédié aux composés contenant du bismuth. La différence entre cette ablation dédiée au BFCO et la nouvelle installation que nous avons utilisée pour l'élaboration du LSMO sont principalement la configuration de la chambre, le type de chauffage (par conduction : LSMO, par convection : BFCO) et le chemin optique (plus court pour le BFCO).

Les conditions de dépôt optimales du BFCO sont les suivantes : une énergie en sortie du laser de 26 mJ correspondant à une fluence approximative de 1 J/cm² (les dimensions de l'impact du laser sont mal définies), une fréquence de tirs de laser à 2 Hz, une température de dépôt fixée à 750 °C et une pression partielle en oxygène de 0,01 mbar. L'optimisation ayant déjà été réalisée, aucun paramètre n'a été modifié. La cible utilisée a été synthétisé par voie sol-gel pendant les travaux de thèse de A. Quattropani, traitant de son optimisation. [198]

Pour pouvoir étudier les propriétés électriques du BFCO, il est nécessaire de réaliser le dépôt sur un substrat conducteur (ou une couche conductrice). Pour ce faire, un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium à hauteur de 1 % a été utilisé, de formule brute $\text{SrNb}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{O}_3$ (abrégié en STO:Nb). Le STO:Nb conserve la structure cubique du STO de groupe d'espace $Pm-3m$ (n° 221) caractérisée par un paramètre de maille $a = 3,917 \text{ \AA}$ et une densité de 5,17 g/cm³ (fiche JCPDS 04-015-2709). Les substrats utilisés sont commercialisés par Crystal GmbH.

La maille du BFCO massif est de type rhomboédrique de groupe d'espace $R3$ (n° 146) caractérisée par des paramètres de maille $a_{\text{BFCO}} = 5,477 \text{ \AA}$ et $c_{\text{BFCO}} = 13,390 \text{ \AA}$ avec $\alpha = 60,09^\circ$ (fiche JCPDS 04-011-8839). Le BFCO en couche mince devrait adopter une structure pseudo-cubique (ou quadratique). L'équivalence des mailles hexagonales et pseudo-cubiques est présentée en Figure VI-9. Cette équivalence des mailles permet au BFCO une croissance de symétrie d'ordre 4 comme le STO ou encore le LSMO. La distance entre deux atomes de Bi à proximité d'un atome de Fe est de 3,847 Å et de 3,894 Å à proximité d'un atome de Cr

ce qui permet d'estimer un désaccord de maille entre le BFCO et le STO:Nb de 1,7 %, quatre à cinq fois supérieur au désaccord de maille entre le LSMO et le STO (0,4 %).

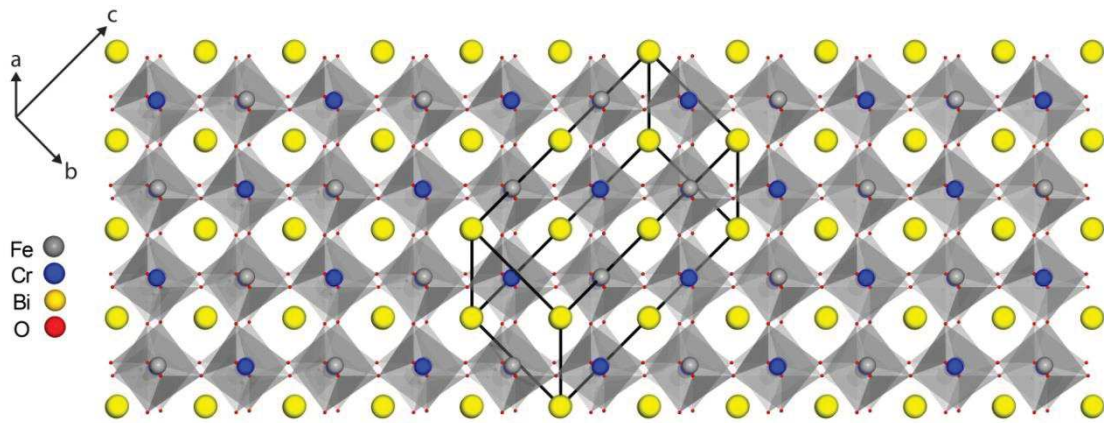


Figure VI-9 : Représentation de la structure cristalline du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, montrant l'équivalence des notations pseudo-cubiques et hexagonales. La maille pseudo-cubique est représentée par les lignes noires.

VI.2.2. Structure cristallographique

Pour pouvoir maximiser l'observation de la ferroélectricité sur le BFCO, il est préférable de diminuer les effets de contrainte du substrat sur le BFCO (distorsion de la structure) par une épaisseur de couche importante. Notre choix s'est porté sur un échantillon d'environ 80 nm d'épaisseur. La réflectométrie de cette couche, présentée en Figure VI-10, montre une rugosité trois fois supérieure à celle du substrat et une densité du BFCO non linéaire, mettant en évidence un gradient de densité sur l'ensemble des 81,6 nm d'épaisseur de la couche, évoluant de 8,74(2) à 6,63(1) g/cm^3 de la base de la couche mince à sa surface. À titre comparatif, la densité théorique du BFCO est de 8,90 g/cm^3 (fiche JCPDS 04-011-8839).

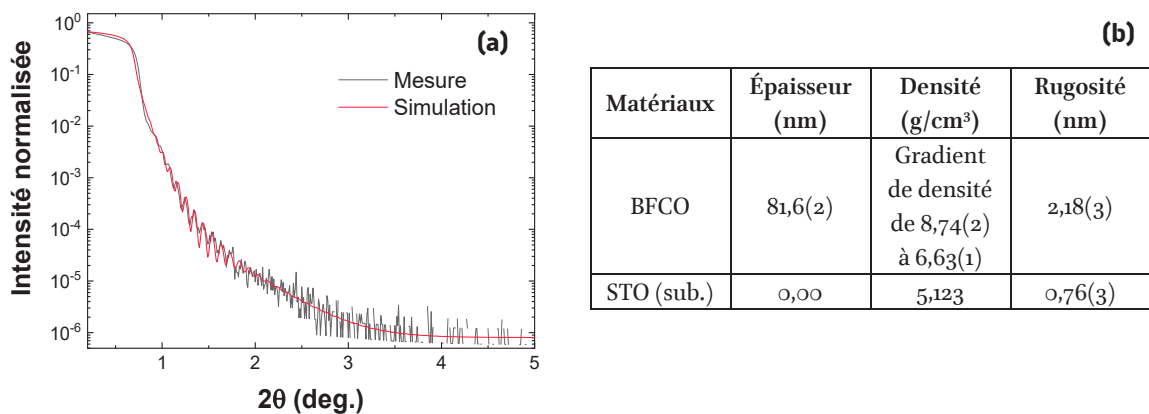


Figure VI-10 : Réflectométrie d'une couche mince de BFCO déposée sur du STO:Nb(001) à 750 °C sous une pression partielle en oxygène de 0,01 mbar. Mesure expérimentale (a) et résultats de la simulation (b).

Les mesures de diffraction en configuration θ - 2θ de la couche mince de BFCO de 82 nm déposée sur STO:Nb(001) sont présentées en Figure VI-11 (a). La couche de BFCO est monocristalline et orientée selon la direction [001] induite par le substrat. L'empilement est donc de type STO:Nb(001)||BFCO(001). Un ω -scan sur le pic de diffraction (002) du substrat donne une largeur à mi-hauteur de 0,125(1) ° et de 0,327(1) ° pour le pic de diffraction (002) du BFCO. La mosaïcité du BFCO correspond au double de celle du STO:Nb, mais dans les deux cas elle est plus élevée que la mosaïcité du STO, du LAO et des couches minces de LSMO et SRO obtenues dans les chapitres précédents ($< 0,1$ °). Cette différence est liée à la qualité des substrats et au fournisseur, Crystal GmbH étant connu pour ce type de problème. Les ϕ -scans, présentés en Figure VI-11 (b), confirment l'épitaxie de la couche mince sur le substrat.

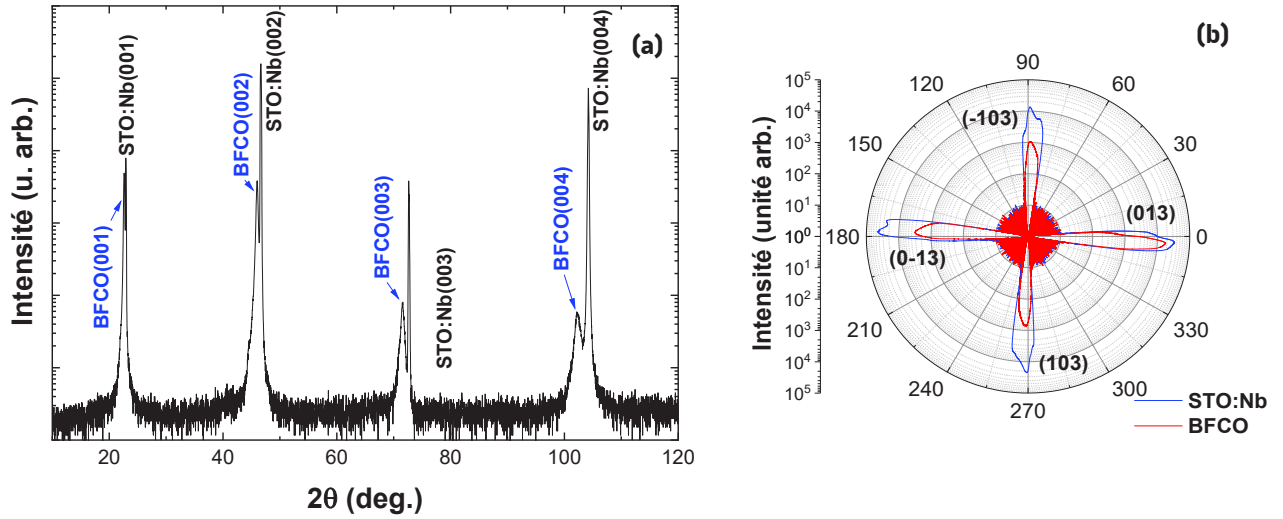


Figure VI-11 : Diffractogramme en configuration θ - 2θ d'une couche mince de BFCO déposée sur du STO:Nb(001) (a). ϕ -scans sur les nœuds (013) du STO:Nb et du BFCO (b).

La Figure VI-12 donne un exemple de cartographie du réseau réciproque présentant à la fois le nœud (013) du STO:Nb et (013) du BFCO. Dans le plan, selon les directions [100] et [010], le BFCO est contraint par le substrat : $a_{\text{BFCO}} \sim b_{\text{BFCO}} \sim 3,90 \text{ \AA}$. Hors du plan, selon la direction [001], la structure du BFCO est relaxée, $c_{\text{BFCO}} \sim 3,96 \text{ \AA}$. La maille du BFCO en couche mince est épitaxiée et contrainte par le substrat. Comme pour le LSMO, elle est de type pseudo-cubique.

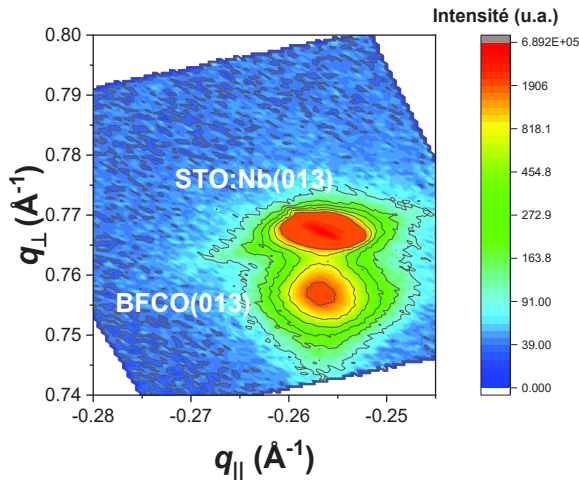


Figure VI-12 : Cartographie du réseau réciproque des nœuds (013) du STO:Nb et du BFCO.

Tableau VI-1 : Paramètres de maille du BFCO obtenus par RSM pour les nœuds (013) et (103).

	BFCO(013)	BFCO(103)
a (Å)		3,898(3)
b (Å)	3,906(2)	
c (Å)	3,962(4)	3,963(4)

VI.2.3. Étude morphologique

La réflectométrie permet de donner une première idée l'état de surface de l'échantillon. Une étude plus poussée de la morphologie de la couche mince de 81,6 nm de BFCO sur STO:Nb(001) a été réalisée à partir d'images AFM dont une typique est présentée en Figure VI-13 (a). Un profil d'une section transversale de cette même topographie est présenté en Figure VI-13 (b) ainsi qu'une image MET réalisée sur une coupe transversale présentée en Figure VI-13 (c, d).

L'AFM permet d'observer des domaines et des restructurations de la couche mince sur le substrat. Le dépôt est constitué de grains larges et lisses en surface mais avec des trous entre les grains. La rugosité est

estimée à 3,2 nm, en accord avec la rugosité estimée par réflectométrie de rayons X. Les trous sont de forme plutôt allongée et présentent des axes qui sont orientés selon deux directions sur la surface. Ces directions font 90° entre elles, ce qui montre que l'origine des trous est liée aux contraintes, et donc à la symétrie de la structure cristalline de la couche et du substrat. L'état de surface observé permet une meilleure compréhension du gradient de densité obtenu par réflectométrie [Figure VI-10 (b)] dont la densité est liée à la rugosité de la couche. Plus celle-ci est rugueuse (*i.e.* présence de trous), plus sa densité diminue. On peut donc supposer que les trous observés sur plusieurs nm de profondeur [Figure VI-13 (b)] sont présents en surface et comblés au cœur de la couche mince.

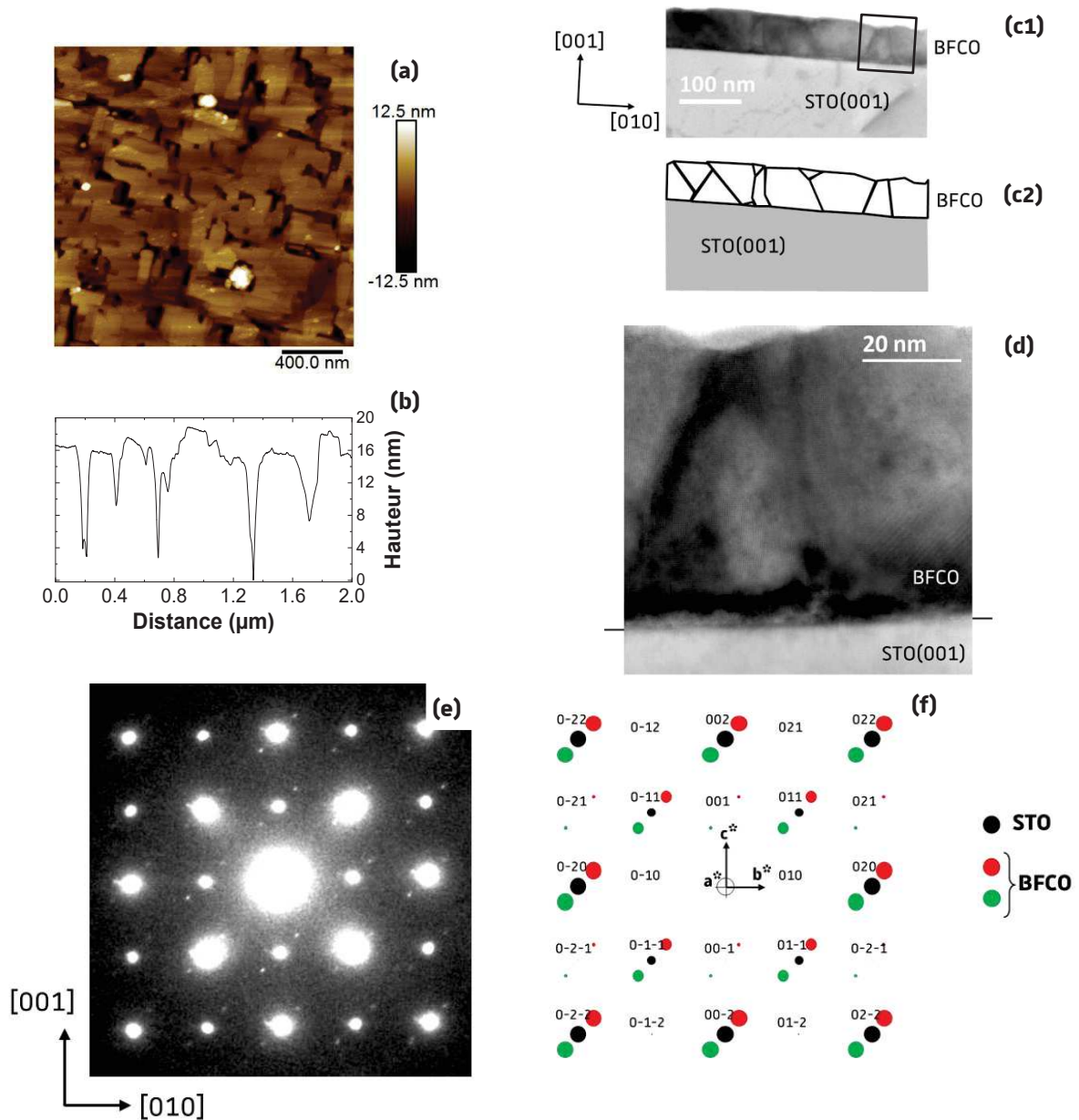


Figure VI-13 : Image AFM topographique (a) d'une couche mince de BFCO (81,6 nm) sur STO:Nb(001). Profil de hauteur sur une tranche de l'image AFM topographique (b). Image STEM-HAADF en champ sombre d'une coupe transversale de BFCO sur STO(001) (c1) et représentation simplifiée de la croissance de la couche sur le substrat (c2). Image STEM en champ clair à plus fort grandissement sur la même couche mince de BFCO (cadre sur l'image c1) (d). Cliché de diffraction du substrat et de la couche de BFCO (e). Simulation du cliché de diffraction du BFCO sur STO(001) à l'aide du logiciel CaRiNe (f).

Par rapport à l'AFM qui permet une étude en surface, l'étude par microscopie électronique en transmission permet d'obtenir un visuel de la couche sur une coupe. À faible grandissement [Figure VI-13 (c)], on observe une couche de BFCO présentant une croissance dite colonnaire. Ces colonnes

correspondent à des cristallites de BFCO dont la taille latérale peut atteindre ~ 100 nm. Une image en STEM, Figure VI-13 (d), permet une meilleure observation de ces grains, des joints qui les séparent et de l'orientation de quelques plans atomiques.

Le cliché de diffraction obtenu par TEM et reporté en Figure VI-13 (e) présente les taches de diffraction du substrat (taches les plus intenses) et de la couche de BFCO. Une simulation est donnée en Figure VI-13 (f) et permet d'observer deux réseaux de BFCO miroir l'un de l'autre par rapport au plan (110) du STO et correspondant à un phénomène de maillage de la couche mince de BFCO.

Une couche de BFCO d'une telle rugosité, liée en partie à l'épaisseur de la couche, aurait du mal à convenir pour des applications en électronique de spin (élaboration de jonctions) où la qualité des interfaces et de la terminaison des couches minces est fondamentale. Pour cette raison il faudra soit changer de substrat ou déposer une couche intermédiaire (pour modifier la contrainte exercée), soit déposer la couche par-dessus le LSMO pour pouvoir prouver le concept du basculement de l'aimantation par un champ électrique.

VI.2.4. Propriétés magnétiques

Le BFCO à une température de Curie supérieure à la température ambiante. Trois cycles d'hystérésis, mesurés à l'aide du SQUID, sur une couche mince de BFCO de 81,6 nm sur du STO:Nb(001), à 3 K, 15 K et 300 K confirment le caractère ferromagnétique du BFCO. Les champs coercitifs restent faibles quelle que soit la température de mesure et l'aimantation à saturation tend à diminuer en se rapprochant de la température ambiante. Son aimantation à saturation est fortement réduite et atteint seulement 6 emu/cm^3 contre 160 emu/cm^3 obtenu pour des couches minces de BFCO plus ordonnées. [199], [200] Cette réduction est liée à des défauts d'antisite Fe-Cr qui donnent lieu à des liaisons Fe-O-Fe et Cr-O-Cr qui présentent des interactions antiferromagnétiques.

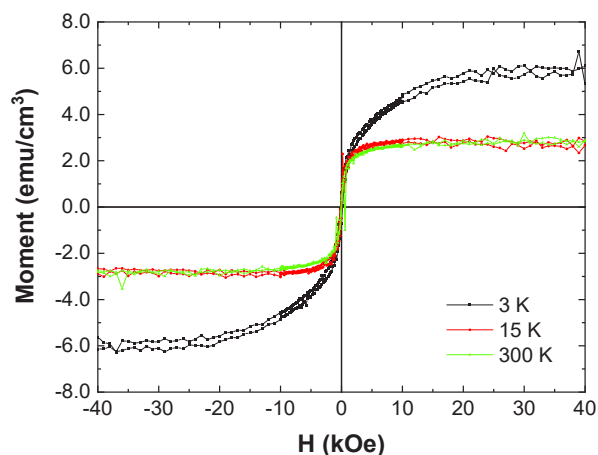


Figure VI-14 : Cycles d'hystérésis d'une couche mince de BFCO de 82 nm sur STO:Nb(001) mesurés à 2 K, 15 K et 300 K.

VI.2.5. Propriétés électriques

Les propriétés ferroélectriques du BFCO ainsi que la largeur de sa bande interdite ($\sim 1,4$ eV) le rendent particulièrement intéressant pour des applications dans des cellules solaires. Ces propriétés sont liées à la polarisation électrique spontanée qui peut servir à dissocier les charges à la manière d'une jonction $p-n$. Cette polarisation est due à sa structure non centrosymétrique qui génère une asymétrie des charges fixes à l'intérieur de la maille.

Deux études ont été réalisées : *i*) l'étude du comportement électrique du BFCO par des mesures AFM en conduction (C-AFM) et *ii*) la réalisation de cycles ferroélectriques, l'écriture et la lecture de domaines électriques sur une couche mince de BFCO par microscopie à force piézoélectrique (PFM).

VI.2.5.1. Cycle $I(V)$ par C-AFM

Des mesures locales de courant-tension $I(V)$ sur une couche mince de BFCO de 98 nm ont été réalisées par C-AFM. Cette mesure est effectuée en conservant la pointe en contact avec la surface à une position fixe. Les courbes $I(V)$ obtenus sont présentés en Figure VI-15. Un balayage d'une tension de -5 V à +5 V (tracé en bleu) puis de retour à -5 V (tracé en rouge) a été appliqué à l'échantillon [Figure VI-15 (a)]. La Figure VI-15 (b) présente un zoom de la Figure VI-15 (a) proche de la tension de 0 V. La variation du courant (I) présente une hystérésis asymétrique par rapport à la tension de 0 V, ce qui démontre la possibilité d'un renversement de la polarisation par un champ électrique. La couche mince de BFCO d'une épaisseur de 98 nm présente une valeur de tension de circuit ouvert (V_{oc}) de +1,5 V. Cette valeur augmente à 4,3 V lorsque l'épaisseur du BFCO est réduite à 48 nm. [201]

Le zoom sur le cycle d'hystérésis [Figure VI-15 (b)] présente une variation en deux temps lorsque le balayage de la tension est en sens inverse à une tension négative. Ce mécanisme de renversement en escalier est lié à une inversion de polarisation due à un mécanisme de renversement séquentiel qui est corrélé à l'épaisseur et la structure cristalline du BFCO, sans oublier la relaxation des contraintes (plus la couche est épaisse moins la couche mince est contrainte par le substrat).

L'encadré de la Figure VI-15 (a) montre une courbe $I(V)$ mineure où un balayage d'une tension de -5 V à -2 V puis de nouveau jusqu'à -5 V et pour laquelle l'échantillon est conservé dans un régime de tension négatif. On observe sur cette courbe que les tracés dans un sens puis dans l'autre sont quasiment identiques, ce qui démontre que l'échantillon reste dans un état de polarisation positive.

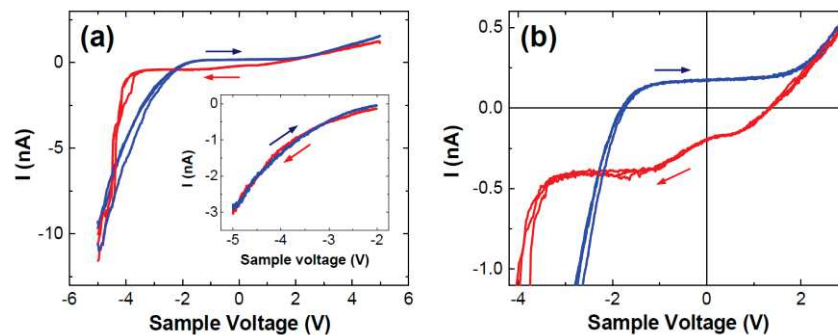


Figure VI-15 : (a) Courbes $I(V)$ locales acquises en mode C-AFM sur une couche mince de 98 nm de BFCO. La courbe bleue est obtenue en balayant la tension de -5 V à +5 V. La courbe rouge est obtenue en balayant la tension de +5 V à -5 V. Trois cycles d'hystérésis sont montrés pour confirmer la reproductibilité des mesures. Le petit encadré montre un cycle d'hystérésis mineur de -5 V à -2 V, puis jusqu'à -5 V. (b) Zoom des courbes présentées dans la figure (a). [201]

VI.2.5.2. Microscopie à force piézoélectrique

La pointe utilisée pour les mesures PFM est une pointe conductrice couverte de diamant dopé ayant une constante de raideur de 80 N/m. Pendant les mesures, les paramètres modifiés sont la fréquence d'excitation (*Drive Frequency*), l'amplitude d'excitation (*Drive Amplitude*), la déflexion de consigne (*Deflection Setpoint*). Tous les autres paramètres sont conservés identiques.

Pour mettre en évidence le couplage magnétoélectrique, deux configurations de mesures ont été étudiées. Dans la première, l'échantillon est étudié sans aucune influence magnétique externe. L'échantillon est collé sur une rondelle métallique conductrice avec de la laque d'argent. Il sera appelé l'échantillon « sans » champ. Dans la deuxième configuration, le même échantillon est placé dans le champ généré par un aimant de NdFeB. Il sera appelé l'échantillon « avec » champ. L'intensité du champ au niveau de la couche est estimée à 0,5 T.

a. Recherche de la fréquence de résonance du BFCO

Pour pouvoir lire les domaines ferroélectriques dans la couche mince de BFCO, il est nécessaire de se placer à la fréquence de résonance de contact. Deux exemples du signal de phase et d'amplitude sont présentés en Figure VI-16, un sur l'échantillon sans champ (a) et avec champ (b). À ce stade, la différence entre les phases des deux configurations n'est pas flagrante. La phase et l'amplitude sont tout de même plus nettes sur l'échantillon avec champ où la fréquence de résonance a pu être déterminée pour une valeur de 28,3 kHz.

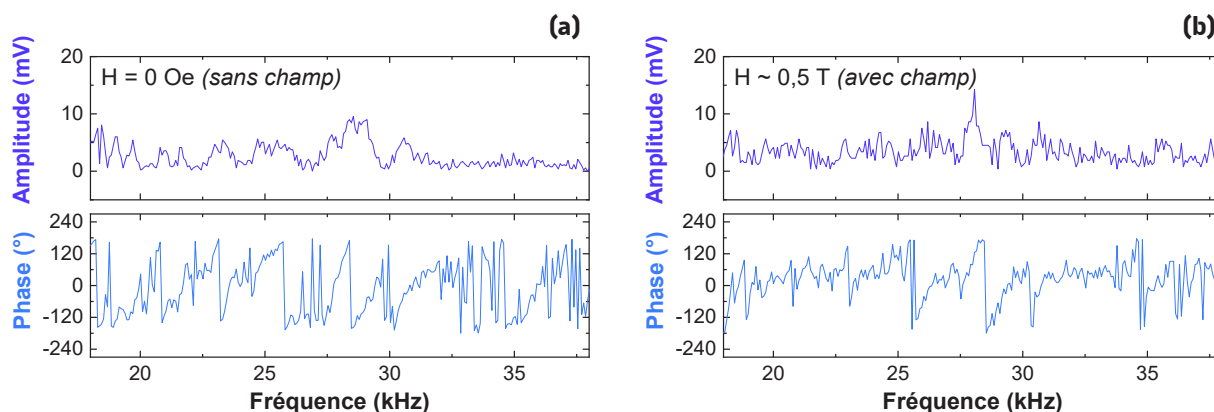


Figure VI-16 : Recherche de la fréquence de résonance de la pointe sur une couche mince de BFCO de 81,6 nm déposée sur STO:Nb(001) sans champ (a) et au contact direct sur un aimant avec champ (b).

b. Étude des cycles ferroélectriques

La Figure VI-17 permet d'avoir une vue d'ensemble des différents cycles ferroélectriques pouvant être obtenus en faisant varier *i*) la configuration de l'échantillon : « avec » ou « sans » application d'un champ magnétique externe et *ii*) certains paramètres de mesures tels que la fréquence de résonance de l'ensemble pointe-contact, l'amplitude d'excitation ou la force d'appuis (déflexion de consigne).

Pour l'échantillon « avec » champ, trois fréquences ont été étudiées, celle de la résonance (28,3 kHz) et deux autres à ± 2 kHz de celle-ci. À la fréquence de résonance, le cycle est ouvert est centré en zéro alors qu'à 30 kHz le cycle est fermé et décalé à une tension négative et qu'à 26 kHz aucun cycle n'est observé [Figure VI-17 (a)]. Ceci met en évidence l'importance du choix de la fréquence d'excitation : si elle est différente de la fréquence de résonance, aucune propriété ferroélectrique (et donc aucun cycle) ne pourra être observée.

Si l'on compare maintenant l'échantillon « avec » et « sans » champ magnétique externe [Figure VI-17 (b)], en restant dans des conditions de mesure identiques, on observe un décalage du cycle ferroélectrique de +4 V pour l'échantillon « sans » champ par rapport à l'échantillon « avec » champ. « Sans » champ magnétique externe, ce décalage implique la présence d'une seule phase pour une tension nulle, ce qui est problématique pour la lecture des domaines ferroélectriques. Cette mesure, « avec » et « sans » champ, a été reproduite plusieurs fois (Figure IV-18) et est reproductible dans son constat. Elle permet de mettre en évidence le caractère ferroélectrique du BFCO par le biais d'un champ magnétique externe.

En modifiant d'autres paramètres de mesures, comme l'amplitude d'excitation ou la déflexion de consigne, d'autres constats peuvent être faits. Ainsi, « avec » un champ magnétique, on constate que l'amplitude a une influence sur l'ouverture du cycle ferroélectrique. Il se réduit lorsqu'on augmente l'amplitude et modifie le coercitif [Figure VI-17 (c)]. Le même type d'observation est fait en étudiant l'influence de la déflexion de consigne sur l'ouverture du cycle ferroélectrique qui s'élargit lorsqu'on

augmente la déflexion [Figure VI-17 (d)]. Cependant, en appliquant le même type d'étude comparative pour l'échantillon « sans » influence d'un champ magnétique externe, tous les cycles obtenus, quels que soient les paramètres modifiés sont décalés par rapport à zéro et vers une tension positive. Tous les cycles sont décalés d'environ +4 V [Figure VI-17 (e, f)]. Ainsi des modifications des cycles ferroélectriques (et donc des propriétés du BFCO) sont observées uniquement si l'échantillon est soumis à un champ magnétique de 0,5 T. Sans ce champ, peu de variations sur les cycles peuvent être observées.

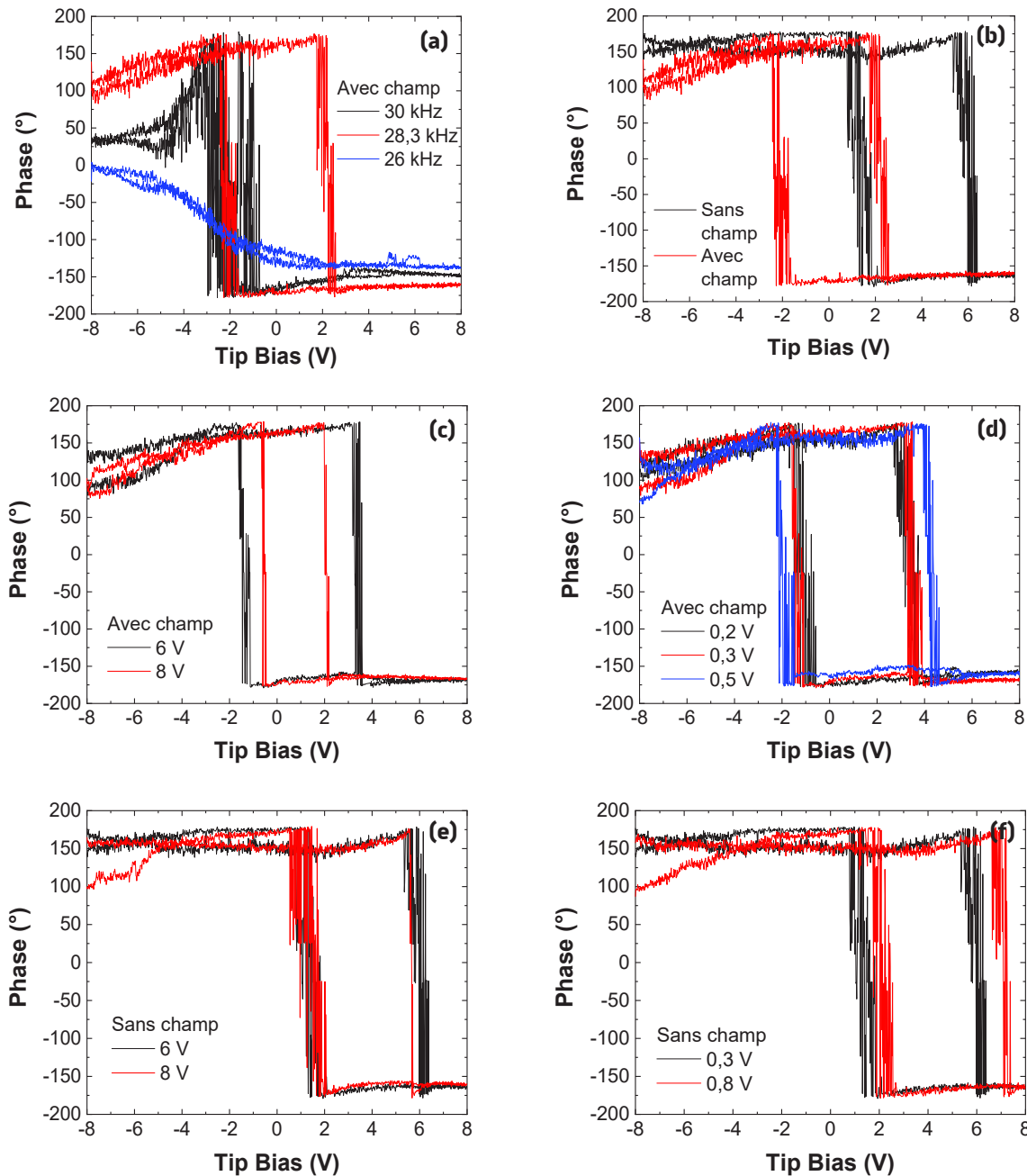


Figure VI-17 : Étude de l'évolution des cycles ferroélectriques pour une couche de BFCO « avec » champ ($\sim 0,5$ T), où la fréquence d'excitation est modifiée pour une amplitude d'excitation de 6 V et une déflexion de consigne de 0,3 V (a), où l'amplitude d'excitation est modifiée pour une déflexion de consigne de 0,3 V et une fréquence d'excitation de 28,3 kHz (c), où la déflexion de consigne est modifiée pour une amplitude d'excitation de 6 V et une fréquence d'excitation de 28,3 kHz (d). Une comparaison des deux cycles est donnée pour des mêmes conditions de mesure (amplitude d'excitation de 6 V, fréquence d'excitation de 28,3 kHz, déflexion d'excitation de 0,3 V) entre l'échantillon « avec » et « sans » champ (b). Deux mesures sont présentées pour l'échantillon « sans » champ, en faisant varier l'amplitude d'excitation (e) et en faisant varier la déflexion de consigne (f), en conservant les autres conditions identiques.

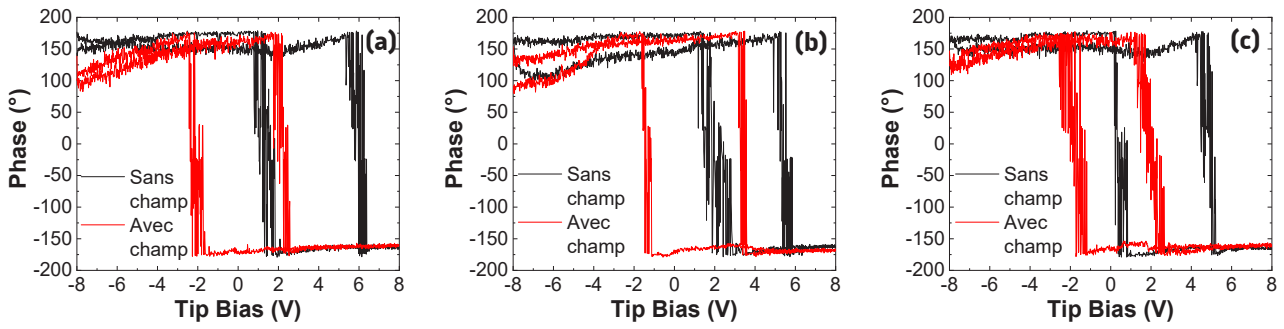


Figure VI-18 : Étude de réductibilité des cycles ferroélectriques obtenus « sans » et « avec » un champ externe ($\sim 0,5$ T) d'une couche de BFCO sur STO:Nb(001) à une fréquence d'excitation de 28,3 kHz, une amplitude d'excitation de 6 V et une déflexion de consigne de 0,3 V.

c. Écriture et lecture des domaines ferroélectriques

L'écriture des domaines ferroélectrique se fait par l'application d'une tension externe, positive ou négative, *i.e.* d'un champ électrique qui selon sa direction peut basculer la polarisation des dipôles dans la couche ferroélectrique. Quant à la lecture des domaines, elle se fait à tension nulle. Un contraste sombre sur une image PFM est obtenu lorsqu'une tension positive a été appliquée à la pointe indiquant que la surface du BFCO est chargée négativement (polarisation négative). Un contraste clair est obtenu lorsqu'une tension négative est appliquée à la pointe signifiant que la surface du BFCO est chargée positivement (polarisation positive).

Sans champ magnétique :

La Figure VI-19 présente une image AFM topographique (a), l'image PFM de phase correspondante (b) et un cycle ferroélectrique (c) d'une zone de la couche mince de BFCO de 81,6 nm déposée sur STO:Nb(001). Dans cette configuration l'échantillon est collé sur une simple rondelle métallique conductrice, sans aucune influence magnétique externe.

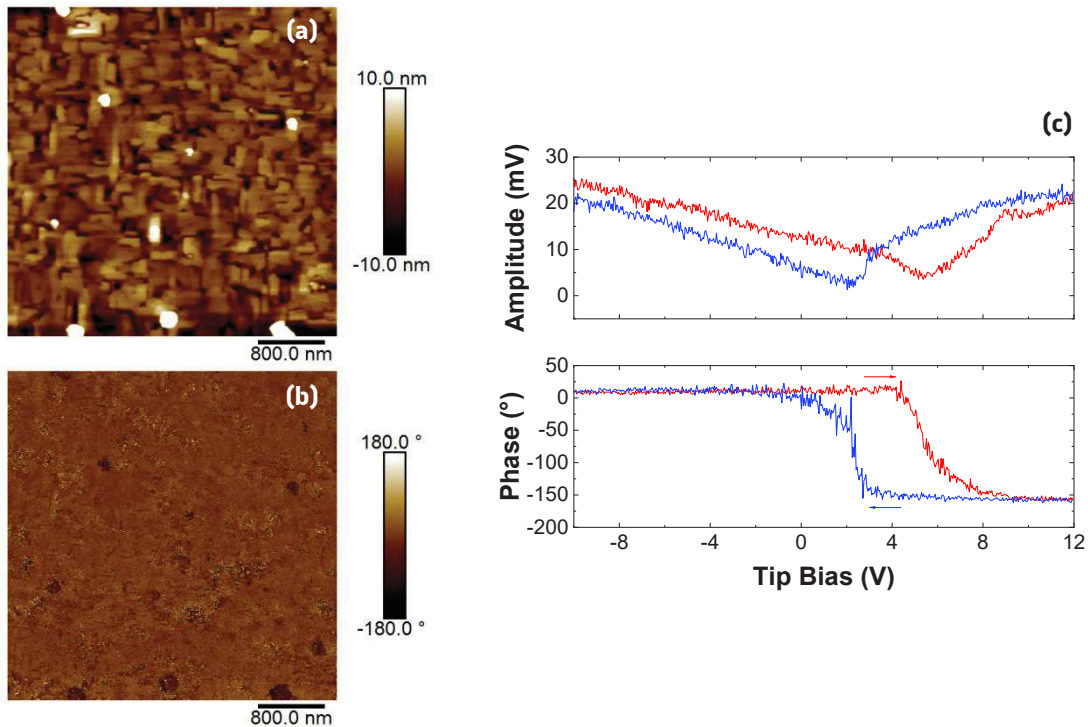


Figure VI-19 : Images AFM topographique (a), PFM de phase (b) et cycle ferroélectrique obtenus sur une couche mince de BFCO de 81,6 nm sur STO:Nb(001) – sans application d'un champ magnétique externe.

Trois domaines sont écrits : un sous une tension de +8 V sur une zone de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, puis le suivant sous une tension de -8 V sur une zone de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ et enfin le dernier sous une tension de +8 V sur une zone de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. La lecture se fait sous une tension externe nulle. Aucune différence de phase et donc de polarisation n'est visible sur l'image PFM. L'observation d'un contraste homogène s'explique par un décalage du cycle ferroélectrique du BFCO à des valeurs de tension élevées. Il y a une forte anisotropie unidirectionnelle de la polarisation qui fait que même si on arrive à basculer la polarisation localement avec la pointe, celle-ci revient vers l'état initial, beaucoup plus stable énergétiquement.

Avec un champ magnétique :

La Figure VI-20 présente une image AFM topographique (a), l'image PFM de phase correspondante (b) et un cycle ferroélectrique d'une zone de la couche mince de BFCO de 81,6 nm déposée sur STO:Nb(001). Dans cette configuration l'échantillon est collé directement sur un aimant de NdFeB ($\sim 0,5 \text{ T}$).

Après écriture des trois domaines, selon le même procédé que l'échantillon sans champ mais avec des tensions plus faibles de +5 V et -5 V, la lecture sous une tension nulle permet l'observation avec une grande netteté des différents domaines ferroélectriques. La lecture des domaines est facilitée par la présence d'un cycle ferroélectrique centré, sans décalage du zéro permettant la présence simultanée des deux domaines (positif et négatif) pour une tension nulle. Cette ouverture de cycle centré en zéro est permise par l'observation sur la variation de l'amplitude de la modulation de surface en fonction de la tension appliquée de deux minima correspondant aux champs coercitifs positif et négatif [Figure VI-20 (c)]. Le cycle ferroélectrique est en accord avec l'image PFM observée. Les champs coercitifs sont de l'ordre de $\sim 3 \text{ V}$.

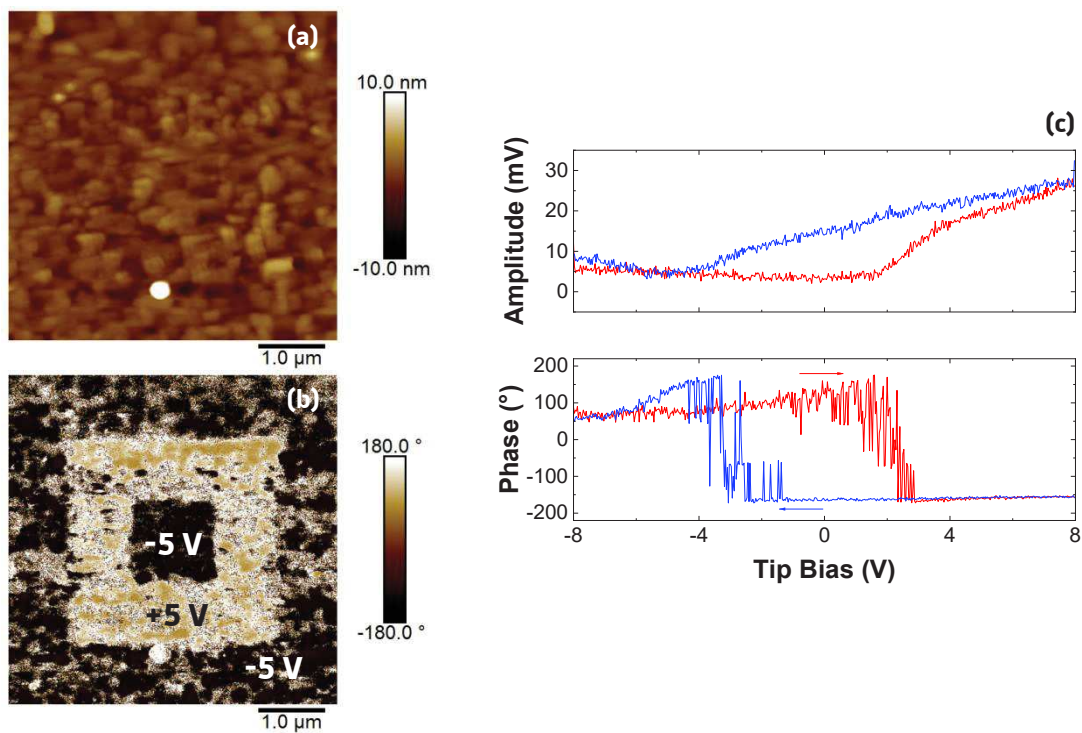


Figure VI-20 : Images AFM topographique (a), PFM de phase (b) et cycle ferroélectrique obtenus sur une couche mince de BFCO de 81,6 nm sur STO:Nb(001) placée dans un champ magnétique externe de $\sim 0,5 \text{ T}$.

La Figure VI-21 permet de mettre en évidence la reproductibilité de l'écriture et de la lecture des domaines ferroélectriques à la surface de la couche mince de BFCO de 81,6 nm.

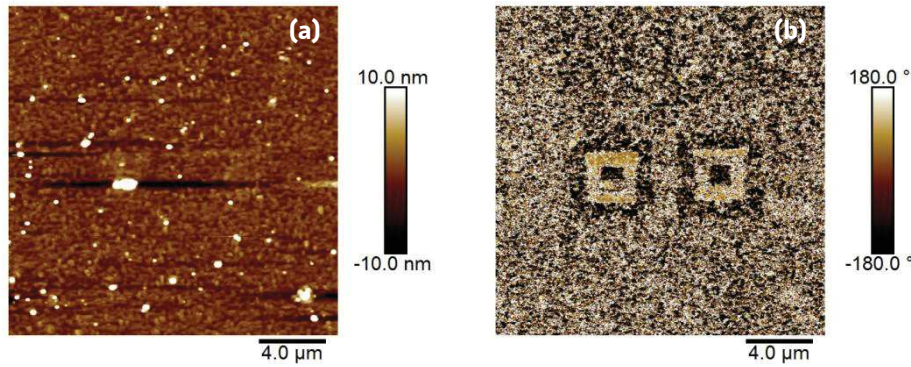


Figure VI-21 : Reproductibilité d'écriture et de lecture des domaines ferroélectriques sur une couche mince de BFCO (81,6 nm) sur STO:Nb(001). Image AFM topographique (a) et image PFM de phase (b) sous un champ de $\sim 0,5$ T.

En résumé la présence d'un décalage de plusieurs volts du cycle ferroélectrique lorsque l'échantillon n'est pas soumis à l'influence d'un champ magnétique externe, et à l'inverse, la présence de cycles ferroélectriques plus centrés en zéro et la possibilité d'écriture et de lecture des domaines ferroélectriques lorsque le BFCO est soumis à un champ magnétique, suggèrent la présence d'un couplage magnétoélectrique entre les propriétés électriques et magnétique.

Conclusions

Trois options pour permettre le renversement de l'aimantation de la couche ferromagnétique du LSMO ont été étudiées.

La première, par l'utilisation d'un métal à fort couplage spin-orbite s'est avérée plus complexe que prévue. Le dépôt de la couche mince métallique (Pt ou Ir) doit être réalisé dans la même chambre de dépôt que les jonctions LSMO|STO|LSMO|CoFe₂|Ti. La couche doit être déposée entre le substrat et la première électrode de LSMO. Pour pouvoir déposer cette électrode et observer les propriétés structurales et magnétiques du LSMO il est nécessaire de placer l'échantillon à une température de 700 °C, sous une pression de 0,1 mbar en oxygène. Les conditions de dépôt de cette couche métallique peuvent se faire selon deux conditions : soit elle est déposée à température ambiante puis recuite à 700 °C, soit elle est déposée directement à 700 °C, dans tous les cas sous un vide poussé. Toutes les tentatives, même avec l'ajout d'une couche mince de titane, n'ont permis d'obtenir une couche métallique lisse (de type 2D) et cristallisée selon la direction [001] nécessaire pour conserver un système épitaxié. L'interface entre le LSMO et cette couche métallique est essentielle et l'effet Hall de spin est un effet de contact. Si la rugosité est trop importante, aucun couplage ne sera possible.

La deuxième méthode, dérivée de la première, consiste à utiliser un oxyde à base de ruthénium (élément à fort couplage spin-orbite) : le SrRuO₃. Les oxydes se sont avérés plus facile d'élaboration. Cette méthode permet d'obtenir un système tout oxyde et épitaxié entre le substrat et la dernière électrode de LSMO. L'état de surface et la cristallinité de la couche correspond aux critères requis. Elle est conductrice et présente une faible résistivité. Cependant, le SrRuO₃ est ferromagnétique en dessous de 140 K et à la vue des mesures de transport montrant une TMR qu'en dessous de 160 K sur les jonctions présentées dans le chapitre IV, cette option doit être mise de côté. Pour pouvoir utiliser cet oxyde, il est nécessaire de pouvoir observer des TMR au-delà de la température de Curie du SrRuO₃.

La troisième méthode, très différente des deux précédentes, a pour objectif d'utiliser un oxyde multiferroïque pouvant présenter un couplage magnétoélectrique, le Bi₂FeCrO₆, pour renverser l'aimantation du LSMO. Cette idée a nécessité un temps d'optimisation plus important que prévu. Une difficulté a émergé : la rugosité des couches reste très élevée (surface de type 3D) même à faible épaisseur ce

qui peut avoir un impact négatif sur le taux de TMR des jonctions déposées par-dessus. Cependant des mesures de PFM ont permis de mettre en évidence une différence du comportement ferroélectrique en présence ou en l'absence d'un champ magnétique externe pouvant confirmer la présence de couplage magnétoélectrique au sein du BFCO.

Conclusions et Perspectives

Conclusion générale

Le but final de ce travail était de réaliser une jonction tunnel tout oxyde et contrôler la TMR en utilisant un courant de spin créé par des effets spinorbitroniques ou par association à un matériau magnétoélectrique. Pour cela, le travail a été divisé en trois parties, qui reflètent trois objectifs à atteindre. Le premier consistait à élaborer des jonctions tunnels magnétiques tout oxyde à base de LSMO en tant qu'électrode ferromagnétique et de STO comme barrière. Ces jonctions devaient présenter un taux de magnétorésistance élevée, et par le biais d'une étude approfondie sur l'importance de la nature des terminaisons aux interfaces électrode/barrière, présenter des changements dans le signe et la valeur de la TMR mesurée. Le deuxième avait pour but d'optimiser les conditions de dépôt du LSMO pour obtenir une anisotropie perpendiculaire en modifiant sa direction préférentielle d'aimantation, en contraignant la maille du LSMO, par l'utilisation d'un substrat présentant un désaccord de maille élevé. Enfin, le dernier objectif visait initialement à injecter un courant de spin dans l'un des deux premiers systèmes (couche de LSMO à anisotropie parallèle ou perpendiculaire) par l'ajout d'une couche mince (quelques nanomètres) d'un matériau non magnétique à fort couplage spin orbite, ou alternativement en utilisant un matériau présentant un couplage magnétoélectrique.

Après une étape d'optimisation des conditions de dépôt de couches minces de LSMO déposées sur du STO(001) à terminaison unique en TiO₂, évoquées dans le chapitre III, des hétérostructures épitaxiées STO(001)||LSMO|STO|LSMO ont été réalisées. Ce type de système est très peu contraint par le substrat ($\Delta_{\text{STO/LSMO}} = +0,4\%$) où les aimantations restent dans le plan des couches minces. Différentes architectures de jonctions ont été réalisées pour étudier l'influence de la composition chimique des interfaces électrodes/barrière sur les propriétés physiques et de transport dépendant de spin. Une de ces jonctions montre un double renversement de l'aimantation à température ambiante correspondant à des duretés magnétiques différentes des deux électrodes ferromagnétiques et un taux de magnétorésistance de 71 % à 10 K. Ces mesures ont également mises en évidence que la TMR décroît très rapidement en augmentant la température. L'axe de facile aimantation du LSMO a pu être identifié selon la direction [110]. Par rapport aux premières jonctions à base de LSMO réalisées antérieurement à ce travail, une TMR a pu être mesurée. Ce succès a été possible par l'utilisation d'un nouveau bâti PLD permettant un contrôle du mode croissance couche-par-couche, des épaisseurs et des interfaces par un système RHEED *in-situ*. La préparation des substrats par un traitement acide suivi d'un traitement thermique a permis de contrôler leur état de surface et d'obtenir des surfaces homogènes et nécessaires à l'obtention d'interfaces présentant des natures chimiques identiques. Une étude en HAADF-STEM montre clairement des interfaces LSMO/STO nettes avec une rugosité à l'échelle atomique et confirme une complète épitaxie des empilements qui est un critère fondamental pour favoriser l'obtention de TMR. L'étude de l'influence de la nature des terminaisons n'a cependant pas permis de comprendre leur influence sur les propriétés magnétiques et de transport dépendant de spin, hormis le fait que plus on complexifiait le système (nombre de matériaux différents à déposer), plus les résultats obtenus étaient loin d'être ceux espérés.

Pour ce qui est de l'obtention d'une anisotropie perpendiculaire, une contrainte est exercée par l'utilisation d'un substrat de LAO. Différents tests avec des pressions partielles en oxygène comprises entre 0,1 et 0,5 mbar et avec différentes épaisseurs en LSMO ont été réalisés. Les caractérisations structurales montrent des paramètres de mailles dans le plan contraints sur ceux du substrat et des paramètres de maille hors-du-plan variables en fonction de la pression et l'épaisseur. Plus ce paramètre de maille augmente (plus la structure est étirée), plus l'obtention d'une anisotropie perpendiculaire est favorable. Les propriétés magnétiques mesurées montrent qu'en augmentant l'épaisseur la T_c augmente, et que l'augmentation de la pression favorise une anisotropie perpendiculaire. Une anisotropie magnétique perpendiculaire semble être trouvée pour une pression partielle en oxygène de 0,5 mbar et pour une épaisseur de 9 nm en LSMO. Même si la pression est élevée défavorisant un dépôt couche-par-couche, un

dépôt d'aussi faible épaisseur permet d'obtenir une couche mince peu rugueuse sans toutefois pouvoir contrôler la terminaison de surface via le RHEED. Des mesures par effet Hall montrent que le LSMO obtenu reste un bon conducteur même contraint. Les conditions pour obtenir une électrode ferromagnétique de LSMO avec une anisotropie perpendiculaire ont été trouvées. Il n'a cependant pas été possible d'évaluer le coefficient d'amortissement de ce LSMO contraint car aucun pic de résonance ferromagnétique n'a été observé, même à 6 K. Aucune jonction à base de LSMO présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire n'a été réalisée.

Sur les trois options proposées pour permettre le renversement des moments magnétiques dans l'électrode ferromagnétique du LSMO : l'utilisation de l'injection de spin à partir d'un métal à fort couplage spin-orbite ou d'un oxyde à base de ruthénium, et l'utilisation d'un oxyde ferroélectrique pouvant présenter un couplage magnétoélectrique, aucune n'a suffisamment pu aboutir pour permettre des tests sur des jonctions et estimer leur efficacité. L'option consistant à rajouter au système un matériau à fort couplage spin-orbite s'est avérée plus complexe que prévue. Les matériaux de ce type les plus utilisés et les plus performants sont le platine et l'iridium (SHE intrinsèque). Des systèmes avec ces métaux ont été réalisés mais des problèmes ont très rapidement émergés. La plupart sont liés à l'interdiffusion aux interfaces métal/oxyde et au démouillage du métal déposé sur le substrat pendant le chauffage. La croissance de l'électrode métallique est de surcroît polycristalline où texturée selon le plan le plus dense (111) car énergétiquement plus stable. Pour le dépôt des couches minces d'oxydes par-dessus (γ compris la barrière), il est néanmoins souhaitable d'avoir un matériau monocristallin et parfaitement épitaxié (suivi de la croissance aisé, interprétations facilitées pour les phénomènes de transport dans une barrière avec une structure orientée [001]). L'alternative proposée pour résoudre le problème des métaux a été l'utilisation d'un oxyde composé d'éléments à fort couplage spin-orbite. Le candidat retenu est le SrRuO_3 qui peut être facilement élaboré dans les mêmes conditions que le LSMO. Une croissance couche par couche a été observée sur du STO par RHEED et confirmée par réflectivité de rayons X. Une croissance en 3D a été observée sur du LAO, résultat lié à un désaccord de maille trop important ($\Delta_{\text{LAO|SRO}} = 3,2\%$). Des mesures par effet Hall sur des couches uniques de SRO montrent une concentration de porteurs élevée et une faible résistivité ce qui en fait de ce matériau un bon candidat pour la couche à fort SOC. Cependant il est magnétique à basse température (T_c de 140 K) et les jonctions précédemment élaborées ne montrent de TMR qu'à basse température (à $T < 160$ K). Une troisième alternative a été proposée, en utilisant l'oxyde multiferroïque $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ déjà étudié au laboratoire. Cet oxyde est ferroélectrique et ferromagnétique à température ambiante (avec une aimantation à saturation réduite par des interactions antiferromagnétiques Fe-O-Fe et Cr-O-Cr). La présence d'un couplage entre l'ordre électrique et l'ordre magnétique (couplage magnétoélectrique) a pu être mise en évidence expérimentalement dans ce travail par des mesures PFM. L'idée dans ce cas n'est pas d'utiliser le SOC (cet oxyde est plutôt isolant électrique) mais le couplage magnétoélectrique dans le BFCO comme renverseur d'aimantation du LSMO. Faute de temps l'étude des couches LSMO|BFCO n'a pu être réalisée, ainsi que son intégration dans des systèmes de type jonction tunnel.

Perspectives

- **Objectif 1 : optimisations des jonctions tunnels magnétiques sur STO(001)**

Même si des avancées ont pu être réalisées sur l'élaboration (mode de croissance, contrôle des interfaces), la mise en forme des jonctions tunnels et la caractérisation des systèmes étudiés, l'influence de la nature des interfaces reste incomplète. Des études théoriques permettraient de simuler l'impact des interfaces $\text{MnO}_2|\text{SrO}$ et $(\text{La,Sr})\text{O}|\text{TiO}_2$ sur le signe et la valeur des TMR. Les quatre types d'interfaces électrode/barrière/électrode suivant doivent être compris :

- ... LSMO#1- $\text{MnO}_2|\text{SrO}$ -STO- $\text{TiO}_2|(\text{La,Sr})\text{O}$ -LSMO#2 ... (interfaces mixtes)
- ... LSMO#1- $(\text{La,Sr})\text{O}|\text{TiO}_2$ -STO- $\text{SrO}|\text{MnO}_2$ -LSMO#2 ... (interfaces mixtes)

... LSMO#1-MnO₂|SrO-STO-SrO|MnO₂-LSMO#2 ... (interfaces homogènes)

... LSMO#1-(La,Sr)O|TiO₂-STO-TiO₂|(La,Sr)O-LSMO#2 ... (interfaces homogènes)

Cette étude permettrait d'obtenir un comparatif entre ce qui pourrait être attendu (théorie) et ce qui est obtenu expérimentalement. Si la différence entre la théorie et l'expérience est trop importante, il serait alors question de s'interroger sur l'origine du problème : est-ce lié à nos matériaux de départ ? est-ce la croissance ? y-a-t-il une dégradation des hétérostructures lors des traitements de fabrication des jonctions tunnel ?

Une autre solution serait de simplifier le système en utilisant des barrières de TiO₂ au lieu de STO.

- **Objectif 2 : un LSMO présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire**

Maintenant que les conditions de dépôts pour obtenir une croissance de couche mince de LSMO présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire ont pu être trouvées, des hétérostructures de type LSMO|STO|LSMO doivent être élaborées et étudiées. La contrainte exercée sur l'ensemble du système par le substrat peut radicalement changer le comportement des MTJ et le transport dépendant de spin. Une étude théorique, complémentaire aux expérimentations à effectuer, peut également être réalisée.

- **Objectif 3 : les différentes options de renversement de l'aimantation de la couche FM douce**

Sur les trois options proposées, aucune n'a pu être appliquée sur une jonction tunnel que ce soit pour des raisons techniques que par faute de temps.

Il est difficile de proposer des alternatives aux conditions de dépôts déjà utilisées pour la croissance du Pt et l'Ir. Une option serait cependant envisageable, le bâti PLD utilisé pour leurs croissances a été conçu pour permettre aux échantillons déposés ou à déposer de passer d'un appareil sous vide à un autre appareil sous vide, par exemple une MBE (épitaxie par jet moléculaire). Une valise de transfert a été construite à cet effet et adapté au bâti PLD. Cette option permettrait de réaliser le dépôt en utilisant des techniques moins énergétiques (MBE, pulvérisation cathodique) et ensuite de le transférer (toujours sous vide) dans le bâti PLD pour la croissance des oxydes. Cependant le problème majeur de ces métaux reste leur orientation cristalline de croissance. Une autre option serait de déposer le métal en dernier à froid, et donc d'élaborer un système STO(001)||LSMO#2|STO|LSMO#1|Pt ou Ir, sans le CoFe₂ dans un premier temps.

Le SrRuO₃ reste un bon candidat pour remédier à l'utilisation des métaux tels que le Pt ou l'Ir qui ne s'orientent que selon la direction [111] et qui démouille à haute température. Cet oxyde pourrait être utilisé si dans l'avenir l'équipe arrive à élaborer des jonctions à base de LSMO présentant des TMR raisonnables à une température supérieure à 140 K. Un autre candidat à base d'iridium, le SrIrO₃, un oxyde paramagnétique, présentant un fort couplage spin orbite à température ambiante ($\theta_{SH} = 1,1$), corroboré par des mesures de pompage de spin par résonance ferromagnétique [202], a déjà été étudié pour ses propriétés de transport sur des interfaces d'oxydes épitaxiés STO|(LSMO|SrIrO₃)_m, où ils ont pu mettre en évidence une manipulation de l'anisotropie magnétique du LSMO par le SrIrO₃. [203] Ces deux oxydes peuvent ouvrir la voie à la spintronique tout oxyde à faible consommation d'énergie.

Concernant l'alternative de manipulation de l'aimantation en utilisant le BFCO, cela semble prometteur maintenant que le couplage magnétoélectrique a pu être mis en évidence. Des systèmes simples LSMO|BFCO, en déposant le BFCO par-dessus le LSMO, pour s'affranchir de la rugosité du BFCO, doivent être élaborés, afin de comprendre le couplage d'échange et s'il est possible ou non de renverser l'aimantation dans la couche du LSMO par l'application d'un champ électrique sur le BFCO. En cas de succès, une optimisation plus approfondie du BFCO pourrait être réalisée pour optimiser son état de surface et réduire sa rugosité.

Références bibliographiques

- [1] A. Chernyshov, M. Overby, X. Liu, J. K. Furdyna, Y. Lyanda-Geller, and L. P. Rokhinson, "Evidence for reversible control of magnetization in a ferromagnetic material by means of spin-orbit magnetic field," *Nat. Phys.*, vol. 5, no. 9, pp. 656–659, Sep. 2009.
- [2] I. M. Miron *et al.*, "Perpendicular switching of a single ferromagnetic layer induced by in-plane current injection," *Nature*, vol. 476, no. 7359, pp. 189–193, Aug. 2011.
- [3] Y. Kajiwara *et al.*, "Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator," *Nature*, vol. 464, no. 7286, pp. 262–266, Mar. 2010.
- [4] M. N. Baibich *et al.*, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, Nov. 1988.
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828–4830, Mar. 1989.
- [6] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, "The emergence of spin electronics in data storage," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 11, pp. 813–823, Nov. 2007.
- [7] S. A. Wolf *et al.*, "Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future," *Science*, vol. 294, no. 5546, pp. 1488–1495, Nov. 2001.
- [8] A. Hirohata and K. Takanashi, "Future perspectives for spintronic devices," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 19, p. 193001, 2014.
- [9] C. Tiusan, F. Greullet, M. Hehn, F. Montaigne, S. Andrieu, and A. Schuhl, "Spin tunnelling phenomena in single-crystal magnetic tunnel junction systems," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 16, p. 165201, Apr. 2007.
- [10] S. Yuasa and D. D. Djayaprawira, "Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(001) barrier," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 21, pp. R337–R354, Oct. 2007.
- [11] R. Sbiaa, H. Meng, and S. N. Piramanayagam, "Materials with perpendicular magnetic anisotropy for magnetic random access memory," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 413–419, Dec. 2011.
- [12] B. Tudu and A. Tiwari, "Recent Developments in Perpendicular Magnetic Anisotropy Thin Films for Data Storage Applications," *Vacuum*, Jul. 2017.
- [13] D. Apalkov, B. Dieny, and J. M. Slaughter, "Magnetoresistive Random Access Memory," *Proc. IEEE*, vol. 104, pp. 1796–1830, Aug. 2016.
- [14] J. Alvarez-Hérault, "Mémoire magnétique à écriture par courant polarisé en spin assistée thermiquement," Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2010.
- [15] J. M. D. Coey, "Magnetism and Magnetic Materials by J. M. D. Coey," *Cambridge Core*, Mar-2010. [Online]. Available: /core/books/magnetism-and-magnetic-materials/AD3557E2D4538CAA8488A8C1057313BC. [Accessed: 12-Jul-2019].
- [16] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*. Oxford University Press, 2008.
- [17] S. Mangin, D. Ravelosona, J. A. Katine, M. J. Carey, B. D. Terris, and E. E. Fullerton, "Current-induced magnetization reversal in nanopillars with perpendicular anisotropy," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 3, p. 210, Mar. 2006.
- [18] H. Meng and J.-P. Wang, "Spin transfer in nanomagnetic devices with perpendicular anisotropy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 17, p. 172506, Apr. 2006.
- [19] R. Sbiaa, S. Y. H. Lua, R. Law, H. Meng, R. Lye, and H. K. Tan, "Reduction of switching current by spin transfer torque effect in perpendicular anisotropy magnetoresistive devices (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 07C707, Mar. 2011.
- [20] B. M. Lairson, J. Perez, and C. Baldwin, "Application of Pd/Co multilayers for perpendicular magnetic recording," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 21, pp. 2891–2893, May 1994.
- [21] L. Wu, T. Kiya, N. Honda, and K. Ouchi, "Medium noise properties of Co/Pd multilayer films for perpendicular magnetic recording," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 193, no. 1, pp. 89–92, Mar. 1999.
- [22] O. Donzelli *et al.*, "Perpendicular magnetic anisotropy and stripe domains in ultrathin Co/Au sputtered multilayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 12, pp. 9908–9912, May 2003.

- [23] T. Seki, T. Shima, K. Takanashi, Y. Takahashi, E. Matsubara, and K. Hono, "L₁₀ ordering of off-stoichiometric FePt (001) thin films at reduced temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 15, pp. 2461–2463, Apr. 2003.
- [24] S. Mizukami *et al.*, "Fast magnetization precession observed in L₁₀-FePt epitaxial thin film," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 5, p. 52501, Jan. 2011.
- [25] L. Zhu, S. Nie, K. Meng, D. Pan, J. Zhao, and H. Zheng, "Multifunctional L₁₀-Mn_{1.5}Ga Films with Ultrahigh Coercivity, Giant Perpendicular Magnetocrystalline Anisotropy and Large Magnetic Energy Product," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 33, pp. 4547–4551, 2012.
- [26] N. Nishimura *et al.*, "Magnetic tunnel junction device with perpendicular magnetization films for high-density magnetic random access memory," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 8, pp. 5246–5249, Mar. 2002.
- [27] A. C. Cabrera *et al.*, "Perpendicular Magnetic Tunneling Junction With Double Barrier Layers for MRAM Application," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 43, no. 2, pp. 914–916, Feb. 2007.
- [28] L.-X. Ye, C.-M. Lee, J.-H. Lai, A. Canizo-Cabrera, W.-J. Chen, and T. Wu, "Magnetic properties of MgO-based RE-TM perpendicular magnetic tunnel junctions," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 7, pp. L9–L11, Apr. 2010.
- [29] J. Jeong, Y. Ferrante, S. V. Faleev, M. G. Samant, C. Felser, and S. S. P. Parkin, "Termination layer compensated tunnelling magnetoresistance in ferrimagnetic Heusler compounds with high perpendicular magnetic anisotropy," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 10276, Jan. 2016.
- [30] S. Ikeda *et al.*, "A perpendicular-anisotropy CoFeB–MgO magnetic tunnel junction," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 9, pp. 721–724, Sep. 2010.
- [31] B. S. Tao *et al.*, "Perpendicular magnetic anisotropy in Ta|Co₄₀Fe₄₀B₂₀|MgAl₂O₄ structures and perpendicular CoFeB|MgAl₂O₄|CoFeB magnetic tunnel junction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 10, p. 102407, Sep. 2014.
- [32] J.-H. Kim *et al.*, "Ultrathin W space layer-enabled thermal stability enhancement in a perpendicular MgO/CoFeB/W/CoFeB/MgO recording frame," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 16903, Nov. 2015.
- [33] B. Dieny and M. Chshiev, "Perpendicular magnetic anisotropy at transition metal/oxide interfaces and applications," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 89, no. 2, p. 25008, Jun. 2017.
- [34] S. A. Chambers *et al.*, "Molecular beam epitaxial growth and properties of CoFe₂O₄ on MgO(001)," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 246, no. 1, pp. 124–139, Apr. 2002.
- [35] H. Yanagihara, K. Uwabo, M. Minagawa, E. Kita, and N. Hirota, "Perpendicular magnetic anisotropy in CoFe₂O₄(001) films epitaxially grown on MgO(001)," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 07C122, Apr. 2011.
- [36] É. Martin, "Modulation de l'anisotropie dans le ferrite de cobalt en couches minces pour des applications en électronique de spin," Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2018.
- [37] A. Brataas, A. D. Kent, and H. Ohno, "Current-induced torques in magnetic materials," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 372–381, May 2012.
- [38] I. Žutić and H. Dery, "Spintronics: Taming spin currents," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 9, pp. 647–648, Sep. 2011.
- [39] K. Uchida *et al.*, "Thermal spin pumping and magnon-phonon-mediated spin-Seebeck effect," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 10, p. 103903, May 2012.
- [40] G. E. W. Bauer, E. Saitoh, and B. J. van Wees, "Spin caloritronics," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 391–399, May 2012.
- [41] J. Inoue and H. Ohno, "Taking the Hall Effect for a Spin," *Science*, vol. 309, no. 5743, pp. 2004–2005, Sep. 2005.
- [42] J. E. Hirsch, "Spin Hall Effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 9, pp. 1834–1837, Aug. 1999.
- [43] J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, and T. Jungwirth, "Spin Hall effects," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 87, no. 4, pp. 1213–1260, Oct. 2015.
- [44] Y. Niimi and Y. Otani, "Reciprocal spin Hall effects in conductors with strong spin–orbit coupling: a review," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 78, no. 12, p. 124501, 2015.
- [45] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, "Anomalous Hall effect," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 2, pp. 1539–1592, May 2010.

- [46] N. Vlietstra, J. Shan, V. Castel, J. B. Youssef, G. E. W. Bauer, and B. J. van Wees, "Exchange magnetic field torques in YIG/Pt bilayers observed by the spin-Hall magnetoresistance," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 3, p. 32401, Jul. 2013.
- [47] H. Nakayama *et al.*, "Spin Hall Magnetoresistance Induced by a Nonequilibrium Proximity Effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 20, p. 206601, May 2013.
- [48] C.-F. Pai, L. Liu, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, "Spin transfer torque devices utilizing the giant spin Hall effect of tungsten," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 12, p. 122404, Sep. 2012.
- [49] M. Cubukcu *et al.*, "Spin-orbit torque magnetization switching of a three-terminal perpendicular magnetic tunnel junction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 4, p. 42406, Jan. 2014.
- [50] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, "Metal-insulator transitions," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, no. 4, pp. 1039–1263, Oct. 1998.
- [51] W. Prellier, P. LeCoeur, and B. Mercey, "Colossal-magnetoresistive manganite thin films," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 48, pp. R915–R944, Nov. 2001.
- [52] R. Ramesh and N. A. Spaldin, "Multiferroics: progress and prospects in thin films," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 21–29, Jan. 2007.
- [53] M. Dawber and E. Bousquet, "New developments in artificially layered ferroelectric oxide superlattices," *MRS Bull.*, vol. 38, no. 12, pp. 1048–1055, Dec. 2013.
- [54] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, "A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface," *Nature*, vol. 427, no. 6973, pp. 423–426, Jan. 2004.
- [55] M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, N. D. Mathur, and Z. H. Barber, "The Materials Science of Functional Oxide Thin Films," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 38–39, pp. 3827–3839, 2009.
- [56] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, and J.-M. Triscone, "Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures," *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 2, no. 1, pp. 141–165, 2011.
- [57] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, "Emergent phenomena at oxide interfaces," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 2, pp. 103–113, Feb. 2012.
- [58] M. Opel, "Spintronic oxides grown by laser-MBE," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 3, p. 33001, 2012.
- [59] L. Q. Jiang *et al.*, "Prediction of lattice constant in cubic perovskites," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 7, pp. 1531–1536, Jul. 2006.
- [60] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie," *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, May 1926.
- [61] M. Johnsson and P. Lemmens, "Perovskites and thin films—crystallography and chemistry," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 26, p. 264001, Jun. 2008.
- [62] P. Baettig, C. F. Schelle, R. LeSar, U. V. Waghmare, and N. A. Spaldin, "Theoretical Prediction of New High-Performance Lead-Free Piezoelectrics," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 1376–1380, Mar. 2005.
- [63] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.
- [64] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen, "A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 8, pp. 2429–2454, 2008.
- [65] D. G. Schlom *et al.*, "Elastic strain engineering of ferroic oxides," *MRS Bull.*, vol. 39, no. 2, pp. 118–130, Feb. 2014.
- [66] J. M. Rondinelli and N. A. Spaldin, "Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights From Electronic-Structure Calculations," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 30, pp. 3363–3381, 2011.
- [67] "Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides - 1st Edition." [Online]. Available: <https://www.elsevier.com/books/epitaxial-growth-of-complex-metal-oxides/koster/978-1-78242-245-7>. [Accessed: 02-Jul-2019].
- [68] A. Biswas and Y. H. Jeong, "Strain Effect in Epitaxial Oxide Heterostructures," *Epitaxy*, Dec. 2017.
- [69] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, "Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO₃: A neutron-scattering study," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 21, pp. 15149–15155, Dec. 1996.
- [70] T. Takeda and S. Ohara, "Magnetic Structure of the Cubic Perovskite Type SrMnO₃," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 37, no. 1, pp. 275–275, 1974.

- [71] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, "Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation," *Phys. Rep.*, vol. 344, no. 1, pp. 1–153, Apr. 2001.
- [72] Y. Tokura and Y. Tomioka, "Colossal magnetoresistive manganites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, no. 1–3, pp. 1–23, Oct. 1999.
- [73] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, "Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 20, pp. 14103–14109, May 1995.
- [74] S. Majumdar and S. van Dijken, "Pulsed laser deposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: thin-film properties and spintronic applications," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 3, p. 34010, 2014.
- [75] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, and R. B. van Dover, "The role of strain in magnetic anisotropy of manganite thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 1, pp. 140–142, Jul. 1997.
- [76] Y. Wu *et al.*, "Magnetotransport and magnetic domain structure in compressively strained colossal magnetoresistance films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 15, pp. 2295–2297, Oct. 1999.
- [77] A. M. Haghiri-Gosnet *et al.*, "Microstructure and magnetic properties of strained $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 7, pp. 4257–4264, Sep. 2000.
- [78] F. Tsui, M. C. Smoak, T. K. Nath, and C. B. Eom, "Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 17, pp. 2421–2423, Apr. 2000.
- [79] J. Dho, Y. N. Kim, Y. S. Hwang, J. C. Kim, and N. H. Hur, "Strain-induced magnetic stripe domains in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 9, pp. 1434–1436, Feb. 2003.
- [80] A. Tebano *et al.*, "Strain-induced phase separation in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 24, p. 245116, Dec. 2006.
- [81] P. Dey, T. K. Nath, and A. Taraphder, "Effect of substrate-induced strain on transport and magnetic properties of epitaxial $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 1, p. 12511, Jul. 2007.
- [82] Y. Takamura, R. V. Chopdekar, E. Arenholz, and Y. Suzuki, "Control of the magnetic and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films through epitaxial strain," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 16, p. 162504, Apr. 2008.
- [83] C. Adamo *et al.*, "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," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 11, p. 112504, Sep. 2009.
- [84] G. A. Ovsyannikov *et al.*, "Magnetotransport characteristics of strained $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ epitaxial manganite films," *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 108, no. 1, pp. 48–55, Jan. 2009.
- [85] M. Španková *et al.*, "Characterization of epitaxial LSMO thin films with high Curie temperature prepared on different substrates," *Vacuum*, vol. 126, pp. 24–28, Apr. 2016.
- [86] J. Santiso *et al.*, "Thickness evolution of the twin structure and shear strain in LSMO films," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 19, pp. 3908–3918, Apr. 2013.
- [87] C. Martínez-Boubeta *et al.*, "Epitaxial Integration of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ and Fe Films by the Use of a MgO Spacer," *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 3, pp. 1017–1020, Mar. 2010.
- [88] M. Huijben *et al.*, "Critical thickness and orbital ordering in ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 9, p. 94413, Sep. 2008.
- [89] 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," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 11, pp. 6387–6392, Nov. 2004.
- [90] A. Sadoc, B. Mercey, C. Simon, D. Grebille, W. Prellier, and M.-B. Lepetit, "Large Increase of the Curie Temperature by Orbital Ordering Control," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 4, p. 46804, Jan. 2010.
- [91] G. A. Prinz, "Magnetoelectronics," *Science*, vol. 282, no. 5394, pp. 1660–1663, Nov. 1998.
- [92] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [93] J. M. D. Coey and C. L. Chien, "Half-Metallic Ferromagnetic Oxides," *MRS Bull.*, vol. 28, no. 10, pp. 720–724, Oct. 2003.
- [94] V. Garcia *et al.*, "Temperature dependence of the interfacial spin polarization of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 5, p. 52403, Feb. 2004.

- [95] 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 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 9, pp. 1953–1956, Aug. 1998.
- [96] Y. Ogimoto *et al.*, "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," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 4A, p. L369, Apr. 2003.
- [97] M. Bowen *et al.*, "Observation of Fowler–Nordheim hole tunneling across an electron tunnel junction due to total symmetry filtering," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 14, p. 140408, Apr. 2006.
- [98] Y. Lu *et al.*, "Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ tunnel junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 12, pp. R8357–R8360, Sep. 1996.
- [99] J. Z. Sun *et al.*, "Observation of large low-field magnetoresistance in trilayer perpendicular transport devices made using doped manganate perovskites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 21, pp. 3266–3268, Nov. 1996.
- [100] M. Bowen *et al.*, "Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 2, pp. 233–235, Jan. 2003.
- [101] J. M. D. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, "Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions," *Science*, vol. 286, no. 5439, pp. 507–509, Oct. 1999.
- [102] I. J. Vera Marín, F. M. Postma, J. C. Lodder, and R. Jansen, "Tunneling magnetoresistance with positive and negative sign in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Co}$ junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 6, p. 64426, Aug. 2007.
- [103] D. I. Bardos, "Mean Magnetic Moments in bcc Fe–Co Alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 3, pp. 1371–1372, Mar. 1969.
- [104] T. H. Kim, Y. H. Jeong, and J.-S. Kang, "Structural and magnetic properties of CoFe alloy films," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 4764–4766, Apr. 1997.
- [105] J. M. MacLaren, T. C. Schulthess, W. H. Butler, R. Sutton, and M. McHenry, "Electronic structure, exchange interactions, and Curie temperature of FeCo," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 8, pp. 4833–4835, Apr. 1999.
- [106] M. Ležaić, P. Mavropoulos, and S. Blügel, "First-principles prediction of high Curie temperature for ferromagnetic bcc-Co and bcc-FeCo alloys and its relevance to tunneling magnetoresistance," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 8, p. 82504, Feb. 2007.
- [107] C. L. Platt, A. E. Berkowitz, D. J. Smith, and M. R. McCartney, "Correlation of coercivity and microstructure of thin CoFe films," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 4, pp. 2058–2062, Jul. 2000.
- [108] H. K. Lee *et al.*, "Magnetic anisotropy, damping, and interfacial spin transport in Pt/LSMO bilayers," *AIP Adv.*, vol. 6, no. 5, p. 55212, May 2016.
- [109] C. Scheck, "Low Relaxation Rate in Epitaxial Vanadium-Doped Ultrathin Iron Films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 11, 2007.
- [110] I. Barsukov *et al.*, "Magnetocrystalline anisotropy and Gilbert damping in iron-rich $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 18, p. 180405, Nov. 2011.
- [111] S. Mizukami *et al.*, "Low damping constant for Co_2FeAl Heusler alloy films and its correlation with density of states," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 07D306, Feb. 2009.
- [112] G. Y. Luo, C. R. Chang, and J. G. Lin, "Influence of damping constant on inverse spin hall voltage of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(x)/\text{platinum}$ bilayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, p. 17C508, Jan. 2014.
- [113] M. Bibes and A. Barthélémy, "Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 425–426, Jun. 2008.
- [114] G. Farnè, F. G. Ricciardiello, L. K. Podda, and D. Minichelli, "Innovative milling of ceramic powders: influence on sintering zirconia alloys," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 3, pp. 347–353, Mar. 1999.
- [115] S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, and J.-M. Haussonne, "Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 6, pp. 1017–1021, Jun. 1999.
- [116] J. Kanters, U. Eisele, and J. Rödel, "Effect of initial grain size on sintering trajectories," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 6, pp. 1239–1246, Apr. 2000.

- [117] L. Zhao, J. Zwick, and E. Lugscheider, "The influence of milling parameters on the properties of the milled powders and the resultant coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 168, no. 2, pp. 179–185, May 2003.
- [118] "Attritor, How attritor Works, Attritor working, Dry Grinding, Wet Grinding, Circulation Type Attritor, Ink Mixer, industrial attritors." [Online]. Available: http://www.attritor.in/attritor_working.html. [Accessed: 16-May-2019].
- [119] L. W. Martin, Y.-H. Chu, and R. Ramesh, "Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 68, no. 4–6, pp. 89–133, mai 2010.
- [120] A. Biswas and Y. H. Jeong, "Strain Effect in Epitaxial Oxide Heterostructures," *Epitaxy*, Dec. 2017.
- [121] R. J. Zeches *et al.*, "A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO₃," *Science*, vol. 326, no. 5955, pp. 977–980, Nov. 2009.
- [122] R. Matsumoto *et al.*, "Spin-torque-induced switching and precession in fully epitaxial Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 17, p. 174405, Nov. 2009.
- [123] J. Faure-Vincent *et al.*, "High tunnel magnetoresistance in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 25, pp. 4507–4509, Jun. 2003.
- [124] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, "Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 5, p. 54416, Jan. 2001.
- [125] A. Duluard *et al.*, "Fe/MgO/Fe (100) textured tunnel junctions exhibiting spin polarization features of single crystal junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 7, p. 72408, Feb. 2012.
- [126] P. R. Willmott, "Deposition of complex multielemental thin films," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 76, no. 6, pp. 163–217, Oct. 2004.
- [127] D. H. A. Blank, M. Dekkers, and G. Rijnders, "Pulsed laser deposition in Twente: from research tool towards industrial deposition," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 3, p. 34006, 2014.
- [128] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. Wiley-Interscience, 2007.
- [129] G. Rijnders and D. H. A. Blank, "In Situ Diagnostics by High-Pressure RHEED During PLD," in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 85–97.
- [130] S. Hasegawa, "Reflection High-Energy Electron Diffraction," in *Characterization of Materials*, American Cancer Society, 2012, pp. 1–14.
- [131] S. A. Chambers, "Epitaxial growth and properties of thin film oxides," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 39, no. 5, pp. 105–180, Aug. 2000.
- [132] J. Klein, "Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten," Thèse de doctorat, Universität zu Köln, 2001.
- [133] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, and N. Norton, "Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observations," *Appl. Phys. A*, vol. 31, no. 1, pp. 1–8, May 1983.
- [134] M. Nouaoura, C. Raisin, F. W. O. D. Silva, M. Dumas, and L. Lassabatere, "Oscillations d'intensité RHEED liées aux mécanismes de croissance de GaSb par E.J.M.," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 25, no. 9, pp. 915–921, Sep. 1990.
- [135] A. J. H. M. Rijnders, "The initial growth of complex oxides : study and manipulation," Thèse de doctorat, University of Twente, 2001.
- [136] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 2nd édition. Dunod, 1956.
- [137] M. A. Garcia *et al.*, "Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 1, p. 13925, Jan. 2009.
- [138] R. Arias and D. L. Mills, "Extrinsic contributions to the ferromagnetic resonance response of ultrathin films," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 10, pp. 7395–7409, Sep. 1999.
- [139] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, "Kelvin probe force microscopy and its application," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, Jan. 2011.
- [140] F. Schleicher, "Impact of structural defects on spin-polarized transport across magnetic tunnel junctions," Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2012.
- [141] U. Halisdemir, "Probing the impact of structural defects on spin dependent tunneling using photons," Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2016.

- [142] E. Urbain, "Utilisation de semi-conducteurs organiques comme barrière tunnel pour l'électronique de spin," Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2017.
- [143] R. Moubah, S. Colis, G. Versini, S. Barre, C. Ulhaq-Bouillet, and A. Dinia, "Structural and Magnetic Properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{CoFe}_2$ Hard-Soft Magnetic Systems," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 30, no. 5, pp. 1171–1175, May 2017.
- [144] X. Zhang, C. He, L. Wang, J. Liu, M. Deng, and Q. Feng, "Non-isothermal kinetic analysis of thermal dehydration of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$ in air," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 24, no. 10, pp. 3378–3385, Oct. 2014.
- [145] P. Ptáček, E. Bartoničková, J. Švec, T. Opravil, F. Šoukal, and F. Frajkorová, "The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO_3 polymorphs," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, Part A, pp. 115–126, Jan. 2015.
- [146] S. Lei *et al.*, "Novel detached system to MnCO_3 nanowires: A self-sacrificing template for homomorphous Mn_3O_4 and $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ nanostructures," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 405–410, Feb. 2011.
- [147] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, A. Dinia, and J. Alaria, "Growth and Magnetic Properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Bilayers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 3, pp. 1684–1688, Jan. 2010.
- [148] F. Gellé, R. Chirita, D. Mertz, M. V. Rastei, A. Dinia, and S. Colis, "Guideline to atomically flat TiO_2 -terminated $\text{SrTiO}_3(001)$ surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 677, pp. 39–45, Nov. 2018.
- [149] "CRYSTAL GmbH - Crystal Technology: Substrates/Wafers, Optical Components, Laser Crystals." [Online]. Available: <http://crystal-gmbh.com/en/products/substrates/oxides.php>. [Accessed: 11-Jun-2019].
- [150] D. de Ligny and P. Richet, "High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO_3 and SrZrO_3 perovskites," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 6, pp. 3013–3022, Feb. 1996.
- [151] A. Hammouche, E. Siebert, and A. Hammou, "Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells," *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, no. 3, pp. 367–380, Mar. 1989.
- [152] R. Moubah *et al.*, "Effect of interface bonding on the transport properties in $\text{CoFe}_2/\text{SrTiO}_3/\text{CoFe}_2/\text{NiFe}$ magnetic tunnel junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 2, p. 24415, Jul. 2010.
- [153] T. Fix *et al.*, "High quality SrTiO_3 tunnel barrier obtained by pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 8, p. 83104, août 2007.
- [154] R. B. Gangineni *et al.*, "Interfacial electronic transport phenomena in single crystalline Fe-MgO-Fe thin barrier junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 18, p. 182402, May 2014.
- [155] T. Fix *et al.*, "Effects of strain relaxation on the electronic properties of epitaxial $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ grown by pulsed laser deposition on $\text{SrTiO}_3(001)$," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 2, p. 23712, Jul. 2005.
- [156] T. Fix *et al.*, "Nanoscale analysis of interfaces in a metal/oxide/oxide trilayer obtained by pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 2, p. 23106, Jul. 2007.
- [157] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet," *Nature*, vol. 392, no. 6678, pp. 794–796, Apr. 1998.
- [158] Q. Y. Zhang *et al.*, "Rehabilitation of $\text{MgO}(001)$ Substrate Surface for Growth of Single-Crystal $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Films by Magnetron Sputtering," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 8, pp. 4272–4277, août 2016.
- [159] J. L. Schroeder, A. S. Ingason, J. Rosén, and J. Birch, "Beware of poor-quality MgO substrates: A study of MgO substrate quality and its effect on thin film quality," *J. Cryst. Growth*, vol. 420, pp. 22–31, juin 2015.
- [160] M. Kawasaki *et al.*, "Atomic Control of the SrTiO_3 Crystal Surface," *Science*, vol. 266, no. 5190, pp. 1540–1542, Dec. 1994.
- [161] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, "Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 20, pp. 2920–2922, Nov. 1998.
- [162] V. Leca, G. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, "Wet Etching Methods for Perovskite Substrates," *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 587, Jan. 1999.

- [163] M. Kareev *et al.*, "Atomic control and characterization of surface defect states of TiO₂ terminated SrTiO₃ single crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 6, p. 61909, août 2008.
- [164] J. G. Connell, B. J. Isaac, G. B. Ekanayake, D. R. Strachan, and S. S. A. Seo, "Preparation of atomically flat SrTiO₃ surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 25, p. 251607, décembre 2012.
- [165] I. Velasco-Davalos, R. Thomas, and A. Ruediger, "Realization of single-termination SrTiO₃ (100) surfaces by a microwave-induced hydrothermal process," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 20, p. 202905, Nov. 2013.
- [166] R. Bachelet, F. Sánchez, F. J. Palomares, C. Ocal, and J. Fontcuberta, "Atomically flat SrO-terminated SrTiO₃(001) substrate," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 14, p. 141915, Oct. 2009.
- [167] F. Sánchez, C. Ocal, and J. Fontcuberta, "Tailored surfaces of perovskite oxide substrates for conducted growth of thin films," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 7, pp. 2272–2285, Mar. 2014.
- [168] H. Hölscher and A. Schirmeisen, "Dynamic Force Microscopy and Spectroscopy," in *Advances in Imaging and Electron Physics*, vol. 135, Elsevier, 2005, pp. 41–101.
- [169] D. B. Haviland, C. A. van Eysden, D. Forchheimer, D. Platz, H. G. Kassa, and P. Leclère, "Probing viscoelastic response of soft material surfaces at the nanoscale," *Soft Matter*, vol. 12, no. 2, pp. 619–624, Dec. 2015.
- [170] S. P. Chen, "Compositional and physical changes on perovskite crystal surfaces," *J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 7, pp. 1848–1852, Jul. 1998.
- [171] T. Ohnishia *et al.*, "Preparation of thermally stable TiO₂-terminated SrTiO₃(100) substrate surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 2, pp. 272–274, juillet 2004.
- [172] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5, pp. 53–229, Jan. 2003.
- [173] R. A. De Souza, V. Metlenko, D. Park, and T. E. Weirich, "Behavior of oxygen vacancies in single-crystal SrTiO₃: Equilibrium distribution and diffusion kinetics," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 17, p. 174109, May 2012.
- [174] V. Palermo, M. Palma, and P. Samorì, "Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 2, pp. 145–164, 2006.
- [175] D. A. Wright, "Work Function and Energy Levels in Insulators," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 60, no. 1, pp. 13–22, Jan. 1948.
- [176] A. Imanishi, E. Tsuji, and Y. Nakato, "Dependence of the Work Function of TiO₂ (Rutile) on Crystal Faces, Studied by a Scanning Auger Microprobe," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 5, pp. 2128–2132, Feb. 2007.
- [177] C. Liu *et al.*, "Current-controlled propagation of spin waves in antiparallel, coupled domains," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 7, pp. 691–697, Jul. 2019.
- [178] S. Zhang, *Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications*. Grenoble Alpes, 2017.
- [179] C. M. Brooks, L. F. Kourkoutis, T. Heeg, J. Schubert, D. A. Muller, and D. G. Schlom, "Growth of homoepitaxial SrTiO₃ thin films by molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 16, p. 162905, Apr. 2009.
- [180] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and J. M. Rowell, "Tunneling Conductance of Asymmetrical Barriers," *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 5, pp. 1915–1921, Apr. 1970.
- [181] M. W. Chase, "NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition | NIST," *NIST-JANAF Thermochem. Tables 2 Vol.-Set J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.*, Aug. 1998.
- [182] G. W. Berkstresser, A. J. Valentino, and C. D. Brandle, "Growth of single crystals of lanthanum aluminate," *J. Cryst. Growth*, vol. 109, no. 1, pp. 467–471, Feb. 1991.
- [183] Z. Q. Liu *et al.*, "Atomically flat interface between a single-terminated LaAlO₃ substrate and SrTiO₃ thin film is insulating," *AIP Adv.*, vol. 2, no. 1, p. 12147, Feb. 2012.
- [184] J. Yao, P. B. Merrill, S. S. Perry, D. Marton, and J. W. Rabalais, "Thermal stimulation of the surface termination of LaAlO₃{100}," *J. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 4, pp. 1645–1652, Jan. 1998.

- [185] Z. L. Wang and A. J. Shapiro, "Studies of LaAlO_3 '100' surfaces using RHEED and REM. I: twins, steps and dislocations," *Surf. Sci.*, vol. 328, no. 1, pp. 141–158, Apr. 1995.
- [186] X. Li *et al.*, "Strain Induced Nanopillars and Variation of Magnetic Properties in $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ Films," *Chin. Phys. Lett.*, vol. 36, no. 4, p. 46102, Apr. 2019.
- [187] M. Trassin, "Couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ par ablation laser pulsée : Vers un matériau magnétoélectrique à température ambiante," Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, IPCMS, 2009.
- [188] S. Yamanaka, T. Maekawa, H. Muta, T. Matsuda, S. Kobayashi, and K. Kurosaki, "Thermophysical properties of SrHfO_3 and SrRuO_3 ," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 10, pp. 3484–3489, Oct. 2004.
- [189] Q. X. Jia, S. R. Foltyn, M. Hawley, and X. D. Wu, "Pulsed laser deposition of conductive SrRuO_3 thin films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, no. 3, pp. 1080–1083, May 1997.
- [190] R. A. Rao, Q. Gan, and C. B. Eom, "Growth mechanisms of epitaxial metallic oxide SrRuO_3 thin films studied by scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 9, pp. 1171–1173, Sep. 1997.
- [191] M. Gao *et al.*, "Strain relaxation in epitaxial SrRuO_3 thin films on LaAlO_3 substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 14, p. 141901, Sep. 2013.
- [192] G. Koster *et al.*, "Structure, physical properties, and applications of SrRuO_3 thin films," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, no. 1, pp. 253–298, Mar. 2012.
- [193] A. Solignac *et al.*, "Dual Antiferromagnetic Coupling at Dual Antiferromagnetic Coupling at $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ Interfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 2, p. 27201, Jul. 2012.
- [194] J.-H. Kim *et al.*, "Competing interactions at the interface between ferromagnetic oxides revealed by spin-polarized neutron reflectometry," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 18, p. 180402, Nov. 2012.
- [195] K. S. Takahashi, A. Sawa, Y. Ishii, H. Akoh, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Inverse tunnel magnetoresistance in all-perovskite junctions of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 9, p. 94413, Mar. 2003.
- [196] A. Quattropani *et al.*, "Band-Gap Tuning in Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ Double Perovskite Thin Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 2, pp. 1070–1077, Jan. 2018.
- [197] A. Quattropani *et al.*, "Tuning photovoltaic response in $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ films by ferroelectric poling," *Nanoscale*, vol. 10, no. 28, pp. 13761–13766, Jul. 2018.
- [198] A. Quattropani, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde ferroélectriques BFCO pour composants photovoltaïques," Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2018.
- [199] R. Nechache, C. Harnagea, and A. Pignolet, "Multiferroic properties—structure relationships in epitaxial $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ thin films: recent developments," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 9, p. 96001, Feb. 2012.
- [200] R. Nechache and F. Rosei, "Recent progress in nanostructured multiferroic $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ thin films," *J. Solid State Chem.*, vol. 189, pp. 13–20, May 2012.
- [201] M. V. Rastei *et al.*, "Thickness dependence and strain effects in ferroelectric $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ thin films," *ACS Appl. Energy Mater.*, Accepted, Nov. 2019.
- [202] H. Wang *et al.*, "Large spin-orbit torque observed in epitaxial SrIrO_3 thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, no. 23, p. 232406, Jun. 2019.
- [203] D. Yi *et al.*, "Atomic-scale control of magnetic anisotropy via novel spin-orbit coupling effect in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrIrO}_3$ superlattices," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 23, pp. 6397–6402, Jun. 2016.

Hétérostructures épitaxiées avec des propriétés dépendantes de spin et de charges pour des applications en spintronique

Résumé

L'objectif de la thèse est de développer un système de type jonction tunnel tout oxyde à base de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) où il serait possible de contrôler l'aimantation des électrodes magnétiques par des processus à faible consommation d'énergie.

Des jonctions tunnel épitaxiées de LSMO/SrTiO₃/LSMO ont été obtenues montrant un double renversement de l'aimantation à température ambiante et un taux de magnétorésistance de 71 % à 10 K. En exerçant une contrainte sur le LSMO par le substrat il a été possible de moduler l'anisotropie des couches magnétiques. Des anisotropies perpendiculaire ou dans le plan ont pu être obtenues. Afin de contrôler le renversement des moments magnétiques dans une des électrodes ferromagnétiques trois options ont été envisagées: l'utilisation de l'injection de spin à partir d'un métal à fort couplage spin-orbite (Pt, Ir) ou d'un oxyde contenant de tels ions (ici Ru dans SrRuO₃), et l'utilisation du Bi₂FeCrO₆, un oxyde multiferroïque pouvant présenter un couplage magnétoélectrique. Malgré des résultats prometteurs, aucune solution n'a permis des tests sur des jonctions afin d'estimer leur efficacité. L'objectif final n'est pas encore atteint mais des avancées intéressantes ont été faites afin d'envisager des dispositifs permettant le stockage et la manipulation de l'information.

Mots-clés : spintronique, jonctions tunnel magnétiques, LSMO, anisotropie, couplage spin-orbite.

Résumé en anglais

The objective of this work is to develop $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) based all-oxide magnetic tunnel junction systems where it would be possible to control the magnetization of magnetic electrodes by low energy consumption processes.

Epitaxial tunnel junctions of LSMO/SrTiO₃/LSMO were obtained showing a double magnetization switching at room temperature and a magnetoresistance ratio of 71 % at 10 K. Using strain engineering, it was possible to modulate the anisotropy of the LSMO magnetic layers. Perpendicular or in plane anisotropies could be thus obtained. In order to control the reversal of the magnetic moments in one of the ferromagnetic electrodes three options were considered: the use of spin injection from a metal with a strong spin-orbit coupling (Pt, Ir) or an oxide containing this type of ions (here Ru in SrRuO₃), and the use of Bi₂FeCrO₆ multiferroic oxide that may exhibit a magnetoelectric coupling. Despite promising results, no solution has allowed tests on junctions to be carried out to estimate their effectiveness. Although the final objective is not yet achieved, interesting progress has been made on the way to information storage and manipulation devices.

Keywords: spintronics, magnetic tunnel junctions, LSMO, anisotropy, spin-orbit coupling.