

**Titre:** Anisotropie magnétique du La<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> multiferroïque par magnétométrie statique et spectroscopie de résonance ferromagnétique  
Title: Anisotropie magnétique du La<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> multiferroïque par magnétométrie statique et spectroscopie de résonance ferromagnétique

**Auteur:** Dany Chagnon  
Author: Dany Chagnon

**Date:** 2012

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Chagnon, D. (2012). Anisotropie magnétique du La<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> multiferroïque par magnétométrie statique et spectroscopie de résonance ferromagnétique  
Citation: [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
<https://publications.polymtl.ca/923/>

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/923/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** David Ménard, & Patrick Fournier  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE DU  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  MULTIFERROIQUE PAR  
MAGNÉTOMÉTRIE STATIQUE ET SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE  
FERROMAGNÉTIQUE

DANY CHAGNON  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
AOÛT 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE DU  $\text{LA}_2\text{NIMNO}_6$  MULTIFERROÏQUE PAR  
MAGNÉTOMÉTRIE STATIQUE ET SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE  
FERROMAGNÉTIQUE

présenté par : CHAGNON Dany

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées  
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MOUTANABBIR Ousamma, Ph.D., président

M. MÉNARD David, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. FOURNIER Patrick, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. PIGNOLET Alain, Ph.D., membre

*À Roxane, pour ton soutien...*

## REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur David Ménard et mon codirecteur Patrick Fournier pour m'avoir permis de travailler sur ce projet. Ma maîtrise n'aurait pas été possible sans leurs expertises et leurs équipements. Merci également au président du jury Oussama Moutanabbir et au membre du jury Alain Pignolet pour avoir pris le temps de lire mon mémoire. Je tiens également à mentionner Mangala Singh et Jonathan Laverdière pour l'aide pendant la fabrication des échantillons.

Un grand merci également à mes collègue de bureau et de laboratoire : Nicolas Schmidt, Louis-Philippe Carignan, Gabriel Monette, Nima Nateghi, Jonathan Bellemare, Vincent Boucher, Élyse Adam et Salah Hadj-Messaoud. L'atmosphère de travail aurait été beaucoup moins agréable sans vous. Je tiens à remercier particulièrement Christian Lacroix pour m'avoir initié à la spectroscopie de résonance ferromagnétique et au laboratoire de magnétisme en général pendant mon stage de recherche. Les résultats de son doctorat ont principalement inspiré mes objectifs de recherche.

Merci également à mes amis et collègue de l'École Polytechnique de Montréal : Patrick Lavoie, Jean-Michel Chouinard, Alexandre Aubin, Paul Blondé, etc. Vous m'avez permis de décrocher de manière à avoir un nouveau point de vue sur mon projet. La création de la cafédération a été d'une grande aide pour ma productivité. Je tiens également à remercier mes amis Amélie St-Georges Robillard, Benoît Bourassa-Moreau, Kathy Beaudette et Laurent Potvin-Trottier. Vous avez su rendre le baccalauréat agréable. Je tiens spécialement à remercier mes deux grands amis et (ex)colocataires, Jean-Philippe Coutu et Alexandre Robitaille pour leur support. Je tiens également à mentionner mes amis externes à Polytechnique qui pensent encore que mon projet consiste à faire léviter des grenouilles.

Je n'aurais pas réussi sans l'apport moral de ma famille tout au long de ma maîtrise. Je tiens à souligner la contribution de ma mère qui a pris le temps de corriger mon mémoire à plusieurs reprises. Je ne saurais remercier suffisamment ma copine Roxane Lavertue pour son support tout au long de ma maîtrise.

Finalement, je tiens à remercier David Ménard, Patrick Fournier, la fondation de l'École Polytechnique et le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies pour leur support financier.

## RÉSUMÉ

Dans cette recherche, le comportement magnétique de couches minces épitaxiales composées de double-pérovskite ( $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  ou  $\text{LNMOo}$ ) et de simple-pérovskite ( $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  ou  $\text{LNMOd}$ ) est étudié. Cette phase mixte ( $\text{LNMOm}$ ) possède deux transitions magnétiques, soit une pour chaque phase la composant. Il a été démontré précédemment que cette phase possède une température de Curie plus élevée que celle du  $\text{LNMOo}$ , s'approchant de la température de la pièce. Cette propriété rend possibles des mesures de résonance ferromagnétique à température de la pièce. Des mesures de spectroscopie FMR angulaires ont d'ailleurs été effectuées préalablement, mais l'anisotropie magnétique en résultant n'est pas très bien comprise. Cette étude a donc pour objectif d'améliorer notre compréhension de cette anisotropie et d'en déduire des informations sur la structure des échantillons. Pour ce faire, des échantillons ont été fabriqués par PLD sur trois substrats différents, soit du  $\text{LSAT}(001)$ ,  $\text{LSAT}(011)$  et  $\text{LSAT}(111)$ . Le  $\text{LSAT}$  a été choisi pour ses propriétés isolantes limitant les pertes dans les cavités micro-ondes de la spectroscopie FMR, ainsi que pour sa surface plus lisse que le  $\text{LAO}$ . Un échantillon de  $\text{LNMOm}$  sur  $\text{LAO}(001)$  a été également fourni par Mangala Singh du laboratoire de matériaux quantiques dans le cadre d'un stage d'été de l'auteur. Certains résultats obtenus sur cet échantillon ont été utilisés dans ce travail.

Les échantillons ont d'abord été caractérisés par magnétométrie statique. Tous les échantillons possèdent deux transitions de phase magnétiques, soit celle de la phase désordonnée à basse température et celle de la phase ordonnée à haute température. Ces températures de transition ont été déterminées avec précision à l'aide de la méthode du point d'inflexion. La valeur obtenue pour la phase ordonnée a ensuite été vérifiée à l'aide de la méthode de l'effet magnétocalorique, qui a donné exactement les mêmes valeurs. Les résultats obtenus pour tous les échantillons sont une transition de la phase ordonnée entre 268 et 271 K, et une transition de la phase désordonnée entre 60 et 110 K. Une troisième transition à très basse température a également été observée pour certains échantillons. Le volume et la fraction volumique des phases ordonnée et désordonnée ont été estimés en comparant les valeurs d'aimantation à saturation des échantillons avec les valeurs attendues à différentes températures. Des effets thermomagnétiques semblent montrer une texture plus importante dans l'échantillon sur  $\text{LSAT}(111)$  et moins importante dans l'échantillon sur  $\text{LSAT}(011)$ , ce qui concorde avec les mesures de spectroscopie FMR.

Une caractérisation par spectroscopie FMR a ensuite été effectuée. L'anisotropie magnétique des différents échantillons a été étudiée à 24 GHz à température de la pièce. Tous les échantillons ont deux groupes de pics qui semblent être produits par les différentes régions

de la couche mince, soit la couche de mouillage et la couche dans laquelle les contraintes sont relaxées. Le terme d'anisotropie dominant semble être d'origine magnétostatique, causé par la forme des agrégats ordonnés dans la matrice désordonnée. Quatre axes d'anisotropie ont d'ailleurs été observés sur l'échantillon cru sur du LSAT(001), ce qui est en accord avec une maille cristalline monoclinique induisant des croissances préférentielles dans quatre directions. Une faible anisotropie magnétocristalline cubique a été observée pour la couche de mouillage. Cette anisotropie suppose une inclinaison de  $45^\circ$  de la maille de la couche par rapport à celle du substrat. Ensuite, des mesures à différentes fréquences ont permis de comparer une courbe du champ d'anisotropie en fonction du champ de résonance à une courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Cette comparaison a permis d'estimer le facteur de forme des agrégats ordonnés. La valeur obtenue est environ de 1, correspondant à un ellipsoïde très aplati. Le facteur  $g$  a également été évalué à partir de différentes mesures, donnant environ 2 dans tous les cas, ce qui correspond à un spin libre. Finalement, quelques données de champ de résonance et de largeur à mi-hauteur sont présentées. Bien que celles-ci soient peu précises, le comportement général de ces deux paramètres correspond à celui attendu, soit une augmentation du champ de résonance et une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance avec la température.

## ABSTRACT

In this research, magnetic properties of thin films composed of both double- ( $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  or LNMOo) and simple-perovskites ( $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  ou LNMOd) are studied. This mixt phase (LNMOm) possesses two magnetic transitions; one for each phase present. It has previously been shown that this phase possesses a higher Curie temperature than LNMOo, approaching room temperature. This property makes room temperature ferromagnetic resonance measurements possible. Angular FMR measurement has already been achieved, but the magnetic anisotropy resulting isn't completely understood. The goal of this study is to increase our understanding of this anisotropy to get new informations on the structure of the samples. To achieve this goal, thin films of LNMOm have been deposited by PLD on three different substrates; LSAT(001), LSAT(011) and LSAT(111). LSAT has been chosen for his insulating properties limiting the losses in the microwave cavities used for FMR measurements and for his very smooth surface. One sample of LNMOm on LAO(001) was also fabricated by Mangala Singh from the laboratoire des matériaux quantiques during a summer internship of the author. Some of the results obtained on this sample were used in this work.

The samples were first characterized using static magnetometry. All samples possess two magnetic transitions, one at low temperature corresponding to the disordered phase and one at high temperature corresponding to the ordered phase. The temperature of these transitions were obtained with precision using the inflection point method. The high temperature transition was then confirmed using magnetocaloric effect, which gave the exact same values. The transition temperature of the ordered phase of all samples was between 268 and 271 K, while the transition of the disordered phase was between 60 and 110 K. A third transition at really low temperature was observed on some samples. The volume and volumic fraction of the ordered and disordered phases were approximated by comparing the saturated magnetization of each sample with the expected values at different temperatures. Finally, thermomagnetic processes were observed in all samples. These measurements suggests a more complex microstructure in the sample on LSAT(111) than in the sample on LSAT(011) which is consistent with the anisotropy observed by FMR spectroscopy.

FMR characterization has then been performed. The magnetic anisotropy of the different samples was studied at 24 GHz and at room temperature. All samples possess two groups of peaks which are attributed to different parts of the thin film, a wetting film and a region in which the strains are relaxed. The dominant source of anisotropy seems to be magnetostatic, produced by the shape of ordered clusters in the disordered matrix. Four anisotropy axis were observed on the sample grown on LSAT(001), which is consistent with a monoclinic

crystalline structure inducing preferential growth orientations in four directions. Weak cubic magnetocrystalline anisotropy has been observed for the wetting film. This anisotropy suggest a rotation of 45° between the lattice of the substrate and the lattice of the film. Measurements at different frequencies allowed us to compare a curve of the anisotropy field in function of the resonance field with a curve of magnetization in function of the applied magnetic field. Comparison of these curves allowed us to determine a shape factor of the ordered clusters of approximately 1, corresponding to very flat ellipsoid. Different measurements allowed us to get a *g*-factor of approximately 2, corresponding to that of a free spin. Finally, temperature dependence of resonance field and full width at half maximum are shown. The variation of these parameters corresponds to the expected behavior.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE . . . . .	iii
REMERCIEMENTS . . . . .	iv
RÉSUMÉ . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	vii
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	ix
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xii
LISTE DES FIGURES . . . . .	xiii
LISTE DES ANNEXES . . . . .	xvii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xviii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
1.1 Revue de littérature . . . . .	2
1.1.1 Propriétés nécessaires au comportement multiferroïque . . . . .	2
1.1.2 Structure cristalline . . . . .	3
1.1.3 Origine du comportement magnétique . . . . .	5
1.1.4 Origine du comportement électrique . . . . .	9
1.2 Objectifs de recherche . . . . .	9
1.3 Plan du mémoire . . . . .	10
CHAPITRE 2 FABRICATION ET PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES ÉCHAN- TILLONS . . . . .	11
2.1 Propriétés des échantillons fabriqués . . . . .	11
2.2 Dépôt par ablation laser . . . . .	12
2.2.1 Description théorique . . . . .	13
2.2.2 Description du montage expérimental . . . . .	14
2.2.3 Procédure expérimentale . . . . .	16
2.3 Croissance épitaxiale . . . . .	17
2.4 Caractérisation structurale et chimique . . . . .	18

2.5 Modèle utilisé . . . . .	19
<b>CHAPITRE 3 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE DOUBLES-PÉROVSKITES . . . . .</b>	<b>21</b>
3.1 Description de l'aimantation . . . . .	21
3.2 Contribution magnétique à la densité d'énergie interne d'un système . . . . .	25
3.2.1 Système de coordonnées . . . . .	25
3.2.2 Termes d'énergie . . . . .	28
3.3 Réponse dynamique de l'aimantation . . . . .	32
3.3.1 Équation de Smit-Suhl . . . . .	32
3.3.2 Équation de Landau-Lifshitz . . . . .	34
3.4 Effet de la taille des nanoagrégats . . . . .	35
3.4.1 Superparamagnétisme . . . . .	35
3.4.2 Transition monodomaine-multidomaine . . . . .	36
<b>CHAPITRE 4 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES . . . . .</b>	<b>37</b>
4.1 Magnétométrie . . . . .	37
4.1.1 Fonctionnement du VSM . . . . .	37
4.1.2 Calibration de l'appareil . . . . .	39
4.1.3 Préparation de l'échantillon et traitement des données . . . . .	39
4.1.4 Détermination de la température de Curie . . . . .	41
4.1.5 Mesure de caractérisation thermomagnétique . . . . .	44
4.2 Spectroscopie de résonance ferromagnétique . . . . .	45
4.2.1 Montage expérimental . . . . .	46
4.2.2 Procédure expérimentale . . . . .	47
4.2.3 Confirmation des résultats . . . . .	48
4.3 Comparaison des techniques . . . . .	48
<b>CHAPITRE 5 MAGNÉTOMÉTRIE . . . . .</b>	<b>50</b>
5.1 Détermination de la structure des échantillons . . . . .	50
5.2 Détermination de la température de Curie . . . . .	54
5.2.1 LNMOm sur LSAT(001) . . . . .	55
5.2.2 LNMOm sur LSAT(011) . . . . .	57
5.2.3 LNMOm sur LSAT(111) . . . . .	59
5.3 Caractérisation thermomagnétique . . . . .	62
<b>CHAPITRE 6 SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE . . . . .</b>	<b>65</b>
6.1 Analyse des courbes de résonance ferromagnétique . . . . .	65

6.2	Détermination de l'anisotropie . . . . .	66
6.2.1	LNMOm sur LSAT(001) . . . . .	67
6.2.2	LNMOm sur LSAT(011) . . . . .	67
6.2.3	LNMOm sur LSAT(111) . . . . .	71
6.2.4	Discussion sur l'anisotropie magnétique des échantillons . . . . .	71
6.3	Comportement en température . . . . .	83
CHAPITRE 7 CONCLUSION . . . . .		85
7.1	Résumé et discussion des résultats . . . . .	85
7.2	Travaux futurs . . . . .	88
RÉFÉRENCES . . . . .		90
ANNEXES . . . . .		93

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Résumé des propriétés magnétiques des cations de site B du LNMOo et du LNMOd. . . . .	6
Tableau 2.1	Conditions de croissance du LNMOm. . . . .	17
Tableau 5.1	Fraction volumique de la phase ordonnée et épaisseur des différents échantillons. . . . .	54
Tableau 6.1	Axes d'anisotropie utilisés pour modéliser les spectres FMR du LNMOm sur LSAT(001). . . . .	74
Tableau 6.2	Axes d'anisotropie utilisés pour modéliser les spectres FMR du LNMOm sur LSAT(111). . . . .	76
Tableau 6.3	Axes d'anisotropie utilisés pour modéliser les spectres FMR du LNMOm sur LSAT(011). . . . .	76
Tableau 6.4	Champs d'anisotropie et de résonance utilisés pour modéliser les spectres FMR du LNMOm sur LSAT(011) en configuration HOOP90d. Les champs de résonance correspondent à la moyenne entre les champs IP et les champs OOP. . . . .	79
Tableau 7.1	Résumé des propriétés magnétiques des échantillons obtenues par magnétométrie statique. . . . .	86
Tableau 7.2	Axes d'anisotropie magnétiques des pics principaux des différents échantillons obtenus par spectroscopie FMR à 24 GHz. . . . .	88

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Structure cristalline d'une pérovskite typique. . . . .	3
Figure 1.2	Structure schématique de (a) la maille pseudocubique du LNMOd, (b) la maille pseudocubique du LNMOo et (c) et la maille monoclinique (étendue) d'une double pérovskite idéale. (d) Empilement des octaèdres dans du LNMOo sans les atomes de O. Les couleurs servent à identifier les atomes : La (mauve), Ni (jaune), Mn (rouge) et O (bleu). Les sphères mi-rouge, mi-jaunes signifient que l'atome est aléatoirement du Ni ou du Mn. Tiré de la réf. (Truong <i>et al.</i> , 2009). . . . .	4
Figure 1.3	Séparation des orbitales d par la théorie du champ cristallin pour une symétrie octaédrique. . . . .	6
Figure 1.4	Règles gouvernant le superéchange à 180°. Tiré de la réf. (Goodenough <i>et al.</i> , 1961). . . . .	7
Figure 1.5	Courbes typiques de l'aimantation en fonction de la température pour les différentes phases du LNMO (ordonnée, désordonnée et mixte). Les flèches désignent les différentes transitions. Tiré de la réf. (Truong <i>et al.</i> , 2009). . . . .	8
Figure 1.6	Dépendance en température de la constante diélectrique du LNMOo à 10 kHz pour différents champs magnétiques appliqués. Tiré de la réf. (Rogado <i>et al.</i> , 2005). . . . .	10
Figure 2.1	Intensité du signal FMR d'un échantillon de poudre de LNMOo en fonction de la température à 9.06 GHz. Tiré de la réf. (Zhou <i>et al.</i> , 2007). . . . .	12
Figure 2.2	Distribution de la température dans du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à différentes durées de pulse laser. L'encart représente la densité d'énergie du pulse laser en fonction de la durée du pulse. Tiré de la référence (Otsubo <i>et al.</i> , 1990) (Copyright 1990 The Japan Society of Applied Physics). . . . .	13
Figure 2.3	Montage de dépôt par ablation laser. . . . .	15
Figure 2.4	Schéma du modèle utilisé pour analyser les échantillon. . . . .	20
Figure 3.1	Schéma d'une courbe d'hystérésis typique à $T < T_C$ . . . . .	24
Figure 3.2	Schéma du processus d'aimantation d'un échantillon ferromagnétique multidomaine. La flèche en pointillé représente l'axe facile d'aimantation. $H_1$ et $H_{\text{sat}}$ sont respectivement les champs nécessaires pour supprimer la structure en domaines et pour compléter la rotation de l'aimantation. Image tirée de la réf. (Schmidt, 2011). . . . .	25

Figure 3.3	(a) Position du système d'axes par rapport aux côtés de l'échantillon. (b) L'orientation d'un système d'axe $x'$ , $y'$ et $z'$ peut être décrite à partir d'un autre système d'axe $x$ , $y$ et $z$ à l'aide des angles d'Euler $\varphi_i$ , $\theta_i$ et $\psi_i$ . (c) Les orientations du champ magnétique et de l'aimantation sont décrites respectivement par les angles $\theta_H$ , $\varphi_H$ et $\theta$ , $\varphi$ . OOP : <i>out of plane</i> . . . . .	26
Figure 3.4	Notation utilisée pour les différentes configurations possibles de mesure de résonance ferromagnétique. Les orientations des champs magnétiques statique et alternatif sont présentées au centre de la figure. . . . .	29
Figure 4.1	Schéma du VSM. Tiré de la réf. (Schmidt, 2011). . . . .	38
Figure 4.2	Étapes du traitement des données d'une courbe d'hystérésis à 210 K d'une couche mince de LNMOm sur du LSAT(011) avec le VSM. . . . .	40
Figure 4.3	Schéma du spectromètre de résonance ferromagnétique. . . . .	46
Figure 4.4	(a) Dépendance angulaire du champ de résonance en HOOP0d à 24 GHz d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(001) à la température de la pièce. (b) Aimantation en fonction de l'angle du même échantillon pour un champ appliqué de 700 mT à température de la pièce. . . . .	49
Figure 5.1	Dépendance en température du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur (a) LSAT(001), (b) LSAT(011) et (c) LSAT(111) pour un champ appliqué de 100 Oe après saturation mesuré à l'aide d'un magnétomètre SQUID. . . . .	51
Figure 5.2	Courbes d'hystérésis des échantillons de LNMOm sur différents substrats mesurées à l'aide d'un magnétomètre SQUID à 5 K et 200 K. . . . .	53
Figure 5.3	Détermination de la température de Curie de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(001) à partir de différentes méthodes : a) effet magnétocalorique pour différents $B_0$ maximums, b) effet magnétocalorique pour $B_{0\max} = 25$ mT, c) $M$ vs $T$ pour différents $B_0$ et d) point d'inflexion pour $B_0 = 10$ mT. . . . .	55
Figure 5.4	Dépendance en température de la dérivée du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(001) pour un champ appliqué de 100 Oe après saturation mesuré à l'aide d'un magnétomètre SQUID. . . . .	56

Figure 5.5	Détermination de la température de Curie de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(011) à partir de différentes méthodes : a) effet magnétocalorique pour différents $B_0$ maximums, b) effet magnétocalorique pour $B_{0\max} = 25$ mT, c) $M$ vs $T$ pour différents $B_0$ et d) point d'inflexion pour $B_0 = 10$ mT. . . . .	58
Figure 5.6	Dépendance en température de la dérivée du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(011) pour un champ appliqué de 100 Oe après saturation mesuré à l'aide d'un magnétomètre SQUID. . . . .	59
Figure 5.7	Détermination de la température de Curie de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(111) à partir de différentes méthodes : a) effet magnétocalorique pour différents $B_0$ maximums, b) effet magnétocalorique pour $B_{0\max} = 25$ mT, c) $M$ vs $T$ pour différents $B_0$ et d) point d'inflexion pour $B_0 = 10$ mT. . . . .	60
Figure 5.8	Dépendance en température de la dérivée du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(111) pour un champ appliqué de 100 Oe après saturation mesuré à l'aide d'un magnétomètre SQUID. . . . .	61
Figure 5.9	Dépendance en température du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur (a) LSAT(001), (b) LSAT(011) et (c) LSAT(111) pour différentes conditions : 1- $H_0 = 0$ (refroidi avec $H_0 = 22$ kOe), 2- $H_0 = 20$ Oe (refroidi avec $H_0 = 20$ Oe) et 3- $H_0 = 20$ Oe (refroidi avec $H_0 = 0$ ). . . . .	62
Figure 5.10	Dépendance en température de l'aimantation rémanente et de la différence entre les courbes <i>field cooled</i> et <i>zero field cooled</i> de l'échantillon de LNMOm sur (a) LSAT(001), (b) LSAT(011) et (c) LSAT(111). . . . .	64
Figure 6.1	Spectres de résonance ferromagnétique d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(001) à 24,0 GHz . . . . .	66
Figure 6.2	Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(001) à 24,0 GHz . . . . .	68
Figure 6.3	Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(011) à 24,0 GHz . . . . .	69
Figure 6.4	Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(111) à 24,0 GHz . . . . .	70
Figure 6.5	Schéma de la disposition des axes difficiles de l'échantillon LNMOm sur LSAT(001). . . . .	74

Figure 6.6	Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LN-MOm sur un substrat de LSAT(011) à différentes fréquences en configuration HOOP90d . . . . .	78
Figure 6.7	Courbe d'hystérésis à 292 K d'un échantillon de LNMOm sur LSAT(011) obtenue par magnétométrie et par spectroscopie FMR. . . . .	80
Figure 6.8	Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LN-MOm à 24,0 GHz en configuration HIP. Les orientations cristallographiques indiqués sur les graphiques correspondent à la modélisation, et non au substrat. . . . .	82
Figure 6.9	Champ de résonance et largeur à mi-hauteur du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm sur LAO(001) en fonction de la température à 9 GHz. . . . .	84
Figure A.1	Schéma de l'étirement d'un fil . . . . .	93
Figure B.1	Spectres EPR des substrats de LAO et LSAT à 9.5 GHz . . . . .	96
Figure B.2	Spectres FMR d'un échantillon de LNMOd/LAO(001) à 24.0 GHz. . .	97
Figure B.3	Spectres EPR d'un échantillon de LNMOm/LSAT(011) et d'un échantillon de LNMOm/LSAT(001) à 9.5 GHz . . . . .	97

**LISTE DES ANNEXES**

Annexe A	Propriétés élastiques des matériaux . . . . .	93
Annexe B	Confirmation des résultats FMR . . . . .	96

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

### Symboles usuels

$A$	Constante d'échange
$A_i, B_i, C_i$	Cosinus directeurs décrivant la propriété $i$
$B_0$	Champ magnétique appliqué
$B_1, B_2$	Coefficients magnéto-élastiques cubiques
$B_c$	Champ coercitif
$B_{\text{eff}}$	Champ magnétique effectif
$B_J$	Fonction de Brillouin
$e_{ij}$	Termes du tenseur de déformation
$f_0$	Fréquence de résonance d'une cavité
$f.u.$	Formule chimique ( <i>formula unit</i> )
$g_J$	Facteur de Landé
$H$	Champ magnétique
$H_0$	Champ magnétique appliqué
$H_1$	Champ magnétique pour supprimer les parois de domaine
$H_{\text{ac}}$	Champ magnétique alternatif
$H_{\text{d},x}, H_{\text{d},y}, H_{\text{d},z}$	Champs de désaimantations
$H_{\text{eff}}$	Champ magnétique effectif
$H_1, H_2$	Champs d'anisotropie cubique
$H_{\text{res}}$	Champ de résonance
$H_{\text{sat}}$	Champ magnétique appliqué alignant l'aimantation dans sa direction
$J$	Moment cinétique quantique
$k_B$	Constante de Boltzmann
$K$	Constante d'anisotropie
$K_1, K_2$	Constantes d'anisotropie cubique
$L$	Fonction de Langevin
$m$	Moment magnétique
$M$	Aimantation
$M_r$	Aimantation rémanente
$M_s$	Aimantation spontannée
$M_0$	Aimantation spontannée à 0 K
$N$	Nombre

$N_{xx}, N_{yy}, N_{zz}$	Termes diagonaux du tenseur de désaimantation
$\mathcal{N}$	Tenseur de désaimantation
$r_{\text{md}}$	Rayon sous lequel un agrégat ferromagnétique sera monodomaine
$R$	Coefficient de réflexion d'une onde électromagnétique envoyée dans une cavité
$R_{\text{min}}$	Coefficient de réflexion minimal d'une cavité
$s$	Moment angulaire de spin
$S$	Surface d'une paroi de domaine
$S_M$	Entropie magnétique
$T$	Température
$T_C$	Température de Curie
$u_{\text{dw}}$	Énergie d'une paroi de domaine
$u_{\text{ms}}$	Énergie magnétostatique d'un agrégat
$U$	Densité d'énergie magnétique
$U_{\text{int}}$	Densité d'énergie magnétique interne
$U_{\text{Zee}}$	Densité d'énergie Zeeman
$U_{\text{ms}}$	Densité d'énergie magnétostatique
$U_{\text{an}}$	Densité d'énergie magnétocristalline
$U_{\text{me}}$	Densité d'énergie magnéto-élastique
$U_{\text{ech}}$	Densité d'énergie d'échange
$V$	Volume
$V_C$	Volume critique sous lequel un agrégat ferromagnétique monodomaine devient superparamagnétique

## Caractères grecs

$\alpha$	Paramètre d'amortissement
$\Delta S_M$	Changement d'entropie magnétique
$\Delta\omega$	Largeur à mi-hauteur du pic de résonance
$\gamma$	Facteur gyromagnétique
$\lambda$	Constante du champ moléculaire de Weiss
$\eta$	Facteur de remplissage d'une cavité
$\mu$	Perméabilité
$\mu_0$	Perméabilité du vide
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\theta, \varphi$	Angles décrivant la direction de l'aimantation

$\theta_H, \varphi_H$	Angles décrivant la direction du champ magnétique
$\theta_i, \varphi_i, \psi_i$	Angles d'Euler décrivant la propriété $i$
$\chi$	Susceptibilité magnétique
$\tau$	Temps de renversement
$\tau_0$	Temps d'essai
$\omega_{\text{res}}$	Fréquence de résonance
$\tilde{\omega}_{\text{res}}$	Fréquence de résonance complexe

### Abréviations

FMR	Résonance ferromagnétique ( <i>Ferromagnetic Resonance</i> )
IR	InfraRouge
PLD	Dépôt par ablation laser pulsée ( <i>Pulsed Laser Deposition</i> )
SQUID	Dispositif supraconducteur à interférence quantique ( <i>Superconducting QUantum Interference Device</i> )
UV	UltraViolet
VNA	Analyseur de réseau vectoriel ( <i>Vector Network Analyser</i> )
VSM	Magnétomètre à échantillon vibrant ( <i>Vibrating Sample Magnetometer</i> )

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

Les matériaux multiferroïques présentent un très grand potentiel pour différentes applications (Nan *et al.*, 2008). Leurs propriétés à la fois ferroélectrique et ferromagnétique pourraient constituer un grand atout dans le domaine du stockage de l'information (Roy *et al.*, 2011). En effet, le couplage magnéto-électrique pourrait permettre la modification de l'état magnétique du matériau par l'application d'un champ électrique plutôt qu'un champ magnétique. Puisque l'application d'un champ électrique requiert seulement une différence de potentiel, alors que l'application d'un champ magnétique requiert le passage d'un courant électrique, ce couplage permettrait une grande économie en énergie, tout en minimisant le réchauffement du dispositif. Les matériaux multiferroïques présentent également un très grand potentiel pour des applications dans le domaine de la spintronique (Ramesh et Spaldin, 2007), des senseurs et pour la conception de dispositifs de télécommunication.

Les pérovskites sont des matériaux largement étudiés initialement pour leurs propriétés électriques. En effet, les céramiques PZT sont utilisées pour leur propriété piézoélectrique permettant de nombreuses applications (Hueppers *et al.*, 2002). En choisissant correctement la composition chimique, il est également possible de combiner les propriétés ferroélectrique et ferromagnétique, de manière à obtenir un matériau multiferroïque. De tels matériaux ont stimulé un effort de recherche considérable. M. P. Singh, stagiaire postdoctoral à l'Université de Sherbrooke, a travaillé en particulier sur l'étude des propriétés magnétiques et structurales de plusieurs simples et doubles pérovskites (Singh *et al.*, 2007, 2008, 2009).

Le présent travail vise à étudier en détail les propriétés magnétiques d'une double pérovskite,  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ , près de sa température de transition ferromagnétique-paramagnétique, soit environ 270 K. La température de Curie de ce matériau est déterminée par magnétométrie statique et l'anisotropie magnétique est analysée par spectroscopie de résonance ferromagnétique.

Dans ce chapitre, les conditions nécessaires au comportement multiferroïque, la structure cristalline des doubles pérovskites et l'origine de leurs propriétés magnétiques et électriques sont décrites. Ensuite, la problématique de ce travail est présentée, suivie des objectifs permettant de la résoudre. Finalement, le plan du mémoire est explicité.

## 1.1 Revue de littérature

Dans cette section, les propriétés connues et utilisées dans cette étude des doubles pérovskites  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  sont décrites. Il est important de noter qu'il s'agit des propriétés générales du matériau. Les propriétés choisies pour les échantillons à l'étude ainsi que la justification de ce choix sont explicitées dans le chapitre 2. Les propriétés nécessaires au comportement multiferroïque pour des pérovskites sont d'abord abordées, suivies de la structure cristalline, du comportement magnétique et du comportement électrique du  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ .

### 1.1.1 Propriétés nécessaires au comportement multiferroïque

Plusieurs définitions existent afin de décrire ce qu'est un matériau multiferroïque. Il est toutefois généralement accepté qu'un multiferroïque doit posséder au moins deux des trois propriétés suivantes : ferroélectricité, ferromagnétisme et ferroélasticité. De nombreux chercheurs étendent toutefois cette définition et établissent que les matériaux doivent présenter un certain ordre ferroïque, incluant l'antiferromagnétisme et l'antiferroélectricité. Par exemple, d'après cette définition élargie, le ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme seraient suffisants comme propriété magnétique d'un matériau multiferroïque.

Dans ce travail, les matériaux à l'étude sont des multiferroïques magnétoélectriques, c'est-à-dire qu'ils présentent un ordre électrique et magnétique. De tels matériaux sont très rares, car les propriétés nécessaires au ferromagnétisme et à la ferroélectricité sont mutuellement exclusives (Hill, 2000). En effet, de manière générale, afin qu'un matériau soit ferroélectrique, son orbitale d doit être vide et il doit présenter des déformations permettant à un ion de prendre plusieurs positions. Afin qu'un matériau soit ferromagnétique, son orbitale d doit être partiellement occupée, de manière à avoir un moment magnétique net, et ne doit pas être déformé. Il est important de mentionner que ces règles proviennent d'une observation phénoménologique des différents matériaux connus. Les raisons physiques de ces conditions ne sont pas très bien comprises. Dans son article, Hill (2000) mentionne d'ailleurs explicitement « we do not know for sure why there are so few magnetic ferroelectrics. » Soulignons que ces règles sont valides pour des matériaux à l'état naturel, mais peuvent être contournées par la fabrication de couches épitaxiales sous contraintes (Singh *et al.*, 2008) ou de mélanges de matériaux piézoélectrique et piézomagnétique (Benatmane *et al.*, 2010).

Il est très rare que des matériaux soient à la fois ferromagnétiques et ferroélectriques, mais il est plus fréquent de retrouver des matériaux qui sont à la fois ferroélectriques et antiferromagnétiques, tel le  $\text{BiFeO}_3$  (Zhao *et al.*, 2006). Le  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ , quant à lui, est à la fois ferromagnétique et antiferroélectrique, ce qui est peu commun. Ces propriétés seront explicitées dans les prochaines sections.

### 1.1.2 Structure cristalline

La structure cristalline des  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  et  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  est décrite en détail dans la référence (Truong *et al.*, 2009). De manière générale, la maille cristalline de base d'une pérovs-kite est cubique. La maille cristalline est composée d'octaèdres formés de 6 atomes d'oxygène et d'un métal de transition (Mn ou Ni) en ses coins et d'un lanthanide (La) en son centre, tel qu'illustré à la figure 1.1.

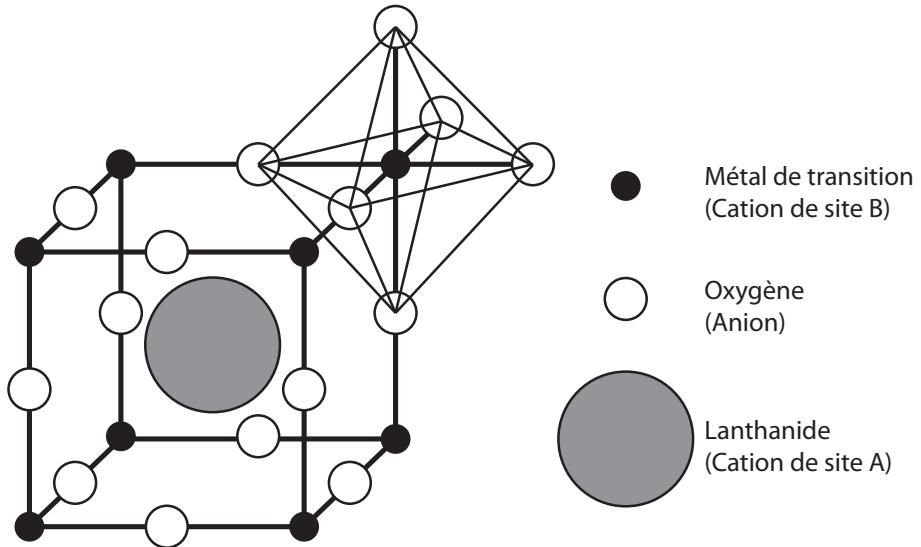


Figure 1.1 Structure cristalline d'une pérovs-kite typique.

Ce qui différencie une double d'une simple pérovs-kite est la disposition des métaux de transition aux coins de la maille cristalline, tel qu'illustré à la figure 1.2. En effet, une simple pérovs-kite aura le même métal de transition dans tous ses coins, alors qu'une double pérovs-kite en aura deux différents en alternance, suivant les trois axes cristallins définis par les arêtes du cube. Une notation simplifiée sera introduite ici afin d'alléger le texte. La structure double pérovs-kite  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  pour laquelle les métaux de transition sont en alternance (phase ordonnée) sera nommée LNMOo. La structure  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  pour laquelle les métaux de transition sont disposés aléatoirement (phase désordonnée) sera appelée LNMOd. Lorsqu'un échantillon possédera les deux phases cristallines (phase mixte ou phase ordonnée à courte distance), il sera désigné LNMOm. Il est essentiel de distinguer ces trois phases car elles ont des comportements magnétiques et électriques très différents.

La structure cristalline du LNMO ne correspond pas à la structure idéale d'une double pérovs-kite. En effet, la structure exacte du LNMOo massif est monoclinique, avec des paramètres de maille de  $a = 5.52 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.74 \text{ \AA}$  et  $c = 5.46 \text{ \AA}$  et un angle  $\beta = 90.04^\circ$ . Le LNMOd massif, pour sa part, est orthorhombique avec des paramètres de maille de  $a = 5.50$

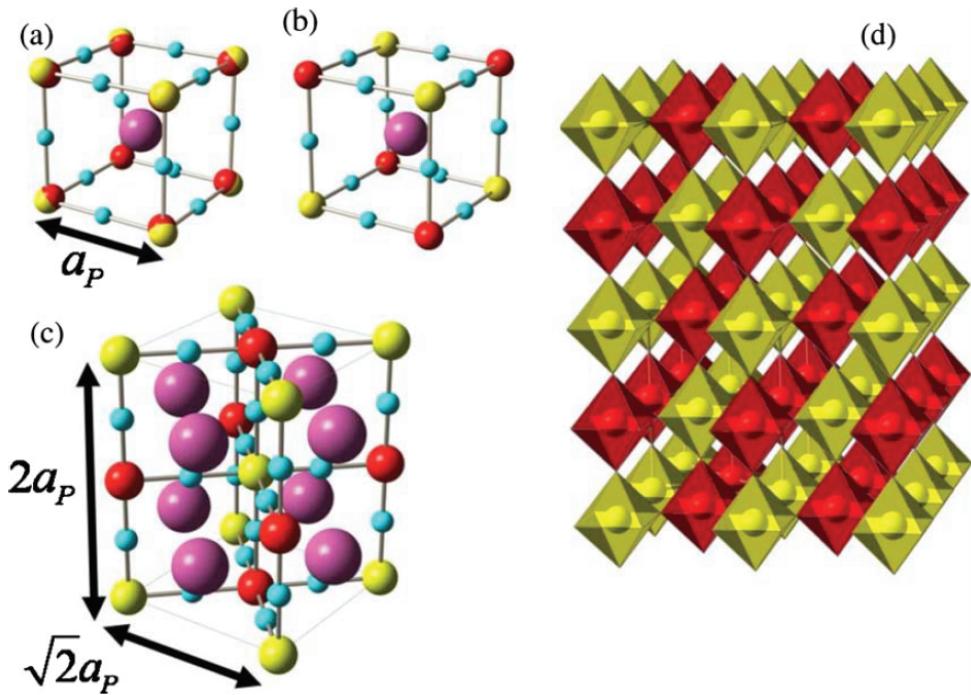


Figure 1.2 Structure schématique de (a) la maille pseudoc cubique du LNMOd, (b) la maille pseudoc cubique du LNMOo et (c) et la maille monoclinique (étendue) d'une double pérovskite idéale. (d) Empilement des octaèdres dans du LNMOo sans les atomes de O. Les couleurs servent à identifier les atomes : La (mauve), Ni (jaune), Mn (rouge) et O (bleu). Les sphères mi-rouge, mi-jaunes signifient que l'atome est aléatoirement du Ni ou du Mn. Tiré de la réf. (Truong *et al.*, 2009).

$\text{\AA}$ ,  $b = 5.54 \text{ \AA}$  et  $c = 7.73 \text{ \AA}$  et un angle  $\beta = 90^\circ$ . Toutefois, la maille peut également être considérée pseudocubique, tel qu'illustré à la figure 1.2. Cette maille pseudocubique a un paramètre de maille variant autour de  $a_P = 3.9 \text{ \AA}$ . La structure cristalline du LNMO passe de monoclinique à rhomboédrique autour de  $375^\circ\text{C}$  (Bull *et al.*, 2003). Comme la température maximale utilisée pour les différentes mesures est d'environ  $25^\circ\text{C}$ , la transition structurale ne sera pas traitée.

### 1.1.3 Origine du comportement magnétique

Le comportement magnétique d'un matériau provient de l'alignement des moments magnétiques atomiques le composant. Ces moments magnétiques sont causés par les couches électroniques partiellement remplies dans les atomes. Afin de bien expliquer le comportement magnétique du LNMO il est donc essentiel de connaître la configuration électronique de ses atomes.

La distribution des charges dans le LNMOd est  $\text{La}^{3+}\text{Ni}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{0.5}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ , alors que dans le LNMOo elle est  $\text{La}_2^{3+}\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6^{2-}$  (Singh *et al.*, 2009). Les ions  $\text{La}^{3+}$  (cations de site A) et  $\text{O}^{2-}$  (anions) ayant leurs couches électroniques remplies n'ont pas de moment magnétique atomique. Seuls les ions de Mn et de Ni (cations de site B) présentent un moment magnétique qui est déterminé par la théorie du champ cristallin. Cette théorie stipule que la symétrie des orbitales d lève la dégénérescence de celles-ci. En effet, plus une orbitale d est près d'un ligand (atomes d'oxygène), plus les électrons de cette orbitale subiront de la répulsion et plus leur énergie sera élevée. Ainsi, pour une symétrie octaédrique, les orbitales se divisent en deux groupes, les orbitales  $t_{2g}$  (3 fois dégénérées) composées de  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  et les orbitales  $e_g$  (2 fois dégénérées) composées de  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , tel que présenté à la figure 1.3, où  $E_{\text{ex}}$  est l'énergie causée par le couplage de Hund et  $\Delta$  est la différence d'énergie des niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$ . Le remplissage de ces orbitales dépend de la différence entre  $\Delta$  et  $E_{\text{ex}}$ . En effet, si  $\Delta \ll E_{\text{ex}}$ , les orbitales  $e_g$  seront à demi remplies avant que les orbitales  $t_{2g}$  soient complètement remplies ( $t_{2g}^3 e_g^1$  plutôt que  $t_{2g}^4 e_g^0$  par exemple). Au contraire, si  $\Delta \gg E_{\text{ex}}$ , les orbitales  $t_{2g}$  seront entièrement remplies avant que les orbitales  $e_g$  commencent à être remplies ( $t_{2g}^6 e_g^1$  plutôt que  $t_{2g}^5 e_g^2$  par exemple).

Un autre effet important à mentionner est l'effet Jahn-Teller, décrit en détail par Jahn et Teller (1937). Il stipule que, pour des molécules non-linéaires, la dégénérescence spatiale de l'état fondamental sera levée par des distorsions géométriques. Cet effet est plus important si les niveaux dégénérés pointent dans la direction du ligand (orbitales  $e_g$  pour le LNMO).

Il est maintenant possible de déterminer le moment magnétique des différents ions. Pour les ions de manganèse,  $\Delta \ll E_{\text{ex}}$ , alors que pour les ions de nickel,  $\Delta \gg E_{\text{ex}}$ . Ce qui signifie que  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ) sera dans l'état  $t_{2g}^3 e_g^0$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) sera dans l'état  $t_{2g}^3 e_g^1$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) sera

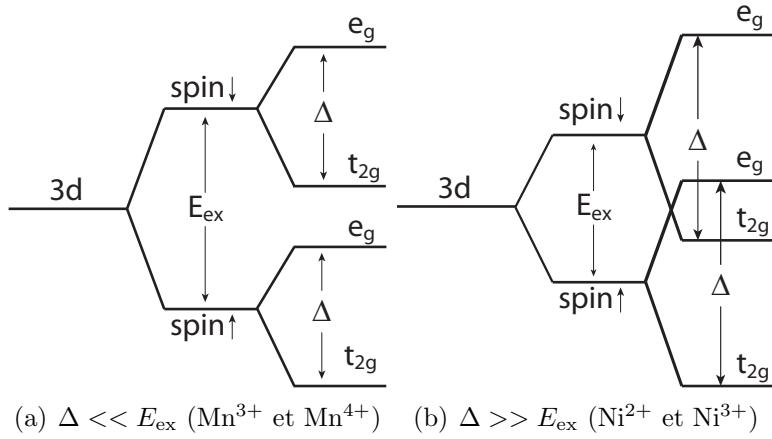


Figure 1.3 Séparation des orbitales d par la théorie du champ cristallin pour une symétrie octaédrique.

dans l'état  $t_{2g}^6 e_g^2$  et  $\text{Ni}^{3+}$  ( $3d^7$ ) sera dans l'état  $t_{2g}^6 e_g^1$ . Donc, peu importe la phase du LNMO, le moment magnétique total dans la maille cristalline étendue est de  $5\mu_B/f.u.$  Toutefois, les moments magnétiques atomiques ne sont pas nécessairement parallèles entre eux. L'alignement de ces derniers est dicté par les règles de Goodenough-Kanamori qui déterminent la nature du superéchange en fonction de la configuration électronique des ions impliqués (Goodenough *et al.*, 1961). Ces règles, pour des interactions à  $180^\circ$ , sont résumées à la figure 1.4. Pour la phase ordonnée, seules des interactions  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  sont présentes et le matériau est donc ferromagnétique avec une aimantation spontanée de  $5\mu_B/f.u.$  Pour la phase désordonnée, des interactions antiferromagnétiques ( $\text{Ni}^{3+}-\text{O}-\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ ) et des interactions ferromagnétiques ( $\text{Ni}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ ) sont présentes, ce qui donne un comportement globalement ferromagnétique, mais avec une aimantation spontanée légèrement inférieure, soit de  $3.7\mu_B/f.u.$  (Singh *et al.*, 2009). Les données présentées ici sont résumées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 Résumé des propriétés magnétiques des cations de site B du LNMOo et du LNMOd.

Phase	Ions	État électronique	Moment ionique total*
LNMOo	$\text{Mn}^{4+}$ ( $3d^3$ )	$t_{2g}^3 e_g^0$	$3 \mu_B$
	$\text{Ni}^{2+}$ ( $3d^8$ )	$t_{2g}^6 e_g^2$	$2 \mu_B$
LNMOd	$\text{Mn}^{3+}$ ( $3d^4$ )	$t_{2g}^3 e_g^1$	$4 \mu_B$
	$\text{Ni}^{3+}$ ( $3d^7$ )	$t_{2g}^6 e_g^1$	$1 \mu_B$

\*Déterminés par les règles de Goodenough-Kanamori

CASE NO.	*CATIONS		OUTER ELECTRON CONFIGURATIONS	MAGNETIC COUPLING (Relative strength given anion sublattice)
	1	2		
1	A	A		STRONG ANTI FERRO-MAGNETIC
2	B	B		WEAK ANTI FERRO-MAGNETIC
3	A	B		MODERATE FERRO-MAGNETIC

\*AN "A" CATION HAS A HALF-FILLED, A "B" CATION AN EMPTY,  $e_g$  ORBITAL DIRECTED TOWARDS THE ANION.

IS AN ANION WITH ITS FILLED  $p\sigma$  ORBITALS SPIN POLARIZED, AS INDICATED, BY INTER-ACTIONS WITH NEIGHBORING CATION  $e_g$  ORBITALS. THE  $t_{2g}$  ORBITALS ARE SEEN TO BE ORTHOGONAL TO THE  $p\sigma$  ORBITALS.

IS AN "A" CATION WITH OCCUPIED  $t_{2g}$  (+ AND -) AND HALF-FILLED  $e_g$  ORBITALS.

IS A "B" CATION WITH OCCUPIED  $t_{2g}$  (+ AND -) AND EMPTY  $e_g$  ORBITALS.

Figure 1.4 Règles gouvernant le superéchange à 180°. Tiré de la réf. (Goodenough *et al.*, 1961).

Les différentes interactions n'ont pas seulement un impact sur l'aimantation spontanée du matériau, mais également sur la température de Curie de ce dernier. Ainsi, comme le montre la figure 1.5, les phases ordonnée et désordonnée ont des températures de Curie très différentes. Cette différence s'explique à la fois par les interactions antiferromagnétiques présentes uniquement dans la phase désordonnée et par l'effet Jahn-Teller. En effet, dans la phase désordonnée les ions  $Mn^{3+}$  et  $Ni^{3+}$  possèdent tous les deux une couche  $e_g$  partiellement remplie et subiront donc une forte distorsion Jahn-Teller. Cette distorsion diminuera la force du superéchange ce qui abaissera la température de Curie.

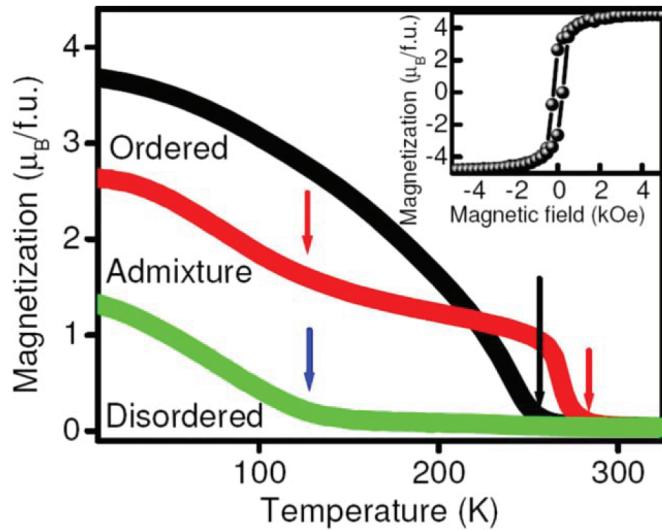


Figure 1.5 Courbes typiques de l'aimantation en fonction de la température pour les différentes phases du LNMO (ordonnée, désordonnée et mixte). Les flèches désignent les différentes transitions. Tiré de la réf. (Truong *et al.*, 2009).

La figure 1.5 démontre également que la phase mixte possède les transitions des phases ordonnée et désordonnée, mais que la seconde transition a lieu à une température plus élevée d'une vingtaine de K. Ce phénomène peut s'expliquer par la création d'un champ électrique interne causé par l'alternance d'ions  $Ni^{2+}$  et  $Mn^{4+}$  dans le LNMOo. En effet, ce champ électrique augmente l'énergie coulombienne du cristal, causant une expansion de la maille cristalline. Puisque le superéchange provient du recouvrement des orbitales électroniques, une augmentation de la longueur du lien  $Ni-O-Mn$  provoque une diminution exponentielle de la force du superéchange. Cette diminution du superéchange n'est possible que dans le LNMOo, puisque l'expansion de la maille cristalline des agrégats ordonnés dans le LNMOm est bloquée par la matrice désordonnée (Truong *et al.*, 2009).

### 1.1.4 Origine du comportement électrique

Le comportement ferroélectrique dans les pérovskites provient généralement du déplacement possible du petit cation de site B (Ni ou Mn pour le LNMO). Ce cation étant généralement légèrement décalé par rapport au centre de l'octaèdre d'oxygène et pouvant prendre plusieurs positions stables, l'application d'un champ électrique entraînera une modification de la polarisation du matériau qui subsiste lors de son retrait. Le LNMO représente une exception à ce comportement typique (Rogado *et al.*, 2005). En effet, ce matériau est centrosymétrique et les cations de site B ne peuvent donc pas entraîner un comportement ferroélectrique par leur déplacement. Cela ne signifie pas que les LNMO n'ont pas de comportement électrique particulier. En effet, les cations de site B dans le LNMOo ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ ) sont alternés. Cette alternance de charges crée une polarisation qui varie dans le matériau qui est donc antiferroélectrique, entraînant une constante diélectrique très élevée. Il est important de noter que ce phénomène n'est pas présent dans le LNMOd, pour lequel les cations de site B ont la même charge. Ce comportement à la fois antiferroélectrique et ferromagnétique rend les LNMO très intéressants par rapport aux pérovskites habituelles, qui ont plus souvent des comportements ferroélectrique et antiferromagnétique. Un couplage entre les propriétés électrique et magnétique des LNMO a déjà été observé, représentant un grand potentiel pour de multiples applications, tel que montré à la figure 1.6.

## 1.2 Objectifs de recherche

L'objectif général de cette étude est de raffiner notre compréhension de la structure des couches épitaxiales de LNMO sur des substrat de LSAT ( $(\text{La},\text{Sr})(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$ ) et de LAO ( $\text{LaAlO}_3$ ). De façon plus spécifique les objectifs sont de :

- caractériser l'anisotropie magnétique
- modéliser cette anisotropie à l'aide des termes d'énergie magnétique
- établir un lien entre la structure cristalline, la texture des couches épitaxiales et l'anisotropie magnétique
- déduire des propriétés structurales des couches épitaxiales de LNMO.

D'un point de vue méthodologique, cela revient à utiliser des mesures magnétiques comme outil de caractérisation structurale, ce qui constitue un complément intéressant aux techniques de caractérisation structurales standard. L'hypothèse de ce mémoire est donc que cette méthodologie permet de déduire des propriétés structurales des échantillons à travers l'anisotropie magnétique.

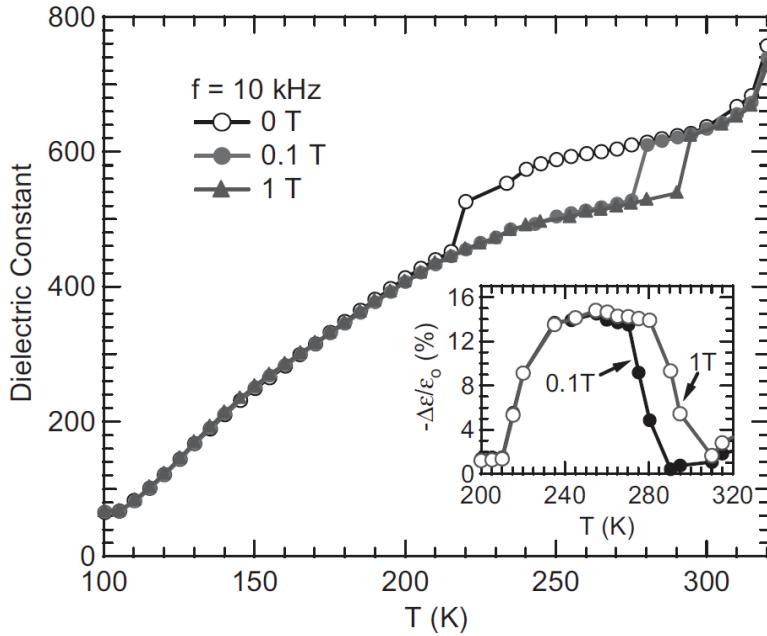


Figure 1.6 Dépendance en température de la constante diélectrique du LNMOo à 10 kHz pour différents champs magnétiques appliqués. Tiré de la réf. (Rogado *et al.*, 2005).

### 1.3 Plan du mémoire

La suite de ce mémoire se divise en cinq chapitres : la fabrication des échantillons, la base théorique nécessaire à ce travail, la méthodologie utilisée, la caractérisation par magnétométrie statique et finalement la caractérisation par spectroscopie de résonance ferromagnétique.

Le chapitre 2 présente d'abord une justification du choix des échantillons fabriqués, suivie d'une description du montage et de la méthode utilisées pour fabriquer les échantillons.

Le 3<sup>ème</sup> chapitre décrit les propriétés magnétiques d'un système de nanoagrégats de doubles-pérovskites.

Le chapitre 4 contient la description des montages de magnétométrie et de spectroscopie de résonance ferromagnétique. Les méthodes de détermination de la température de Curie y sont également présentées.

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude sont analysés aux chapitres 5 et 6. Bien qu'étant complémentaires, ces chapitres sont séparés, car ils contiennent l'analyse de résultats obtenus à l'aide de techniques différentes et servent à démontrer des propriétés distinctes. Les résultats obtenus au chapitre 5 seront toutefois utiles à l'analyse faite au chapitre 6.

## CHAPITRE 2

### FABRICATION ET PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES ÉCHANTILLONS

Dans le cadre de ce projet, des échantillons de LNMOm ont été fabriqués par PLD (Pulsed-Laser Deposition) dans le Laboratoire des Matériaux Quantiques de l'Université de Sherbrooke. Les échantillons, déposés sur des substrats de LSAT(001), LSAT(011) et LSAT(111), ont été caractérisés par la suite par magnétométrie et par spectroscopie de résonance ferromagnétique. Dans ce chapitre, une justification des choix des échantillons est d'abord présentée, suivie d'une description du montage expérimental utilisé, ainsi que de la procédure effectuée.

#### 2.1 Propriétés des échantillons fabriqués

Tel que démontré dans la section 1.1, la phase cristalline d'un échantillon influence grandement ses propriétés magnétiques et électriques. Pour la plupart des applications possibles de ces matériaux, les ordres magnétique et électrique doivent être présents à température de la pièce pour éliminer les besoins en refroidissement. Puisque les déformations induites dans les LNMOm augmentent la température de Curie de l'échantillon d'une vingtaine de degré, cette phase cristalline est avantageuse pour les applications considérées, même si elle demeure sous la température de la pièce (environ 270 K). Pour sa part, l'ordre antiferroélectrique est présent dans les agrégats ordonnés. La phase mixte est donc choisie comme objet de cette étude.

Une étude préliminaire effectuée dans le cadre d'un stage d'été par l'auteur a également démontré que les LNMOm présentent une anisotropie observable par spectroscopie FMR, contrairement aux LNMOo et LNMOd (Chagnon, 2009). Les échantillons étudiés lors de ce stage sont des LNMO et des LCMO ( $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ ) de chacune des 3 phases (6 échantillons au total) déposés sur du  $\text{LaAlO}_3(001)$ . Les températures de transition du LCMO sont d'environ 30 K de moins que celles du LNMO. Comme les mesures FMR sont faites à température de la pièce, il est raisonnable que seul l'échantillon de LNMOm présente un signal FMR, sa température de Curie étant la plus élevée. De plus, les pérovskites ont un comportement FMR près de leur température de transition assez particulier, tel que démontré à la figure 2.1. En effet, l'intensité de la résonance est maximale près de la température de transition, alors qu'elle est beaucoup plus faible à la fois à plus haute et à plus basse température.

Les échantillons étant sous forme de couches minces, l'anisotropie de forme risque d'être très importante. Certaines propriétés pourront donc seulement être déduites par des me-

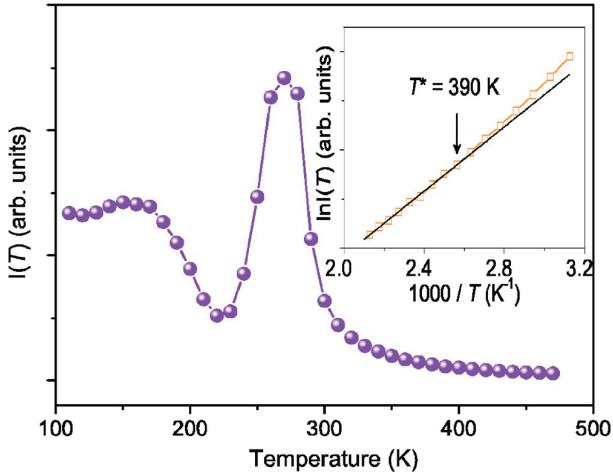


Figure 2.1 Intensité du signal FMR d'un échantillon de poudre de LNMOo en fonction de la température à 9.06 GHz. Tiré de la réf. (Zhou *et al.*, 2007).

sures dans le plan de l'échantillon. Voilà pourquoi il est essentiel de faire des échantillons sur des substrats ayant différentes propriétés. Plus précisément, pour faciliter l'analyse de l'anisotropie magnétocristalline, les échantillons seront déposés sur des substrats en (001), (011) et (111). Les couches étant épitaxiales, l'anisotropie magnétocristalline devrait être cohérente avec l'orientation du substrat. Les substrats sont du LAO ( $\text{LaAlO}_3$ ) et du LSAT ( $(\text{La},\text{Sr})(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$ ). Un échantillon de LNMOm/LAO(001) a été fourni par M. P. Singh pour le stage de l'auteur à l'été 2009. Les échantillons sur LSAT(001), LSAT(011) et LSAT(111) ont été déposés par l'auteur à l'été 2010. Le LSAT a été choisi pour sa surface plus lisse que le LAO.

## 2.2 Dépôt par ablation laser

Le dépôt par ablation laser est une méthode expérimentale consistant à envoyer un faisceau laser sur une cible ayant la même stoechiométrie que la couche que l'on veut déposer afin d'arracher du matériau qui sera projeté sur un substrat. Dans le cadre de ce projet, la cible utilisée est du  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  polycristallin. En contrôlant les conditions dans la chambre (type d'atmosphère, pression, etc.) et la température du substrat, il est possible d'obtenir des couches épitaxiales de LNMOd, LNMOm ou LNMOo (les détails sont présentés à la sections 2.4).

### 2.2.1 Description théorique

La théorie du dépôt de couches minces par ablation laser pulsée (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) est décrite dans plusieurs ouvrages, dont (Laverdière, 2011). Dans cette section, les grandes lignes de cette théorie seront revues. Comme son nom l'indique, la PLD consiste à envoyer un laser pulsé sur une surface afin d'éjecter du matériau qui se déposera sur un substrat. La durée typique d'un pulse laser utilisé pour cette technique est d'environ 20 ns. L'efficacité de la PLD provient du fait que la stoechiométrie de la plume créée lors de l'ablation est la même que celle de la cible utilisée. Il est alors possible de déposer des structures très complexes. Cette conservation de stoechiométrie provient du processus d'ablation. En effet, lors d'un pulse laser, la température de la cible à quelques nanomètres sous la surface augmentera plus rapidement que la température de la surface. Lorsque la température sous la surface est suffisante pour que le matériau se vaporise, la matière deviendra en surfusion et explosera, propulsant les couches en surface vers le substrat. Le matériau ainsi expulsé créera une plume perpendiculairement à la cible et ayant la même stoechiométrie que celle-ci.

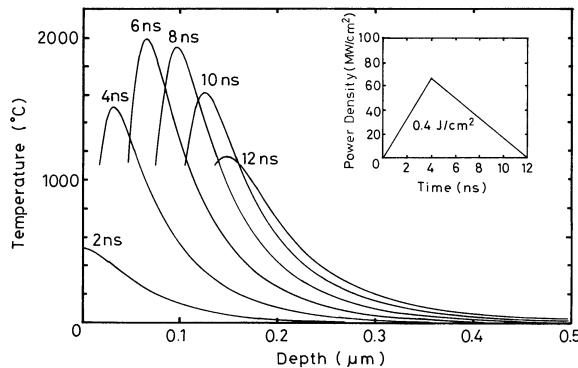


Figure 2.2 Distribution de la température dans du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  à différentes durées de pulse laser. L'encart représente la densité d'énergie du pulse laser en fonction de la durée du pulse. Tiré de la référence (Otsubo *et al.*, 1990) (Copyright 1990 The Japan Society of Applied Physics).

La plus grande augmentation de température sous la surface, dont le profil calculé est montré à la figure 2.2, peut s'expliquer phénoménologiquement. En effet, le laser est absorbé sur une profondeur de pénétration d'environ 50 nm. La cible chauffera donc jusqu'à une certaine profondeur. Or la longueur de diffusion thermique est de l'ordre de 10 nm pour les matériaux étudiés. Puisque seule la surface peut évacuer de la chaleur hors du matériau et que la diffusion thermique ne permet pas d'évacuer la chaleur emmagasinée sous la surface, la température sera maximale à une certaine profondeur dans la cible. Lorsque cette température sera suffisante pour entraîner la vaporisation du matériau, les couches en surface

seront éjectées. Comme ce n'est pas le matériau vaporisé qui produit la plume, mais bien les couches éjectées, la stœchiométrie de la plume est la même que celle de la cible. Il est préférable d'utiliser un laser UV à un laser IR pour cette technique, car la profondeur de pénétration est plus grande pour un laser IR. Cette plus grande profondeur de pénétration fait en sorte que la matière pourra être éjectée sous forme de plus gros morceaux entraînant le dépôt de gouttelettes, ce qui n'est pas désiré. De plus, la proportion de matière éjectée par vaporisation de la surface sera plus grande, ce qui peut nuire à la conservation de la stœchiométrie entre la cible et la plume.

La plume est un plasma composé des atomes que l'on veut déposer. Ce plasma interagira avec le gaz ambiant entre la cible et le substrat. Ainsi, pour le dépôt d'oxydes, une atmosphère d'oxygène est choisie de manière à améliorer la conservation de la stœchiométrie de la croissance. Après avoir interagi avec l'atmosphère, les atomes iront se déposer sur le substrat. Il est important de mentionner que tous les atomes ne participent pas nécessairement au dépôt. En effet, certains atomes peuvent rétrodiffuser, ou encore être désorbés de la surface après avoir été déposés. Il est également possible qu'il y ait de l'implantation de matériau. Afin de limiter ces phénomènes, la densité d'énergie du laser ne doit pas être trop élevée.

Les structures déposées par PLD étant souvent complexes, il est important de permettre à la surface de se reconstruire. Cette reconstruction est activée thermiquement. En effet, le substrat est maintenu à une température suffisamment élevée pour induire une grande mobilité des atomes sur la surface et donc permettre une reconstruction de celle-ci. Il est également important de limiter le taux de répétition du laser afin de laisser aux atomes le temps de se déplacer entre deux pulses. De la même manière, le taux de dépôt ne doit pas être trop élevé afin que les couches en surface aient le temps de se reconstruire couche par couche sur des très grandes surfaces avant d'être ensevelies sous d'autres couches atomiques.

### 2.2.2 Description du montage expérimental

Le montage utilisé pour la fabrication des échantillons est présenté à la figure 2.3 et est décrit plus en détails dans la référence (Laverdière, 2011). Il comprend plusieurs composantes, dont les principales sont :

#### **Chambre à atmosphère contrôlée**

La chambre de dépôt utilisée pour la fabrication des matériaux est sphérique et d'un diamètre de 30 cm. Il s'agit d'une chambre conventionnelle fabriquée par la compagnie Neocera incluant entre autres les ports optiques requis pour le faisceau laser dirigé vers les cibles à l'intérieur de la chambre.

#### **Cible rotative**

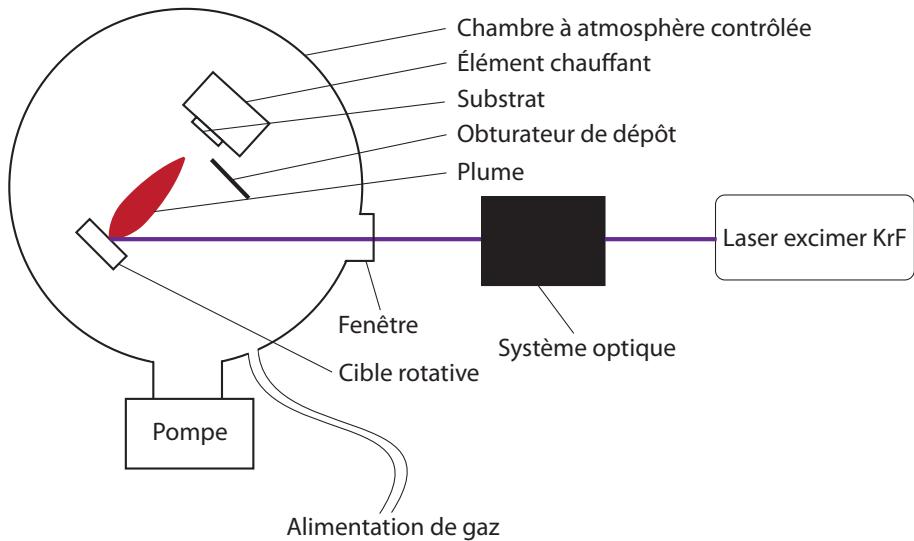


Figure 2.3 Montage de dépôt par ablation laser.

Les cibles utilisées sont de forme circulaire et installées de manière à ce qu'elles puissent tourner autour de leur axe pour uniformiser l'ablation et optimiser leur utilisation. Elles ont la même stœchiométrie que la couche désirée, mais sont polycristallines alors que les couches déposées sont épitaxiales. Les cibles sont formées de simples pérovskites ( $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ), même si la couche déposée est un mélange de simples et de double-pérovskites.

### Élément chauffant

Le substrat est collé sur l'élément chauffant à l'aide d'une laque d'argent. L'élément chauffant contrôle la température du substrat jusqu'à des températures d'environ 950 °C, permettant ainsi aux atomes d'avoir une mobilité suffisante pour la reconstruction de la surface.

### Substrat

Les substrats utilisés pour la fabrication des couches minces sont des LSAT et LAO ayant différentes orientations cristallographiques. Ils sont choisis pour leur structure cristalline similaire à celle des couches déposées, ainsi que pour leur caractère diélectrique permettant des mesures de résonance ferromagnétique en cavité.

### Laser excimer KrF

Le laser utilisé pour la fabrication des échantillons est un laser pulsé de Lambda Physik (LPX 305). Sa longueur d'onde est de 248 nm, son énergie maximale est de 1.2 J/pulse, son taux de répétition est entre 1 et 50 Hz et la largeur des pulses est entre 20 et 30 ns.

## Système de pompage

Le système de pompage est formé de deux pompes : une pompe à diaphragme et une pompe turbo moléculaire. La pompe à diaphragme permet d'atteindre un vide suffisant pour le bon fonctionnement de la pompe turbo moléculaire. À puissance maximale, un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr peut être atteint.

## Alimentation de gaz

L'alimentation de gaz permet de contrôler l'atmosphère dans la chambre de dépôt grâce à des débimètres précis. En effet, en couplant le système de pompage à une alimentation de gaz, il est possible d'ajuster la pression à l'intérieur de la chambre et de choisir la nature du gaz présent ( $O_2$ ,  $N_2O$  ou Ar).

## Système optique

À la sortie du laser, un système optique composé de deux caches et de plusieurs lentilles focalise le laser près de la surface de la cible et contrôle la taille du spot laser. Ce système filtre également le faisceau laser.

## Obturateur de dépôt

L'obturateur de dépôt permet de nettoyer la cible par ablation sans déposer les atomes arrachés sur les substrats.

### 2.2.3 Procédure expérimentale

Puisque nous souhaitons déposer une couche épitaxiale, il est très important que le substrat présente le moins de défauts possibles en surface. C'est la raison pour laquelle le LSAT est choisi comme substrat plutôt que le LAO. Un substrat de bonne qualité sera toutefois inutile s'il n'est pas nettoyé préalablement au dépôt. Pour ce faire, il est placé dans un bain ultra-sonore pendant 3 minutes dans une solution d'acétone. Ensuite, l'acétone est séché à l'aide d'un jet d'azote avant d'être collé à l'élément chauffant à l'aide de la laque d'argent. La laque d'argent est choisie de manière à assurer un bon contact thermique entre le substrat et l'élément chauffant. La cible est ensuite nettoyée avant d'effectuer le dépôt. Le nettoyage est effectué en mettant en place l'obturateur et en envoyant des pulses sur la cible de manière à enlever les couches en surface (processus aussi appelé "pré-ablation"). Finalement, l'obturateur est retiré, tout en conservant les mêmes conditions dans la chambre et le dépôt peut débuter.

Les conditions permettant d'obtenir des couches minces de LNMOm ont été étudiées en détail par Singh *et al.* (2009). Ces conditions sont explicitées au tableau 2.1. Les principaux

paramètres à remarquer sont la température et la pression pendant le dépôt qui sont respectivement de 800 °C et 300 mTorr d'oxygène. Le recuit joue également un rôle très important. La pression d'oxygène pendant ce dernier est très élevée (400 Torr) et le substrat est refroidi progressivement jusqu'à la température de la pièce.

Tableau 2.1 Conditions de croissance du LNMOm.

Dépôt	Montée en température Température du substrat Pression d'oxygène (O <sub>2</sub> ) Énergie du laser Fréquence Nombre de pulses	25 °C/min 800 °C 300 mTorr 108 mJ 6 Hz 30 000
Recuit	Injection de O <sub>2</sub> → 400 Torr Descente à 20 °C à 10 °C/min	

En résumé, nous avons fabriqué, avec les mêmes paramètres de dépôts, des échantillons de :

1. LNMOm/LSAT(001)
2. LNMOm/LSAT(011)
3. LNMOm/LSAT(111)

et mentionnerons des résultats obtenus sur un LNMOm/LAO(001) fabriqué dans des conditions similaires par M. P. Singh. Comme seuls les substrats diffèrent d'un échantillon à l'autre, les substrats seront utilisés afin de désigner l'échantillon considéré.

### 2.3 Croissance épitaxiale

Dans cette section, un rappel rapide des caractéristiques d'une couche épitaxiale est présenté. L'objectif n'est pas ici de décrire en détails la théorie de la croissance de couches minces, mais bien d'expliquer certaines propriétés qui seront utiles à l'analyse des résultats.

De façon générale, lors d'une croissance épitaxiale, plusieurs orientations de la couche mince peuvent permettre un accord avec le substrat et donc une croissance épitaxiale. Toutefois, comme le LNMO et le LSAT ont une structure cubique très similaire (les paramètres de maille sont respectivement de 3.9 et 3.87 Å pour le LNMO et le LSAT), une orientation identique de la couche et du substrat est attendue. Les premières couches atomiques seront donc sous contraintes compte tenu du désaccord de paramètre de maille entre la couche et le substrat. Ces contraintes seront relaxées lorsque la couche aura atteint une épaisseur critique qui devrait être largement inférieure à l'épaisseur de la couche. Il en résulte que la

couche mince présentera deux zones, une zone fortement sous contrainte et une zone où les contraintes sont relaxées.

Dans le cadre de cette étude, les échantillons fabriqués ont une épaisseur de l'ordre de 400 nm (ce résultat sera démontré au chapitre 5). Une telle épaisseur est largement suffisante pour permettre aux contraintes induites par le substrat d'être relaxées. Deux types de comportements magnétiques devraient donc être présents, correspondant à la section sous contrainte et à la section relaxée de la couche. Pour ce qui est des LNMOo, la maille cristalline du matériau massique est monoclinique, alors que celle du substrat est cubique. La section fortement sous contrainte ne pourra pas prendre la structure monoclinique idéale du LNMOo massique puisque la base de celle-ci n'aura pas les mêmes dimensions que le matériau massif. Il est toutefois difficile de prévoir exactement la structure cristalline qui minimisera l'énergie dans cette section. En ce qui concerne la maille relaxée, elle pourra reprendre sa structure optimale. Il est important de noter que la maille cristalline monoclinique est inclinée dans une direction cristallographique. On peut donc supposer que, puisque cette inclinaison peut être orientée dans différentes directions par rapport aux axes cristallins du substrat, plusieurs domaines se formeront dans la couche mince. Finalement, il est important de mentionner que nous n'avons considéré ici que les contraintes induites par le substrat. Puisque les échantillons fabriqués comportent à la fois les phases ordonnées et désordonnées, les contraintes induites par une phase sur l'autre seront également présentes. Les mesures effectuées dans cette étude étant surtout effectuées à température de la pièce, les propriétés de la phase ordonnée seront donc principalement étudiées. On ne considérera alors que les contraintes induites sur la phase ordonnée par la phase désordonnée.

## 2.4 Caractérisation structurale et chimique

Dans le cadre de ce travail, aucune caractérisation structurale et chimique n'a été effectuée. Plusieurs résultats sont toutefois disponibles dans la littérature et il est important d'en mentionner quelques uns. Tout d'abord, les paramètres de dépôts permettant d'obtenir des LNMOd et LNMOo sur des substrats de STO sont discutés dans (Singh *et al.*, 2009). Cet article démontre la présence d'une maille monoclinique étendue dans les LNMOo par la présence de pics supplémentaires dans les spectres XRD et par la forte dépendance de l'intensité de l'excitation des phonons à la polarisation dans les spectres Raman polarisés. On y présente également des courbes d'aimantation en température de qui démontrent la très grande différence de température de Curie entre les phases. Bien que les substrats ne sont pas ceux utilisés dans ce travail, cet article démontre le lien évident entre les courbes d'aimantation en fonction de la température et la structure ordonnée ou désordonnée des LNMO.

Une caractérisation similaire, mais en incluant des échantillons de LNMOm sur du STO est présentée dans (Truong *et al.*, 2009). Dans cet article, on démontre tout d'abord que les échantillons de LNMOm présentent à la fois les propriétés des phases ordonnées et désordonnées, ce qui se reflète à la fois dans les spectres Raman polarisés et dans les courbes d'aimantation en température. Cet article semble encore une fois démontrer qu'une courbe d'aimantation en température est suffisante pour déterminer la phase d'un LNMO.

Les articles mentionnés ne sont évidemment que des exemples. De nombreux autres articles rapportent des résultats similaires, obtenus sur différents substrats. Par exemple, dans (Hashisaka *et al.*, 2006), on présente des mesures XRD, RHEED et d'aimantation en fonction de la température de LNMOo sur des substrats de STO, LSAT et LAO. Il est important de souligner que les trois échantillons ont été fabriqués dans les mêmes conditions et présentent des propriétés magnétiques très similaires, même si le substrat diffère d'un échantillon à l'autre.

Finalement, tous les articles mentionnés dans cette section soulignent que les couches minces déposées sont en accord parfait avec le substrat, soit une couche mince pseudocubique orientée dans la même direction que le substrat. Des mesures HRTEM d'une couche de LNMO déposée sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  dopé au Nb donnent le même résultat (Gao *et al.*, 2011). Cette précision peut sembler triviale, mais est importante pour l'analyse des résultats présentés plus loin.

## 2.5 Modèle utilisé

Le modèle utilisé pour analyser les résultats dans les prochaines sections est illustré à la figure 2.4. Ce modèle très simple part du principe qu'une couche épitaxiale est formée d'une section fortement sous contrainte et d'une section où les contraintes sont relaxées. La section sous contrainte doit être cohérente avec le substrat et sa texture est très difficile à prévoir et à analyser. La section relaxée sera, dans notre cas, plus épaisse que la section sous contraintes et présentera une texture que nous tenterons d'analyser. Nous émettons l'hypothèse que ces deux sections n'auront pas le même comportement magnétique et qu'elles devront donc être traitées séparément.

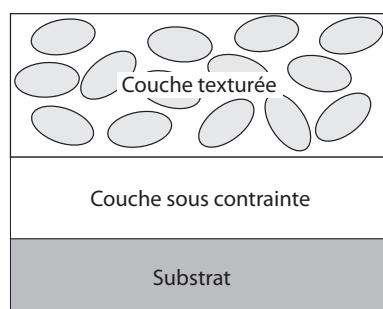


Figure 2.4 Schéma du modèle utilisé pour analyser les échantillon.

## CHAPITRE 3

### PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE DOUBLES-PÉROVSKITES

Dans ce chapitre, le cadre théorique nécessaire à l'analyse des résultats expérimentaux est décrit. Un matériau ferromagnétique est défini comme présentant une aimantation spontanée, contrairement à un matériau paramagnétique. La température à laquelle la transition se produit, appelée température de Curie, est difficile à déterminer avec précision. En effet, cette température, théoriquement, se produit lorsque la longueur de corrélation des spins passe d'infinie à une valeur finie. Comme la taille des échantillons est toujours finie, la longueur de corrélation peut être finie tout en étant plus grande que la taille de l'échantillon et il devient alors très difficile de déterminer la température exacte de la transition. Ce phénomène est particulièrement important lorsque les échantillons mesurés sont nanoscopiques, comme des nanoagrégats. La détermination de la température de Curie est très importante dans les doubles-pérovskites considérées car elles présentent une résonance ferromagnétique très claire près de la température de la pièce (et de leur température de Curie). L'anisotropie observée à partir de cette résonance dépendra de la phase magnétique de l'échantillon et il est donc primordial de la connaître.

Dans ce chapitre, une description théorique de l'aimantation et de la transition de phase est d'abord présentée. Ensuite, les différentes contributions magnétiques à l'énergie interne d'un système sont décrites, ainsi que leur effet sur le comportement dynamique de l'aimantation. Finalement, l'effet de la taille des nanoagrégats est discuté.

#### 3.1 Description de l'aimantation

L'aimantation d'un matériau provient de la moyenne spatiale des moments magnétiques élémentaires le composant. Pour un oxyde à base d'ions 3d en présence d'un champ cristallin significatif, on admet que le moment orbital est nul et donc que le moment magnétique est dominé par le spin électronique. Afin qu'un matériau puisse posséder une aimantation, certains de ses atomes doivent donc avoir des couches électroniques partiellement remplies. L'aimantation spontanée d'un petit volume ponctuel ferromagnétique d'un échantillon est donnée par

$$\mathbf{M}_s = \frac{-N\gamma\mathbf{s}}{V} \quad (3.1)$$

où  $N/V$  est la densité volumique des spins,  $\mathbf{s}$  est le moment cinétique angulaire de spin et  $\gamma$

est le facteur gyromagnétique, qui est lié au facteur de Landé  $g$  par la formule suivante

$$\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar} \quad (3.2)$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Notons que, dans ce travail, les vecteurs sont notés en gras. Pour une aimantation dûe strictement au spin ( $L = 0 \Rightarrow J = S$ ), on a  $g \cong 2.0023$ . En d'autres mots, l'aimantation spontanée correspond au nombre moyen de moments magnétiques atomiques par unité de volume. Cette définition suppose que les spins des électrons sont tous alignés entre eux, ce qui n'est pas toujours le cas. En fait, l'aimantation d'un volume ponctuel d'un échantillon  $\mathbf{M}(\mathbf{H}, T)$  correspond à une moyenne sur un grand nombre de spins traités dans la limite d'un milieu continu. La moyenne est prise sur un petit volume ( $V \cong 1 \text{ nm}^3$ ) à l'intérieur d'un domaine magnétique. L'aimantation dépend à la fois de la température et du champ magnétique appliqué. L'aimantation spontanée  $M_s$  correspond à la valeur de cette aimantation lorsque le champ magnétique appliqué est nul

$$M_s = |\mathbf{M}(0, T)|. \quad (3.3)$$

Lorsque  $T = 0$ , l'agitation thermique n'affecte plus l'alignement des spins et on a alors l'aimantation à saturation

$$M_0 = |\mathbf{M}(0, 0)|. \quad (3.4)$$

Les définitions précédentes, valides uniquement pour des volumes ponctuels, doivent être distinguées de l'aimantation obtenue expérimentalement par magnétométrie. L'aimantation expérimentale correspond à la moyenne spatiale sur le volume  $V$  de l'échantillon de la composante dans la direction du champ de l'aimantation des volumes ponctuels de l'échantillon,

$$M_{\text{exp}} = \langle \mathbf{M} \rangle \cdot \frac{\mathbf{H}_0}{|\mathbf{H}_0|} \quad (3.5)$$

où

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{M}(r) d^3r \quad (3.6)$$

et  $\mathbf{H}_0$  est le champ magnétique appliqué.

La température de Curie est la température pour laquelle l'aimantation spontanée devient nulle. L'aimantation spontanée pour un échantillon monodomaine ferromagnétique peut être liée à l'aimantation rémanente, donnée par

$$M_r(T) = M_{\text{exp}}(0, T). \quad (3.7)$$

En réalité, l'aimantation rémanente (à champ nul) est rarement uniforme et peut comporter une structure en domaines à cause des effets de désaimantation. Il en résulte qu'on doit appliquer un champ externe  $H_0$  pour avoir une configuration uniforme de l'aimantation représentative de l'aimantation spontanée.

Plusieurs modèles permettent de décrire le comportement de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. Le plus communément employé est le modèle du champ moyen stipulant que l'aimantation se comportera comme (Coey, 2010)

$$M(H, T) = M_0 B_J \left( \frac{\mu_0 \mu_B g_J J}{k_B T} (H + \lambda M) \right), \quad (3.8)$$

où  $B_J$  est la fonction de Brillouin d'ordre  $J$ ,  $\mu_0$  est la perméabilité du vide,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $g_J$  est le facteur de Landé,  $J$  est le moment cinétique quantique,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\lambda$  est la constante du champ moléculaire de Weiss.

Près de la transition de phase, plusieurs propriétés peuvent être décrites à partir de lois de puissances. Les exposants décrivant ces lois sont appelés exposants critiques et peuvent être déterminés à partir de différents modèles Skomski (2008). Ainsi, nous avons

$$\begin{aligned} M(T) &\propto \tau^\beta (H \text{ constant}) & M(h) &\propto h^{1/\delta} (T \text{ constant}) \\ \chi(T) &\propto \tau^{-\gamma} (H \text{ constant}) & C(T) &\propto \tau^{-\alpha} (H \text{ constant}) \\ \xi(T) &\propto \tau^{-\nu} (H \text{ constant}) & \Gamma(r) &\propto |r|^{-(d-2+\eta)} (T = T_C) \end{aligned} \quad (3.9)$$

où

$$\tau = \frac{T - T_C}{T_C}, h = \frac{\mu H}{k_B T_C} \quad (3.10)$$

sont des variables réduites de la température et du champ magnétique appliqué,  $\chi$  est la susceptibilité magnétique,  $C$  est la chaleur spécifique,  $\xi$  est la longueur de corrélation,  $\Gamma$  est la fonction de corrélation pairée et  $d$  est la dimensionnalité du système étudié. Les six exposants critiques sont liés entre eux par 4 lois d'échelle et seulement 2 d'entre eux sont donc indépendants. Dans un modèle de champ moyen, décrit par l'équation 3.8, il est possible de démontrer que  $\beta = 1/2$  et  $\gamma = 1$ .

Une courbe d'hystérésis typique est illustrée à la figure 3.1. Lors de la prise d'une telle courbe, un champ magnétique élevé est tout d'abord appliqué. L'aimantation à ce champ correspond à l'aimantation spontanée  $M_s$ . L'agitation thermique empêche cette valeur d'égaliser l'aimantation à saturation,  $M_0$ , tel qu'expliqué plus loin. Lorsque le champ magnétique est retiré, l'aimantation diminue jusqu'à sa valeur à rémanence  $M_r$ , qui correspond à l'aimantation lorsqu'aucun champ n'est appliqué à l'échantillon et que celui-ci a été préalablement saturé. Un champ magnétique négatif (champ appliqué dans la direction opposée) est ensuite

appliqué. Le champ pour lequel l'aimantation de l'échantillon devient nulle après avoir été saturé est appelé champ coercitif  $B_c$ . Lorsque le champ magnétique opposé continue à être augmenté, l'aimantation se rapprochera asymptotiquement de son aimantation à saturation. Il est important de souligner que le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont obtenus après avoir saturé l'échantillon. Il est donc essentiel de connaître l'histoire magnétique d'un échantillon afin de pouvoir déterminer rigoureusement ses propriétés.

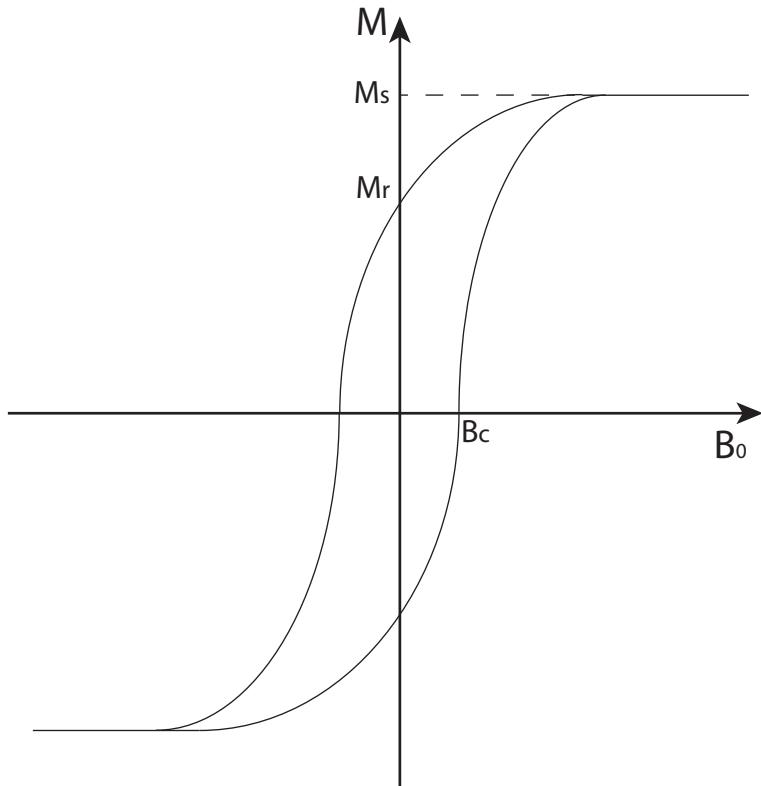


Figure 3.1 Schéma d'une courbe d'hystérésis typique à  $T < T_c$ .

Pour un échantillon de taille suffisamment élevée, il est énergétiquement favorable pour un échantillon de se diviser en domaines de manière à minimiser son énergie. Lors de la saturation d'un échantillon, une nouvelle étape est alors nécessaire : la suppression des domaines. Le processus d'aimantation d'un échantillon est présenté à la figure 3.2 de façon simplifiée. Initialement, l'échantillon est multidomaine et l'aimantation des différents domaines est alignée avec l'axe magnétique facile de l'échantillon. Lors de l'application d'un champ, les domaines alignés environ dans la direction du champ grossiront au profit de ceux opposés au champ jusqu'à ce que l'échantillon soit monodomaine. Ensuite, une augmentation du champ magnétique appliqué a pour effet de faire tourner l'aimantation dans la direction du champ magnétique appliqué. Lorsque l'aimantation est alignée avec le champ, l'échantillon est consi-

déré saturé, mais la valeur de l'aimantation diffère légèrement de  $M_0$ . Pour obtenir la valeur réelle de l'aimantation à saturation, le champ magnétique appliqué doit tendre vers l'infini de manière à annuler l'effet de l'agitation thermique.

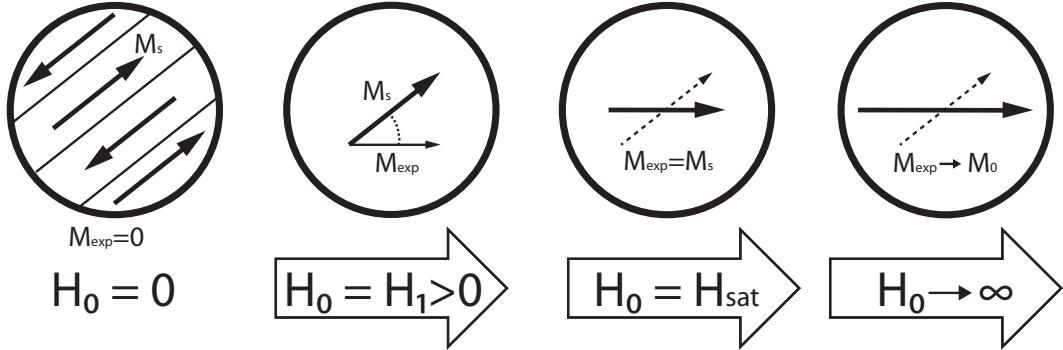


Figure 3.2 Schéma du processus d'aimantation d'un échantillon ferromagnétique multido-mainé. La flèche en pointillé représente l'axe facile d'aimantation.  $H_1$  et  $H_{\text{sat}}$  sont respectivement les champs nécessaires pour supprimer la structure en domaines et pour compléter la rotation de l'aimantation. Image tirée de la réf. (Schmidt, 2011).

### 3.2 Contribution magnétique à la densité d'énergie interne d'un système

Comme dans tout système physique, les propriétés magnétiques d'un échantillon peuvent être déterminées directement à partir des termes d'énergie le décrivant. Il est donc essentiel de bien décrire et comprendre les différentes contributions magnétiques à la densité d'énergie interne d'un système. Elle est constituée de plusieurs termes qui seront décrits dans cette section. En effet la densité d'énergie magnétique est

$$U = U_{\text{Zee}} + U_{\text{ms}} + U_{\text{an}} + U_{\text{me}} + U_{\text{ech}} \quad (3.11)$$

où  $U_{\text{Zee}}$  est l'énergie Zeeman,  $U_{\text{ms}}$  est l'énergie magnétostatique,  $U_{\text{an}}$  est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline,  $U_{\text{me}}$  est l'énergie magnéto-élastique et  $U_{\text{ech}}$  est l'énergie d'échange. Afin de pouvoir bien décrire ces différents termes d'énergie, le système de coordonnées employé sera tout d'abord explicité.

#### 3.2.1 Système de coordonnées

Les échantillons étudiés dans ce travail sont des couches minces sur des substrats de forme rectangulaire. Le système d'axes servant à décrire les mesures est donc déterminé par la forme du substrat, tel qu'illustré à la figure 3.3(a). Une fois le système d'axes déterminé,

l'orientation des grains sera défini par comparaison avec ce système d'axes à l'aide des angles d'Euler, comme le montre la figure 3.3(b). Finalement, l'orientation de l'aimantation  $M$  et du champ magnétique appliqué  $H_0$  est défini par rapport à ce même système d'axes, tel que présenté à la figure 3.3(c).

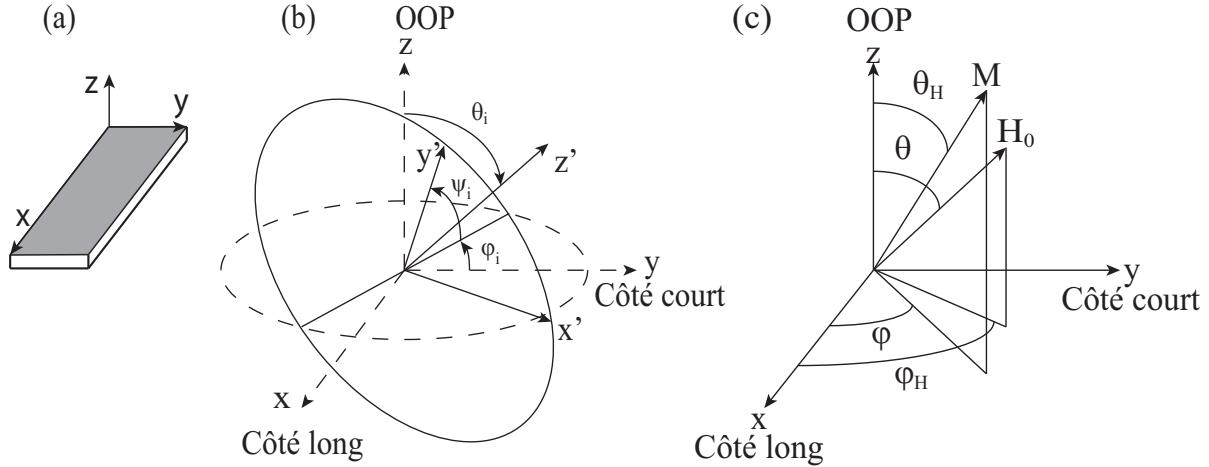


Figure 3.3 (a) Position du système d'axes par rapport aux côtés de l'échantillon. (b) L'orientation d'un système d'axe  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$  peut être décrite à partir d'un autre système d'axe  $x$ ,  $y$  et  $z$  à l'aide des angles d'Euler  $\varphi_i$ ,  $\theta_i$  et  $\psi_i$ . (c) Les orientations du champ magnétique et de l'aimantation sont décrites respectivement par les angles  $\theta_H$ ,  $\varphi_H$  et  $\theta$ ,  $\varphi$ . OOP : *out of plane*.

La figure 3.3(b) montre comment les angles d'Euler permettent de définir les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  à partir des axes  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$  correspondant aux côtés de l'échantillon. Plus de détails concernant ce changement d'axes sont disponibles dans la référence (Lacroix, 2010). Brièvement, la transformation du système d'axes initial au système d'axes final est effectuée par une rotation de  $\varphi_i$  autour de l'axe  $z$ , suivie d'une rotation de  $\theta_i$  autour du nouvel axe  $y$  et finalement d'une rotation de  $\psi_i$  autour de l'axe  $z'$ . L'indice des angles permettra de relier les angles au terme d'énergie qu'ils tentent de décrire. En effet, les termes d'énergie sont définis à l'aide des cosinus directeurs entre l'aimantation et un système d'axes auquel les angles d'Euler ont été appliqués. Ceux-ci sont donc exprimés de la façon suivante

$$A_c = \sin \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \sin \psi_c \sin(\varphi - \varphi_c)$$

$$- \cos \theta \cos \psi_c \sin \theta_c,$$

$$B_c = - \sin \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \cos \psi_c \sin(\varphi - \varphi_c)$$

$$+ \cos \theta \sin \psi_c \sin \theta_c,$$

$$C_c = \sin \theta \sin \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \cos \theta_c$$

où  $A_c$ ,  $B_c$  et  $C_c$  sont respectivement les cosinus directeurs entre l'aimantation, dont la direction est donnée par  $\theta$  et  $\varphi$ , et les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  d'une propriété dont le système d'axes est défini par les angles d'Euler  $\theta_c$ ,  $\varphi_c$  et  $\psi_c$ . Les dérivées des cosinus directeurs seront importantes pour la détermination de la fréquence de résonance ferromagnétique et sont développées ici pour plus de généralités. Les dérivées premières sont

$$\begin{aligned}\frac{\partial A_c}{\partial \theta} &= \cos \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \sin \psi_c \sin(\varphi - \varphi_c) \\ &\quad + \sin \theta \cos \psi_c \sin \theta_c, \\ \frac{\partial B_c}{\partial \theta} &= -\cos \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \cos \psi_c \sin(\varphi - \varphi_c) \\ &\quad - \sin \theta \sin \psi_c \sin \theta_c, \\ \frac{\partial C_c}{\partial \theta} &= \cos \theta \sin \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) - \sin \theta \cos \theta_c, \\ \frac{\partial A_c}{\partial \varphi} &= -\sin \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \sin(\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \sin \psi_c \cos(\varphi - \varphi_c), \\ \frac{\partial B_c}{\partial \varphi} &= \sin \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \sin(\varphi - \varphi_c) + \sin \theta \cos \psi_c \cos(\varphi - \varphi_c), \\ \frac{\partial C_c}{\partial \varphi} &= -\sin \theta \sin \theta_c \sin(\varphi - \varphi_c)\end{aligned}$$

et les dérivées secondes sont

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 A_c}{\partial \varphi^2} &= -\sin \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) - \sin \theta \sin \psi_c \sin(\varphi - \varphi_c), \\
\frac{\partial^2 B_c}{\partial \varphi^2} &= \sin \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) - \sin \theta \cos \psi_c \sin(\varphi - \varphi_c), \\
\frac{\partial^2 C_c}{\partial \varphi^2} &= -\sin \theta \sin \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c), \\
\frac{\partial^2 A_c}{\partial \varphi \partial \theta} &= -\cos \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \sin(\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \sin \psi_c \cos(\varphi - \varphi_c), \\
\frac{\partial^2 B_c}{\partial \varphi \partial \theta} &= \cos \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \sin(\varphi - \varphi_c) + \cos \theta \cos \psi_c \cos(\varphi - \varphi_c), \\
\frac{\partial^2 C_c}{\partial \varphi \partial \theta} &= -\cos \theta \sin \theta_c \sin(\varphi - \varphi_c), \\
\frac{\partial^2 A_c}{\partial \theta^2} &= -\sin \theta \cos \psi_c \cos \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) - \sin \theta \sin \psi_c \sin(\varphi - \varphi_c) \\
&\quad + \cos \theta \cos \psi_c \sin \theta_c, \\
\frac{\partial^2 B_c}{\partial \theta^2} &= \sin \theta \sin \psi_c \cos \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) - \sin \theta \cos \psi_c \sin(\varphi - \varphi_c) \\
&\quad - \cos \theta \sin \psi_c \sin \theta_c, \\
\frac{\partial^2 C_c}{\partial \theta^2} &= -\sin \theta \sin \theta_c \cos(\varphi - \varphi_c) - \cos \theta \cos \theta_c.
\end{aligned}$$

Lors des mesures expérimentales, les axes de références seront les côtés de l'échantillon, tel que mentionné précédemment. Pour être plus précis, les mesures seront nommées tel que présenté à la figure 3.4. Notons que HOOP et HIP veulent dire respectivement *H out of plane* et *H in plane*, ou en d'autres mots que le champ magnétique est appliqué perpendiculairement ou dans le plan de la couche mince. Dans une mesure HOOP0d, par exemple, le champ magnétique sera balayé de HOOP à HIP, alors que dans une mesure HIP, le champ magnétique demeurera dans le plan de l'échantillon. Sur la figure 3.4, les angles  $\theta$  et  $\varphi$  sont indiqués. Lors d'une mesure en HOOP, l'angle  $\theta$  sera varié, alors qu'en HIP, c'est l'angle  $\varphi$  qui sera varié.

### 3.2.2 Termes d'énergie

Maintenant que le système de coordonnées est clairement défini, il est possible de décrire les différents termes d'énergie d'un échantillon. Notons que le terme agrégat est ici employé au sens de tout domaine structural présent dans la couche mince, notamment les sections ordinaires dans la matrice désordonnée du LNMOm.

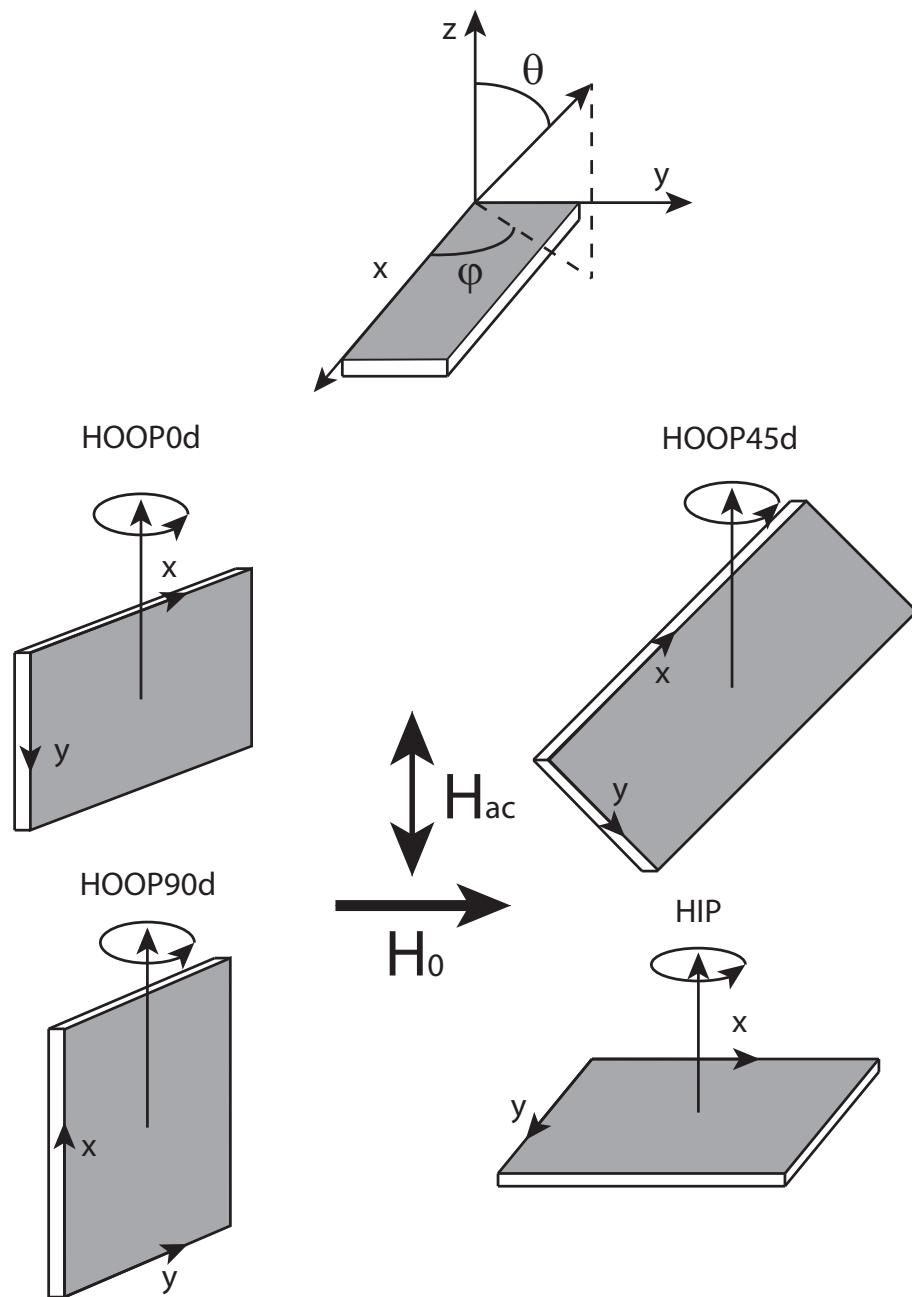


Figure 3.4 Notation utilisée pour les différentes configurations possibles de mesure de résonance ferromagnétique. Les orientations des champs magnétiques statique et alternatif sont présentées au centre de la figure.

## Densité d'énergie Zeeman

La densité d'énergie Zeeman correspond à l'énergie d'un moment magnétique dans un champ magnétique appliqué. Cette énergie est exprimée par

$$U_{\text{Zee}} = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0, \quad (3.12)$$

où  $\mathbf{M}$  représente l'aimantation d'un agrégat et  $\mathbf{H}_0$  un champ magnétique externe appliqué sur l'agrégat. Il est important de souligner qu'il s'agit de l'aimantation de l'agrégat au champ magnétique appliqué, et non à son aimantation à saturation. Cette distinction sera importante plus loin. En utilisant la notation présentée précédemment, l'énergie Zeeman est donnée par

$$U_{\text{Zee}} = -\mu_0 M H_0 [\sin \theta \sin \theta_H \cos(\varphi - \varphi_H) + \cos \theta \cos \theta_H], \quad (3.13)$$

où  $M = |\mathbf{M}|$  et  $H_0 = |\mathbf{H}_0|$ .

## Densité d'énergie magnétostatique

La densité d'énergie magnétostatique provient de l'interaction dipolaire dans les agrégats ferromagnétiques. Cette énergie est donc définie par la forme de l'agrégat et s'écrit

$$U_{\text{ms}} = \frac{\mu_0}{2} \mathbf{M} \cdot \mathcal{N} \cdot \mathbf{M}, \quad (3.14)$$

où  $\mathcal{N}$  est le tenseur de désaimantation lié à la forme de l'échantillon. Pour un agrégat de forme ellipsoïdale dont les axes correspondent au système d'axes considéré, le tenseur de désaimantation est diagonal et l'énergie magnétostatique peut alors s'écrire comme

$$U_{\text{ms}} = \frac{\mu_0 M^2}{2} (N_{xx} A_{\text{ms}}^2 + N_{yy} B_{\text{ms}}^2 + N_{zz} C_{\text{ms}}^2), \quad (3.15)$$

où  $A_{\text{ms}}$ ,  $B_{\text{ms}}$  et  $C_{\text{ms}}$  sont les cosinus directeurs permettant d'orienter les axes de l'ellipsoïde par rapport aux côtés de l'échantillon et  $N_{xx}$ ,  $N_{yy}$  et  $N_{zz}$  sont les termes diagonaux du tenseur de désaimantation de l'ellipsoïde et sont liés entre eux par la relation  $N_{xx} + N_{yy} + N_{zz} = 1$ . Les champs de désaimantation sont définis  $H_{d,x} = -N_{xx} M$ ,  $H_{d,y} = -N_{yy} M$  et  $H_{d,z} = -N_{zz} M$ .

## Densité d'énergie magnétocristalline

La densité d'énergie magnétocristalline provient de la structure cristalline du matériau.

Cette énergie fait en sorte qu'un matériau sera plus facile à aimanter dans certaines directions cristallographiques. La cause de ce phénomène est le couplage spin-orbite, ou en d'autres mots, l'alignement des orbitales électroniques par rapport au champ cristallin, décrit précédemment. Puisque la théorie du champ cristallin a un impact direct sur l'aimantation des doubles-pérovskites à travers le remplissage des orbitales électroniques, on peut supposer que la densité d'énergie magnétocristalline sera importante dans les échantillons étudiés.

La structure cristalline du LNMOO peut être considérée comme pseudo-cubique ou comme monoclinique. Comme la maille cristalline est très légèrement déformée par rapport à une maille cubique et que le cas monoclinique est général, présentant donc trop d'inconnus pour être traité, nous allons considérer une maille cubique et l'énergie magnétocristalline est alors

$$U_{\text{an}} = K_1 (A_{\text{an}}^2 B_{\text{an}}^2 + B_{\text{an}}^2 C_{\text{an}}^2 + C_{\text{an}}^2 A_{\text{an}}^2) + K_2 A_{\text{an}}^2 B_{\text{an}}^2 C_{\text{an}}^2, \quad (3.16)$$

où  $A_{\text{an}}$ ,  $B_{\text{an}}$  et  $C_{\text{an}}$  sont les cosinus directeurs entre l'aimantation et les côtés de la maille cristalline tels que décrits précédemment et  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes d'anisotropie cubique. Pour faciliter l'analyse, les constantes d'anisotropie cubique seront décrites sous la forme de champs d'anisotropie de la façon suivante  $H_1 = 2K_1/(\mu_0 M_s)$  et  $H_2 = 2K_2/(\mu_0 M_s)$ .

### Densité d'énergie magnéto-élastique

Le ferromagnétisme dans les doubles-pérovskites provient du super-échange qui dépend du recouvrement des orbitales électroniques des atomes les composant. Ce recouvrement dépend évidemment de la distance entre les atomes dans la maille cristalline, ainsi que de l'angle des liens Ni-O-Mn. Des déformations du matériau peuvent donc donner lieu à des modifications de l'énergie interne. Ce phénomène est décrit par la densité d'énergie magnéto-élastique. La maille cristalline est encore une fois approximée comme étant cubique, et cette densité d'énergie est donc donnée par

$$U_{\text{me}} = B_1 (A_{\text{me}}^2 e_{11} + B_{\text{me}}^2 e_{22} + C_{\text{me}}^2 e_{33}) + B_2 (A_{\text{me}} B_{\text{me}} e_{12} + B_{\text{me}} C_{\text{me}} e_{23} + C_{\text{me}} A_{\text{me}} e_{31}), \quad (3.17)$$

où  $B_1$  et  $B_2$  sont les coefficients magnéto-élastiques cubiques,  $A_{\text{me}}$ ,  $B_{\text{me}}$  et  $C_{\text{me}}$  sont les cosinus directeurs entre les axes cristallins et l'aimantation et finalement les coefficients  $e_{ij}$  ( $i = 1, 2$  et  $3$ ,  $j = 1, 2$  et  $3$ ) sont les termes du tenseur de déformation, décrit à l'annexe A.

Puisque ni les déformations  $e_{ij}$ , ni les coefficients magnéto-élastiques  $B_k$  ne sont connus, ce terme d'énergie ne sera pas beaucoup approfondi. On gardera toutefois en tête que les déformations peuvent modifier l'anisotropie magnétocristalline. Il est alors possible de consi-

dériver une anisotropie effective incluant ces deux sources d'énergie.

### Densité d'énergie d'échange

La densité d'énergie d'échange provient de la partie non-uniforme de l'aimantation dans un volume d'échantillon (par exemple la transition entre deux domaines magnétiques). Ainsi, l'énergie d'échange est minimale lorsqu'un volume est uniformément aimanté. Pour un matériau cubique, la partie non-uniforme de l'énergie d'échange est donnée par

$$U_{\text{ech}} = A [(\nabla \cos \alpha_1)^2 + (\nabla \cos \alpha_2)^2 + (\nabla \cos \alpha_3)^2], \quad (3.18)$$

où  $\alpha_i$  correspond à l'angle entre l'aimantation et l'axe  $i$ . Une valeur typiquement utilisée pour la constante d'échange  $A$  est de  $10^{-11}$  J/m. L'énergie d'échange est la cause principale du ferromagnétisme. Lorsque l'échantillon est ferromagnétique, la partie non-uniforme de l'énergie d'échange est contenue dans les parois de domaines qui forment un compromis entre l'énergie d'échange et les autres termes d'énergie du système. Si par ailleurs l'échantillon est paramagnétique, l'énergie d'échange est négligeable. Par contre, lorsque la température de l'échantillon est près de la température de Curie, l'énergie d'échange ne peut être négligée de cette façon et son analyse devient très complexe.

### 3.3 Réponse dynamique de l'aimantation

L'analyse des résultats de spectroscopie de résonance ferromagnétique requiert un développement de la dynamique d'un spin soumis à un champ magnétique. Ce développement est présenté dans différents ouvrages tels (Gurevich et Melkov, 1996) et ne sera donc que résumé ici. L'équation de Smit-Suhl permettant le calcul de la fréquence de résonance des spins en présence d'un champ magnétique appliqué sera d'abord présentée. Ensuite l'équation de Landau-Lifshitz permettant de prendre en considération les pertes magnétiques sera brièvement décrite.

#### 3.3.1 Équation de Smit-Suhl

Le moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  d'un électron est donné par

$$\boldsymbol{\mu} = -\gamma \mathbf{s}, \quad (3.19)$$

où  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique et  $\mathbf{s}$  le moment angulaire de spin de l'électron. Lors de l'application d'un champ magnétique, un couple de force sera exercé sur ce moment dipolaire.

Celui-ci est donné par

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}. \quad (3.20)$$

Comme le couple exercé sur le moment magnétique est  $\mathbf{T} = \partial \mathbf{s} / \partial t$ , et l'aimantation  $\mathbf{M} = N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle / V$ , il est possible de réécrire l'équation 3.20 de la façon suivante

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{\text{eff}}, \quad (3.21)$$

où  $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mu_0 \mathbf{H}_{\text{eff}}$  est le champ magnétique effectif appliqué sur le moment magnétique. En d'autres mots, il s'agit du champ magnétique externe auquel on ajoute la contribution de l'environnement. Cette équation prédit la précession de l'aimantation autour de  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ .

Comme il a été démontré dans la référence (Gurevich et Melkov, 1996), lorsque  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  est composé de plusieurs contributions, il est possible de dériver l'équation de Smit-Suhl à partir de l'équation 3.21. Celle-ci permet de déterminer la fréquence de résonance à partir des termes d'énergie d'un système et est

$$\omega_{\text{res}} = \frac{\gamma}{M \sin \theta_0} (U_{\theta\theta} U_{\varphi\varphi} - U_{\theta\varphi}^2)^{1/2}_{\theta_0, \varphi_0} = \gamma B_{\text{eff}}, \quad (3.22)$$

où  $U_{xy} = \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$  ( $x, y = \theta, \varphi$ ) et les angles  $\theta_0$  et  $\varphi_0$  décrivent la direction de l'aimantation. Comme seule l'énergie Zeeman dépend du champ magnétique appliqué, il est possible de réécrire cette équation en séparant  $U_{\text{Zee}}$  des autres termes d'énergie de manière à obtenir (Lacroix, 2010)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\omega_{\text{res}}}{\mu_0 \gamma} \right)^2 &= \frac{1}{\mu_0^2 M^2} \left( \frac{\partial^2 U_{\text{Zee}}}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 U_{\text{int}}}{\partial \theta^2} \right) \left( \frac{\partial^2 U_{\text{Zee}}}{\partial \theta^2} + \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial \theta} \frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} + \frac{\partial^2 U_{\text{int}}}{\partial \varphi^2} \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \right) \\ &\quad - \frac{1}{\mu_0^2 M^2} \left( -\frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial \varphi} \frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} + \frac{\partial^2 U_{\text{int}}}{\partial \varphi \partial \theta} \frac{1}{\sin \theta_0} \right)^2, \end{aligned} \quad (3.23)$$

où  $U_{\text{int}}$  est l'énergie magnétique du système excluant l'énergie Zeeman ( $U_{\text{int}} = U - U_{\text{Zee}}$ ). En insérant les dérivées dans l'équation précédente, une équation quadratique en  $H_{\text{res}}$  est obtenue. Les racines de cette équation sont données par

$$H_{\text{res}} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (3.24)$$

où

$$a = \left( \frac{1}{H_0} \frac{\partial^2 U_{\text{Zee}}}{\partial \theta^2} \right)^2, \quad (3.25)$$

$$b = \frac{1}{H_0} \frac{\partial^2 U_{\text{Zee}}}{\partial \theta^2} \left( \frac{\partial^2 U_{\text{int}}}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \frac{\partial^2 U_{\text{int}}}{\partial \varphi^2} \right) \quad (3.26)$$

et

$$\begin{aligned} c = & \frac{\partial^2 U_{\text{int}}}{\partial \theta^2} \left( \frac{\cos \theta_0}{\sin \theta_0} \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta_0} \frac{\partial^2 U_{\text{int}}}{\partial \varphi^2} \right) \\ & - \left( -\frac{\cos \theta_0}{\sin^2 \theta_0} \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial \varphi} + \frac{1}{\sin \theta_0} \frac{\partial^2 U_{\text{int}}}{\partial \varphi \partial \theta} \right)^2 - \left( \frac{\omega_{\text{res}} M}{\gamma} \right). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Afin de pouvoir évaluer correctement l'équation 3.24, il est nécessaire de déterminer  $\theta_0$  et  $\varphi_0$  représentant la direction à l'équilibre de l'aimantation. Pour ce faire, l'énergie magnétique du système est minimisée par rapport à ces angles. Pour les échantillons caractérisés dans ce travail, les champs d'anisotropie sont généralement très faibles par rapport au champ magnétique appliqué et l'aimantation est donc alignée avec celui-ci et on approxime  $\theta_0 = \theta_H$  et  $\varphi_0 = \varphi_H$ .

### 3.3.2 Équation de Landau-Lifshitz

Jusqu'à maintenant les pertes magnétiques ont été négligées. Or ce sont ces pertes qui font en sorte que l'aimantation s'aligne avec le champ magnétique après un certain temps. Plusieurs mécanismes physiques sont responsables de cet amortissement. Pour considérer ces pertes, il est nécessaire de réécrire l'équation du mouvement de l'aimantation de la façon suivante

$$\frac{\partial \mathbf{M}_s}{\partial t} = -\gamma \mu_0 \mathbf{M}_s \times \mathbf{H}_{\text{eff}} - \alpha \frac{\gamma \mu_0}{M_s} [\mathbf{M}_s \times (\mathbf{M}_s \times \mathbf{H}_{\text{eff}})], \quad (3.28)$$

où  $\alpha$  est un paramètre d'amortissement. L'équation 3.28 est l'équation de Landau-Lifshitz. Il est possible de démontrer (Lacroix, 2010) qu'en considérant cet amortissement, la fréquence de résonance devient imaginaire et s'écrit

$$\tilde{\omega}_{\text{res}}^2 = (1 + \alpha^2) \omega_{\text{res}}^2 + i\omega \Delta\omega, \quad (3.29)$$

où

$$\Delta\omega = \frac{\alpha\gamma}{M_s} \left( U_{\theta\theta} + \frac{U_{\varphi\varphi}}{\sin^2 \theta_0} \right)_{\theta_0, \varphi_0} \quad (3.30)$$

est la largeur à mi-hauteur du pic de résonance. La fréquence de résonance mesurée expérimentalement est donnée par  $\text{Re}(\tilde{\omega}_{\text{res}}) = \sqrt{1 + \alpha^2} \omega_{\text{res}}$ . La largeur à mi-hauteur du pic de

résonance peut se réécrire de la façon suivante

$$\Delta H_0 = 2\alpha H_{\text{eff}} \left( \frac{1}{\mu_0 M_s H_0} \frac{\partial^2 U_{\text{Zee}}}{\partial \theta^2} \right)^{-1}_{\theta_0, \varphi_0}, \quad (3.31)$$

qui est beaucoup plus pratique puisque, lors d'une mesure, nous varions le champ magnétique appliqué et non la fréquence. Ce terme correspond aux pertes magnétiques intrinsèques dans un agrégat ferromagnétique.

### 3.4 Effet de la taille des nanoagrégats

Nous avons jusqu'à maintenant considéré des domaines magnétiques sans nous préoccuper de leur taille et de l'effet de cette taille sur leurs propriétés. Lorsqu'un agrégat est nanoscopique, ce qui est généralement le cas pour des couches minces, la présence de plusieurs domaines magnétiques peut devenir énergétiquement désavantageuse. L'aimantation moyenne de l'agrégat qui est alors uniforme, est beaucoup plus grande que si celui-ci possérait plusieurs domaines. De plus, l'énergie thermique peut devenir suffisamment importante pour faire passer un agrégat de ferromagnétique à superparamagnétique.

#### 3.4.1 Superparamagnétisme

Lorsque la température d'un nanoagrégat devient importante, l'énergie thermique peut devenir suffisante pour renverser l'aimantation de ce dernier. Ce phénomène est appelé superparamagnétisme, car bien que les spins dans l'agrégat soient alignés, correspondant à un comportement ferromagnétique, l'agrégat se comporte comme un matériau paramagnétique. Pour que ce comportement soit observé, le temps de renversement de l'aimantation doit être comparable au temps d'une mesure d'aimantation. Une valeur généralement acceptée pour le temps de renversement  $\tau$  est de 100 s et celui-ci est donné par

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{KV}{k_B T} \right), \quad (3.32)$$

où  $\tau_0$  est le temps d'essai (typiquement  $10^{-9}$  s),  $K$  est la constante d'anisotropie de l'agrégat et  $V$  est le volume de ce dernier (Coey, 2010). La barrière d'énergie est représentée par le produit  $KV$  et l'énergie thermique est donnée par  $k_B T$ . Afin qu'un agrégat soit superparamagnétique, il doit être suffisamment petit afin que la barrière ne soit pas trop importante et sa température doit être assez élevée pour que son énergie thermique dépasse cette barrière. Le volume critique sous lequel un agrégat est superparamagnétique est donné par

$$V_C = \frac{25k_B T}{K}. \quad (3.33)$$

L'aimantation d'un ensemble d'agrégats superparamagnétiques orientés aléatoirement est donnée par

$$M = M_s L \left( \frac{\mu_0 M_s V H}{k_B T} \right), \quad (3.34)$$

où  $L(x)$  est la fonction de Langevin

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (3.35)$$

### 3.4.2 Transition monodomaine-multidomaine

Le caractère monodomaine ou multidomaine d'un agrégat sera déterminé par la compétition entre l'énergie nécessaire à la formation d'une paroi de domaine et l'énergie magnétostatique d'un agrégat monodomaine. L'énergie d'une paroi de domaine dépend de sa surface alors que l'énergie magnétostatique dépend du volume de l'agrégat, il y aura donc un rayon pour lequel l'énergie dominante changera. Pour simplifier les équations, l'agrégat sera considéré sphérique. L'énergie d'une paroi de domaine dérive de la partie non-uniforme de l'énergie d'échange et est donnée par (O'Handley, 2000)

$$u_{dw} = 4\sqrt{AK}S, \quad (3.36)$$

où  $S$  est la surface de la paroi et  $A$  est la constante d'échange. Pour sa part, l'énergie magnétostatique d'un agrégat monodomaine sphérique est donnée par

$$u_{ms} = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3}. \quad (3.37)$$

En considérant que l'énergie magnétostatique d'un agrégat multidomaine est nulle, il est possible de comparer les deux termes afin d'obtenir le rayon critique sous lequel l'agrégat sera monodomaine, qui est donné par

$$r_{md} = \frac{9\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2}. \quad (3.38)$$

## CHAPITRE 4

### TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans le cadre de ce travail, deux méthodes de caractérisation magnétique ont été utilisées afin de déterminer les propriétés magnétiques des échantillons, soit la magnétométrie et la spectroscopie de résonance ferromagnétique (FMR). La magnétométrie permet de déterminer les propriétés statiques de l'aimantation, alors que la spectroscopie FMR en étudie les propriétés dynamiques. Dans ce chapitre, les montages expérimentaux et la méthodologie utilisés pour chacune de ces deux techniques seront décrits.

#### 4.1 Magnétométrie

L'aimantation d'un matériau peut être mesurée à partir de plusieurs types de magnétomètres. Chaque type présente ses avantages et ses inconvénients. Deux magnétomètres ont été utilisés pour la caractérisation des échantillons de doubles-pérovskites, soit un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et un magnétomètre SQUID. Le SQUID utilisé pour ce travail a l'avantage de permettre la prise de mesures à des températures aussi basses que quelques Kelvins et à des champs magnétiques allant jusqu'à 7 T. Notre VSM, quant à lui, permet la prise de mesures au-dessus de la température de la pièce et dans différentes géométries. Comme ce sont principalement les propriétés magnétiques présentes près de la température de la pièce qui nous intéressent et qu'un champ magnétique de 1T est amplement suffisant pour saturer les échantillons, le magnétomètre SQUID n'est utilisé que pour faire des mesures d'aimantation en fonction de la température montrant la présence à la fois des phases ordonnée et désordonnée dans les échantillons. Cette section se concentrera donc sur le magnétomètre à échantillon vibrant.

##### 4.1.1 Fonctionnement du VSM

Le principe de base du magnétomètre est que l'oscillation d'un échantillon possédant une aimantation produit un champ magnétique alternatif qui induit une force électromotrice dans des bobines de détection fixes. Cette force électromotrice est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Plus de détails concernant la conversion sont disponibles dans la référence (Carignan *et al.*, 2008). En connaissant avec précision la quantité de matériel magnétique il est possible de déterminer l'aimantation de l'échantillon.

Un schéma du magnétomètre à échantillon vibrant est présenté à la figure 4.1. Ce dernier

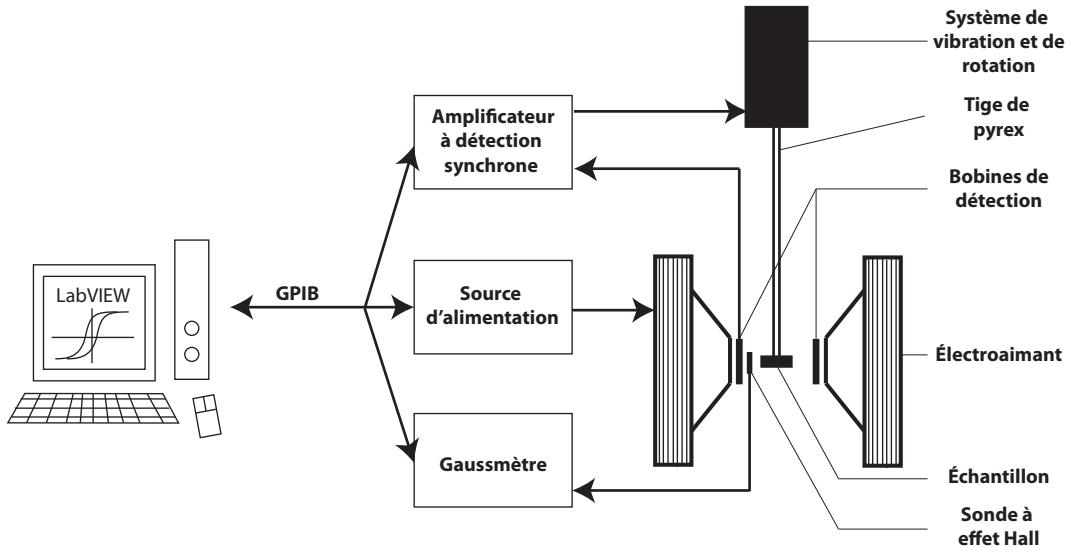


Figure 4.1 Schéma du VSM. Tiré de la réf. (Schmidt, 2011).

est le EV9 de la compagnie ADE Technologies. Ce système possède une grande flexibilité. En effet, il est possible d'effectuer des mesures à des champs magnétiques appliqués entre -2.3 et 2.3 T, à des températures allant de 77 à 900 K et de tourner l'échantillon selon un axe sans manipulations extérieures. L'échantillon est collé à l'aide d'un ruban double-face sur une tige de pyrex. Le ruban et la tige possèdent un signal magnétique faible qui peut être soustrait au signal de l'échantillon assez facilement. La tige permet d'introduire l'échantillon dans l'entrefer d'un électroaimant en configuration Helmholtz. Les bobines de détection se situent de chaque côté de l'échantillon, entre ce dernier et l'électroaimant. Un système de vibration fait osciller la tige sur laquelle l'échantillon est fixé. Ainsi, un amplificateur à détection synchrone élimine en grande partie le bruit magnétique, en retirant le signal magnétique oscillant à la même fréquence que le déplacement de l'échantillon. Le système de vibration permet également la rotation de l'échantillon. Cette rotation orientera l'échantillon par rapport au champ magnétique appliqué de manière à mesurer ses propriétés magnétiques angulaires.

La température de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un gaz envoyé sur l'échantillon. Pour ce faire, on insère l'échantillon dans un tube de quartz et on envoie dans ce tube le gaz dont la température a été ajustée. Pour les mesures à basses températures, on utilise de l'azote gazeux que l'on refroidit en le faisant passer dans de l'azote liquide et que l'on chauffe ensuite à l'aide d'un élément chauffant pour obtenir la température désirée. Pour les mesures à hautes températures, on utilise de l'argon plutôt que de l'azote pour éviter toute réaction entre le gaz et l'élément chauffant ou l'échantillon. Un thermocouple est situé à proximité de l'échantillon et mesure la température du gaz envoyé. Il permet d'effectuer une rétroaction

sur la puissance à envoyer dans l'élément chauffant pour obtenir la température désirée. Le champ magnétique appliqué par les bobines est mesuré par une sonde à effet Hall placée à proximité de l'échantillon.

Les différents instruments sont contrôlés par un ordinateur auxquels ils sont connectés par GPIB. Ainsi, il est possible de faire des mesures automatisées à l'aide d'un programme fourni par la compagnie permettant donc de faire varier automatiquement plusieurs paramètres et de lancer une séquence de plusieurs mesures de manière automatique.

#### 4.1.2 Calibration de l'appareil

Avant toute mesure effectuée sur le VSM, une calibration est nécessaire. Celle-ci s'effectue à l'aide d'un disque de Nickel dont le moment magnétique est bien connu. La première étape consiste à positionner l'échantillon directement entre les bobines de détection. Ceci est réalisé en ajustant la position à l'aide de trois vis micrométriques de manière à maximiser ou minimiser le moment magnétique mesuré. Une fois la position de l'échantillon de calibration ajustée, le moment magnétique mesuré est comparé à celui de l'échantillon de calibration de manière à calibrer la conversion entre la force électromotrice dans les bobines de détection et le signal magnétique correspondant.

Les autres étapes de calibration ne sont pas nécessaires avant chaque mesure. Elles consistent en la mesure de l'effet image de l'électroaimant et la calibration du contrôle en température. L'effet image est surtout important pour les très hauts champs magnétiques appliqués. Le logiciel soustrait automatiquement ce dernier lors de la mesure. La calibration de la température mesurée par le thermocouple est effectuée en trempant le thermocouple dans l'azote liquide et en fixant la température mesurée à 77 K. Ensuite, le thermocouple est trempé dans un mélange d'eau et de glace et l'écart entre la température mesurée et 273 K est vérifié. La différence est considérée constante pour des températures près de la température de la pièce et l'écart est soustrait manuellement à toute mesure effectuée.

#### 4.1.3 Préparation de l'échantillon et traitement des données

Lors de chaque mesure de magnétométrie, plusieurs étapes sont nécessaires. Tout d'abord, il est très important de nettoyer la tige de pyrex et l'échantillon utilisé avec de l'acétone afin d'enlever toute impureté pouvant fausser les résultats. Une fois le nettoyage effectué, l'échantillon doit être pesé afin de permettre la soustraction du signal du substrat. Le même traitement doit d'ailleurs être effectué sur un substrat sur lequel aucune couche n'a été déposée. Les masses des échantillons (couches et substrats ou substrats uniquement) sont déterminées à l'aide d'une balance micrométrique. L'échantillon est finalement fixée à la tige de pyrex à

l'aide d'un ruban à double face résistant aux températures désirées, soit moins de 300 K.

Le traitement standard des données de magnétométrie consiste à soustraire le signal de la tige au signal du substrat et de l'échantillon, puis à soustraire le signal du substrat à celui de l'échantillon une fois la tige enlevée. Pour ce faire, on considère que la masse de la couche mince de l'échantillon est négligeable par rapport à la masse du substrat de manière à soustraire le signal du substrat normalisé par la masse de l'échantillon. Ce traitement est illustré à la figure 4.2. On peut voir à la figure 4.2(a) que le signal de la tige est très faible par rapport à celui de l'échantillon et que l'aimantation de l'échantillon varie très peu à haut champ. Le signal du substrat est également très faible par rapport à celui de l'échantillon, comme le montre la figure 4.2(b). Toutefois, on voit à la figure 4.2(c) que lorsque l'on soustrait le signal de la tige et du substrat, l'aimantation de l'échantillon augmente légèrement à haut champ. Un tel comportement signifie normalement que l'échantillon n'est pas complètement saturé. Toutefois, il est important de rappeler que l'échantillon est composé de deux phases, la première ayant une température de transition vers 270 K et la seconde près de 150 K. Le signal magnétique de l'échantillon à 210 K est donc composé d'une partie ferromagnétique et d'une partie paramagnétique. La partie paramagnétique produit un signal magnétique linéaire s'ajoutant au comportement hystérotique attendu d'un matériau ferromagnétique. De plus, puisque la mesure a été effectuée loin de la température de transition de la phase désordonnée, la composante paramagnétique est très faible par rapport à la composante ferromagnétique. Finalement, il est important de mentionner que le signal magnétique n'a pas été normalisé par la masse de l'échantillon car il est composé des deux phases et qu'il faudrait séparer leur signal magnétique respectif afin d'être rigoureux, ce qui n'est pas trivial.

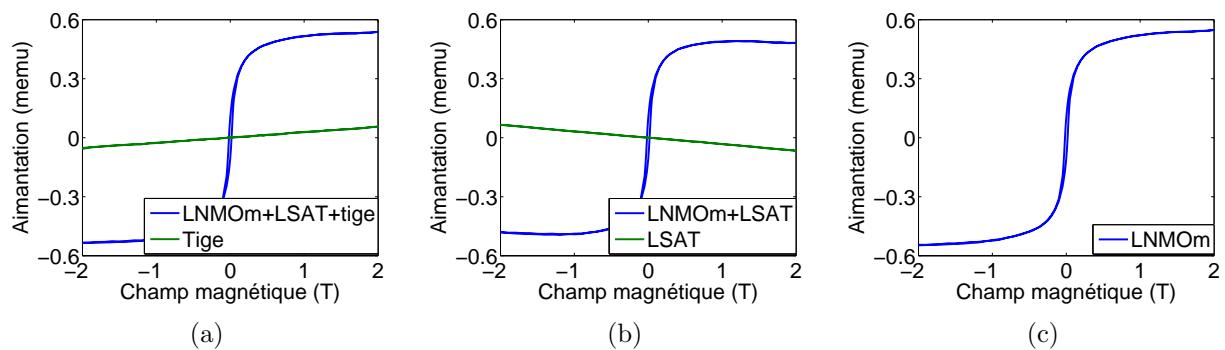


Figure 4.2 Étapes du traitement des données d'une courbe d'hystérosis à 210 K d'une couche mince de LNMOm sur du LSAT(011) avec le VSM.

#### 4.1.4 Détermination de la température de Curie

Tel que mentionné précédemment, la température de Curie d'un matériau correspond à la température à laquelle la longueur de corrélation passe d'infinie à une valeur finie. Pour les matériaux magnétiques, elle correspond à la température au delà de laquelle l'aimantation spontanée disparaît. Il est très difficile de mesurer cette température avec précision. En effet, la définition théorique de la température de Curie est problématique pour des échantillons de taille finie. De plus, la température de Curie d'un échantillon peut être influencée par de nombreux facteurs (effet de taille, contraintes internes, etc.).

Pour les doubles pérovsites, comme l'objectif est de les utiliser pour des applications, la détermination des températures de transition est très importante. De plus, les températures mentionnées dans la littérature varient considérablement (entre 270 et 300 K pour les LNMO)(Iliev *et al.*, 2009; Guo *et al.*, 2006). Souvent, seule une courbe de l'aimantation en température est présentée, sans expliciter comment la température de transition est déduite de ce graphique. La température de transition est même parfois donnée tout simplement, sans aucune forme de justification. Or puisque les températures de transition des doubles pérovsites dépendent de plusieurs facteurs, il est important de tenter de déterminer celles-ci avec précision.

Dans ce travail, la méthode de Arrott (Arrott, 1957) a été tentée. Les résultats obtenus ne permettant pas de tirer des conclusions claires, nous avons choisi d'utiliser la méthode du point d'inflexion afin de déterminer la température de Curie des échantillons. Comme nous avions les courbes de  $M(H)$  isothermes, l'analyse de l'effet magnétocalorique a également été effectuée.

#### Méthode du point d'inflexion

La méthode du point d'inflexion est la méthode la plus couramment utilisée. En effet, sa rapidité et sa simplicité la rendent très avantageuse lorsque la détermination de la température de Curie n'est pas l'objectif premier d'une étude. Cette méthode consiste à mesurer l'aimantation d'un matériau en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué suffisant pour éliminer la structure en domaine de l'échantillon. Cette méthode ne demande donc seulement qu'une courbe de  $M$  en fonction de  $T$ , ce qui la rend beaucoup plus rapide que les autres méthodes. Une fois cette courbe obtenue, la température de Curie est approximée par son point d'inflexion. Un point d'inflexion est un point d'une courbe où la dérivée première atteint un extréma alors que la dérivée seconde s'annule. Une justification théorique de la validité de cette méthode est disponible dans la référence (Schmidt, 2011) sous l'hypothèse du modèle de champ moyen, ce qui n'est pas nécessairement vérifié dans les

doubles pérovskites.

Pour déterminer la température de Curie, une dérivée numérique de la courbe  $M$  vs  $T$  doit être obtenue. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour cette fin. La première est de tout simplement approximer la dérivée en chaque point par

$$\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_{T_i} = \frac{M_{i+1} - M_{i-1}}{T_{i+1} - T_{i-1}} \quad (4.1)$$

et ensuite effectuer un lissage de cette courbe autour du maximum pour obtenir une valeur la plus précise possible. La seconde est de lisser la courbe de  $M$  vs  $T$  directement et de dériver le lissage obtenu. Les lissages consistent en des polynômes de degré 2 ou 3 selon le cas ou d'une courbe de type PCHIP (*Piecewise Cubic Hermit Interpolating Polynomial*).

Toutes ces approximations numériques ont leurs avantages et leurs inconvénients. En effet, le lissage par PCHIP a pour avantage de pouvoir considérer tous les points mesurés, mais sa dérivée présente des oscillations qui n'ont pas de sens physique. Le lissage de  $M$  vs  $T$  par polynôme de degré 3 doit être fait seulement autour du point d'inflexion directement et la quantité de points choisis a un impact sur la température de Curie obtenue, mais les oscillations de la courbe PCHIP ne sont pas présentes. Une dérivée numérique de  $M$  vs  $T$  à l'aide de l'équation 4.1 a pour avantages d'effectuer le lissage directement sur la dérivée et de ne pas présenter les oscillations de la courbe PCHIP, mais une telle dérivée numérique est relativement imprécise étant donné que le pas en température est relativement grand.

La procédure expérimentale de cette méthode est donc :

1. Appliquer la température la plus basse de la mesure à l'échantillon ;
2. Saturer l'échantillon en appliquant un champ magnétique de 2T ;
3. Mesurer l'aimantation en fonction de la température pour le champ magnétique choisi ;
4. Déterminer la dérivée de cette courbe par la méthode numérique choisie ;
5. La température de Curie est donnée par le minimum de cette dérivée.

Tel que mentionné précédemment, cette méthode est la plus utilisée dans la littérature pour sa facilité et sa rapidité. Toutefois, elle présente également plusieurs inconvénients. En effet, le choix du champ magnétique appliqué à l'échantillon peut affecter la température de Curie mesurée. Il est donc important de considérer une incertitude sur  $T_C$  tenant compte de cet effet.

## Méthode de l'effet magnétocalorique

La seconde méthode de détermination de la température de Curie utilisée dans ce travail est la méthode de l'effet magnétocalorique. Cette méthode ne sert pas directement à

mesurer la température de Curie, mais plutôt la variation de l'entropie  $\Delta S_M$  lors de l'application d'un champ magnétique. Cette variation d'entropie est maximale (en valeur absolue) près des transitions de phase et permet donc de déterminer indirectement la température de Curie.

Ce phénomène peut être développé à partir de la relation de Maxwell (Liu *et al.*, 2009)

$$\left( \frac{\partial S_M}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H, \quad (4.2)$$

qui peut être réécrite comme

$$\Delta S_M(T) = \int_0^{H_0} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (4.3)$$

L'évaluation de cette intégrale nécessiterait une infinité de points expérimentaux, ce qui n'est évidemment pas réaliste. Pour pallier à cette difficulté, l'intégrale doit être discrétisée de la façon suivante

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H_0) - M_{i-1}(T_{i-1}, H_0)}{T_{i+1} - T_{i-1}} \Delta H_0. \quad (4.4)$$

Expérimentalement, il faut donc obtenir une surface  $(M, H_0, T)$  avec un nombre de points suffisant pour minimiser l'erreur de l'intégrale. Il est d'ailleurs suggéré dans Liu *et al.* (2009) de faire une interpolation bic cubique des points de cette surface de manière à déterminer plus précisément la variation d'entropie maximale.

Tel que mentionné précédemment, cette méthode ne détermine pas directement la température de Curie. L'équation 4.3 montre toutefois que la variation d'entropie est calculée à partir de  $(\partial M / \partial T)_{H_0}$  et est donc similaire à la méthode du point d'inflexion. Comme on intègre pour différentes valeurs de champs magnétiques appliqués, la méthode de l'effet magnétocalorique consiste à trouver la position du point d'inflexion moyen pour plusieurs champs appliqués. Il est important de mentionner que le champ magnétique maximal considéré pour l'effet magnétocalorique ne doit pas dépasser le champ magnétique maximal qui pourrait être utilisé dans la méthode du point d'inflexion. Un champ magnétique trop élevé aurait pour effet de surestimer la valeur de la température de Curie, tel que mentionné dans (Schmidt, 2011). Les conditions expérimentales choisies seront décrites plus loin.

La procédure expérimentale de cette méthode est donc :

1. Appliquer la température désirée ;
2. Saturer l'échantillon puis mesurer son aimantation en fonction du champ magnétique ;

3. Recommencer pour une différente température ;
4. Calculer  $\Delta S_M$  pour toutes les températures ;
5. La température de Curie est donnée par le  $\Delta S_M$  minimal.

Contrairement à la méthode du point d'infexion, qui est la plus utilisée dans la littérature, cette méthode est très rarement employée pour déterminer la température de Curie. Comme cette méthode demande beaucoup de travail et n'apporte pas d'information supplémentaire sur la température de Curie, il n'est pas surprenant qu'elle soit peu utilisée. Une analyse plus poussée de  $\Delta S_M$  peut toutefois apporter de l'information nouvelle sur le caractère abrupt des transitions. Cette analyse ne sera toutefois pas effectuée dans ce travail.

#### 4.1.5 Mesure de caractérisation thermomagnétique

L'étude des effets thermomagnétiques, tels le superparamagnétisme, requiert trois mesures d'aimantation en fonction de la température prise dans des conditions distinctes. Il est très important de bien comprendre l'histoire magnétique de l'échantillon afin de comprendre ces mesures. En effet, ces mesures, soit une mesure de l'aimantation rémanente, une nommée *field cooled* et une nommée *zero field cooled* ont toutes lieu à champ nul ou très faibles, mais donnent des résultats très différents. La procédure et l'information contenue dans chacune de ces mesures, du point de vue du superparamagnétisme, seront maintenant décrites. L'analyse des autres processus thermiquement activés est légèrement différente ; l'analyse du superparamagnétisme a été choisie afin de donner une idée générale de l'information contenue dans ce type de mesures.

La première mesure consiste en une courbe classique d'aimantation rémanente en fonction de la température (cette mesure sera représentée par des carrés noirs). Pour effectuer celle-ci, un champ magnétique de 2 T est appliqué à l'échantillon pendant son refroidissement. Lorsque l'échantillon atteint la température minimale désirée, le champ est retiré et l'aimantation est évaluée en fonction de la température pendant le réchauffement de l'échantillon. Dans de telles conditions, la contribution des nanoagrégats superparamagnétiques devrait être nulle, car aucun champ magnétique n'est appliqué. Ainsi, l'aimantation d'un agrégat superparamagnétique changera plusieurs fois d'orientation au cours de l'évaluation de chaque valeur de moment magnétique et présentera donc un signal moyen nul. Il en va de même d'un échantillon se désaimantant en adoptant une structure en domaines.

La deuxième mesure, communément appelée *field cooled*, consiste à refroidir l'échantillon avec un faible champ magnétique appliqué (cette mesure sera représentée par des cercles rouges). La première étape consiste à augmenter la température de l'échantillon au dessus de sa température de Curie. Pour les échantillons étudiés dans ce travail, une température de

300 K a été choisie. Cela permet de s'assurer que les moments magnétiques dans l'échantillon sont initialement alignés aléatoirement. Ensuite, un champ magnétique faible est appliqué à l'échantillon (20 Oe est suffisant pour les LNMOm) et l'échantillon est refroidi jusqu'à 240 K. Ce champ magnétique est maintenu et l'aimantation est évaluée pendant le réchauffement de l'échantillon. Ainsi, l'aimantation d'un grand nombre d'agrégats superparamagnétique, déterminé de manière statistique à partir de la thermodynamique, est alignée pendant le refroidissement et leur contribution n'est plus nulle. Puisque le champ magnétique appliqué est très faible, la contribution d'une phase ferromagnétique induite par le champ magnétique devrait être faible. Si tout le matériel magnétique présente une température de transition, alors cette courbe devrait s'approcher de la courbe d'aimantation rémanente à basse et à haute température, mais différer près de la température de blockage. La différence à basse température provenant à la fois de l'aimantation induite dans la phase ferromagnétique et de la fraction statistique d'agrégats superparamagnétiques ne s'alliant pas avec le champ.

La dernière mesure, aussi appelée *zero field cooled*, est similaire à la précédente, mais aucun champ magnétique n'est appliqué lors du refroidissement (cette mesure sera représentée par des triangles bleus). La température de l'échantillon est d'abord augmentée au dessus de la température de Curie, puis abaissée à 240 K sans application de champ magnétique. Le champ magnétique est ensuite augmenté à 20 Oe et l'aimantation de l'échantillon est mesurée pendant son réchauffement. Puisqu'il n'y a pas de champ magnétique appliqué pendant le refroidissement de l'échantillon, l'aimantation initiale devrait être nulle, à moins qu'un champ magnétique résiduel non compensé ne soit présent. Le champ magnétique de 20 Oe est suffisant pour aligner une partie de l'aimantation des agrégats superparamagnétiques, mais pas pour induire une grande aimantation dans la phase ferromagnétique. Pendant l'augmentation de la température, le champ coercitif des agrégats diminuera (phénomène pouvant être associé à la fois à du superparamagnétisme ou à des déplacements de parois de domaines), ce qui entraînera une augmentation graduelle de l'aimantation de l'échantillon. Lorsque la température de Curie sera atteinte, les agrégats deviendront graduellement paramagnétiques et l'aimantation diminuera. Un maximum d'aimantation devrait donc être observable près de la température de Curie.

## 4.2 Spectroscopie de résonance ferromagnétique

La spectroscopie de résonance ferromagnétique est une technique expérimentale permettant d'analyser les propriétés magnétiques dynamiques d'un échantillon. Celle-ci permet de caractériser l'anisotropie magnétique d'un matériau, ses mécanismes de pertes, etc. Une mesure de résonance ferromagnétique consiste à mesurer l'absorption d'un champ magnétique

alternatif ( $H_{ac}$ ) appliqué perpendiculairement à un champ magnétique statique ( $H_0$ ).  $H_{ac}$  est absorbé lors de la stimulation de la précession de l'aimantation autour de  $H_0$ . Les informations recherchées peuvent être obtenues soit en variant la fréquence de  $H_{ac}$  ou en variant l'intensité de  $H_0$ . Dans les deux cas, la condition de résonance sera atteinte lorsque l'absorption sera maximale. Les mesures présentées dans ce travail ont été effectuées en cavité, c'est-à-dire que la fréquence de  $H_{ac}$  est maintenue constante, alors que l'intensité de  $H_0$  est balayée.

#### 4.2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est présenté à la figure 4.3. Il a été mis en place principalement par Christian Lacroix et est d'ailleurs décrit en détail dans sa thèse de doctorat (Lacroix, 2010). Les principales composantes de l'appareil sont :

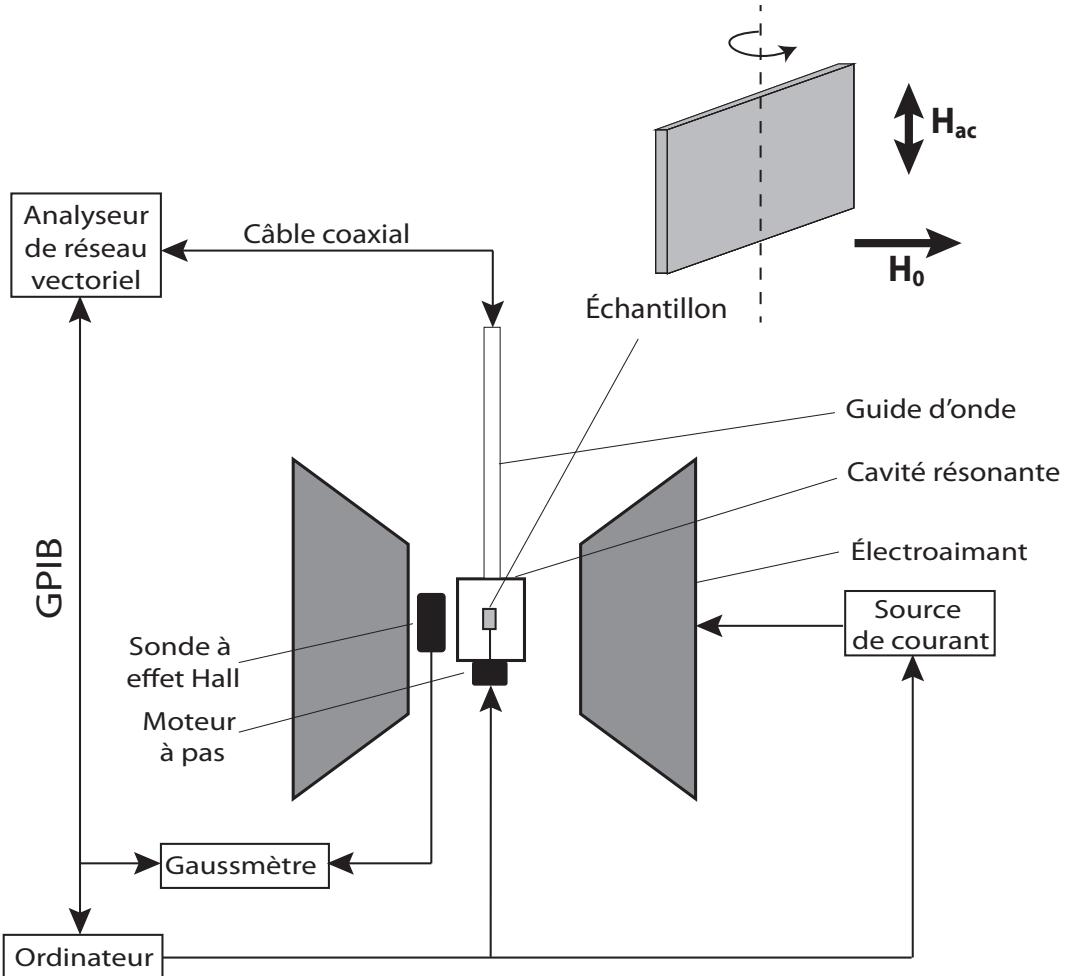


Figure 4.3 Schéma du spectromètre de résonance ferromagnétique.

#### Analyseur de réseau vectoriel

L'analyseur de réseau vectoriel (VNA) est le 2-Port PNA-L 5230A 10 MHz - 40 GHz de la compagnie Agilent. Sa fonction est de produire et détecter le signal électromagnétique envoyé sur l'échantillon ( $H_{ac}$ ).

### Cavités résonantes

Les cavités utilisées sont de forme cylindrique de manière à permettre le mode TE011. Ainsi, en leur centre, le champ magnétique alternatif est maximal alors que le champ électrique est nul. Cinq cavités sont disponibles, soient à 9, 17, 24, 31 et 38 GHz permettant ainsi une caractérisation à plusieurs fréquences. Elles sont décrites plus en détail dans la référence (Lacroix, 2010).

### Électroaimant

L'électroaimant est constitué d'une bobine en configuration Helmoltz et peut être contrôlé soit manuellement à l'aide d'un boîtier de contrôle ou à l'aide d'un programme LABVIEW. Un champ magnétique allant de 0 à 2 T peut être généré en variant la tension appliquée sur la bobine entre 0 et 10 V.

### Moteur pas-à-pas

Le moteur pas-à-pas permet l'automatisation des mesures angulaires. Sa fonction est de faire tourner l'échantillon avec précision à l'aide d'un système de poulie, permettant de l'éloigner du gap de l'électroaimant.

### Contrôle informatique

Toutes les composantes du montage FMR sont connectées à un ordinateur par GPIB et peuvent donc être directement contrôlées à l'aide de programmes LabVIEW. Cette automatisation permet d'effectuer des mesures sur plusieurs journées sans contrôle extérieur.

#### 4.2.2 Procédure expérimentale

L'analyseur de réseau vectoriel envoie une onde électromagnétique vers la cavité et mesure la fraction réfléchie de cette onde. Le coefficient de réflexion de l'onde, noté  $R(f)$  permet de calculer la puissance réfléchie, qui est donnée par  $20 \log |R|$ . Pendant une mesure, la variation de la puissance réfléchie sera mesurée en fonction du champ magnétique appliqué. Seule la puissance absorbée par l'échantillon étant modifiée par ce champ, la variation de la puissance réfléchie est directement proportionnelle à la puissance absorbée par l'échantillon.

Autour de la fréquence de résonance de la cavité,  $R(f)$  peut être modélisé par un polynôme

de degré 2. Cette modélisation permet d'obtenir de manière précise la fréquence de résonance de la cavité  $f_0$  et le coefficient de réflexion minimal  $R_{\min}$ . Lors d'une mesure FMR, la position de l'échantillon est variée sur  $360^\circ$  à l'aide du moteur. Pour chacune des positions, le champ magnétique  $H_0$  est balayé autour du champ de résonance de l'échantillon par l'électroaimant, en partant du champ magnétique le plus élevé. Pour chaque valeur de champ magnétique et de position, 50 fréquences d'ondes électromagnétiques sont envoyées dans la cavité par l'analyseur de réseau vectoriel et  $R_{\min}$  est déterminé par cette modélisation.

Il est possible de démontrer (Lacroix, 2010) que  $\Delta R_{\min}(H_0) \propto \eta \chi''(H_0)$  où  $\eta$  est le facteur de remplissage de la cavité et  $\chi''(H_0)$  est la partie imaginaire de la susceptibilité. Pour qu'il soit possible de déduire rigoureusement le champ de résonance d'un échantillon de cette façon, l'échantillon doit être suffisamment petit pour que  $H_{\text{ac}}$  soit uniforme dans tout son volume et qu'il modifie peu le mode de la cavité.

#### 4.2.3 Confirmation des résultats

Comme le système utilisé est un système maison, la validité des mesures pourrait être mise en doute. Toutefois, les résultats ont été confirmés par des mesures effectuées sur un système EPR classique à Trinity College Dublin. La caractérisation n'a pas été refaite du début, mais le comportement général, soit deux familles de pics ont été observés aux champs magnétiques attendus. De plus, des mesures ont été prises sur les substrats de LAO et de LSAT. Les résultats, présentés à l'annexe B, montrent que le LSAT présente un signal plus faible que la sensibilité de l'appareil, alors que le LAO présente un signal EPR clair, mais de très faible intensité. Les pics du LAO sont toutefois beaucoup trop étroits et beaucoup trop peu intenses pour être responsables de l'anisotropie observée dans le LNMOm/LAO(001). Donc, les mesures effectuées sur les LNMOm sont valides et le signal FMR ne provient pas des substrats.

### 4.3 Comparaison des techniques

La magnétométrie statique et la spectroscopie de résonance ferromagnétique sont des techniques très complémentaires. En effet, la magnétométrie présente une grande flexibilité qui ne peut être obtenue par spectroscopie FMR. Par exemple, la magnétométrie permet de mesurer l'aimantation pour tout champ magnétique appliqué, peu importe l'angle et la température, à condition évidemment de respecter les limites de l'appareil. En ce qui concerne la spectroscopie FMR, la résonance observée a lieu dans des conditions précises (un champ de résonance fixe à une fréquence donnée). Donc, en pratique on balaye le champ magnétique sur une plage afin de déterminer la position du champ de résonance. De plus, le contrôle de

la température sur notre montage de spectroscopie FMR est très complexe et limité.

Il est important de souligner également que ces techniques ne diffèrent pas uniquement par leur flexibilité, mais également par ce qu'elles permettent de mesurer. En effet, la magnétométrie mesure les propriétés macroscopiques de l'échantillon, alors que la spectroscopie FMR mesure ses propriétés microscopiques. Une comparaison d'une mesure angulaire des deux méthodes est présentée à la figure 4.4. On peut voir sur cette figure qu'une mesure de spectroscopie FMR angulaire contient beaucoup plus d'informations qu'une mesure de magnétométrie angulaire. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans une mesure de magnétométrie, l'aimantation totale de l'échantillon est mesurée. En d'autres mots, la propriété est intégrée sur l'échantillon. En comparaison, pour la spectroscopie FMR, tant que les pics de résonance peuvent être déconvolus, les informations microscopiques sont conservées. De manière générale, une mesure de spectroscopie FMR permettra de faire ressortir le comportement de plusieurs familles de domaines présentant des anisotropies qui leur sont propres.

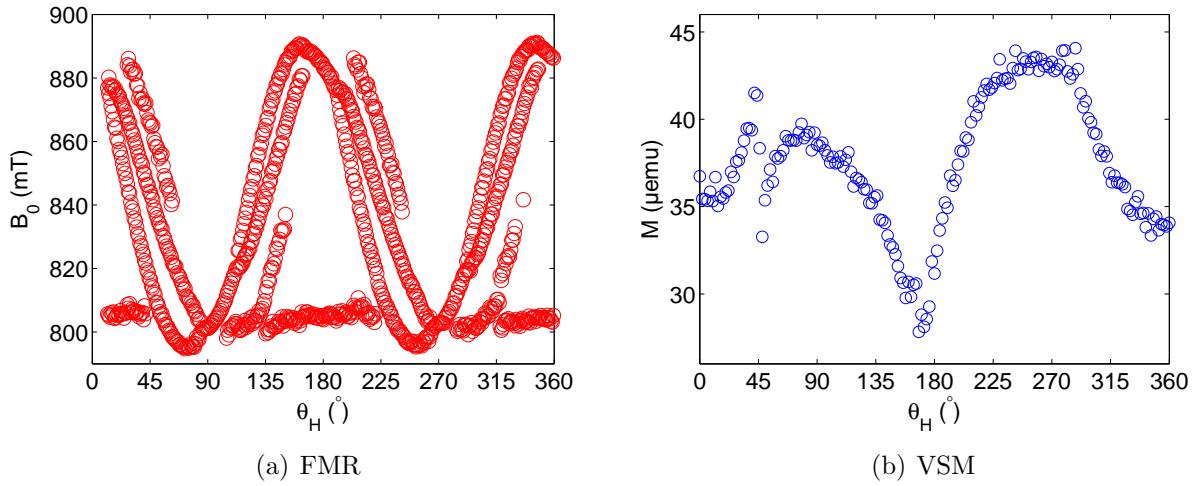


Figure 4.4 (a) Dépendance angulaire du champ de résonance en HOOP0d à 24 GHz d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(001) à la température de la pièce. (b) Aimantation en fonction de l'angle du même échantillon pour un champ appliqué de 700 mT à température de la pièce.

## CHAPITRE 5

### MAGNÉTOMÉTRIE

Dans ce chapitre, les mesures effectuées par magnétométrie statique seront présentées et analysées. Les résultats présentés ici proviennent à la fois d'un magnétomètre à échantillon vibrant et d'un magnétomètre SQUID. La structure des échantillons (phase ordonnée, désordonnée ou mixte) sera tout d'abord déterminée, en partant de l'hypothèse qu'un point d'inflexion dans une courbe  $M(T)$  représente une transition de phase. Ensuite, les températures de transitions seront examinées avec plus de précision à l'aide des méthodes décrites à la section 4.1.4. Finalement, la présence ou l'absence de processus thermiquement activés sera déduite par des mesures classiques d'aimantation avec *field cool* et *zero field cool* qui seront décrites plus loin.

#### 5.1 Détermination de la structure des échantillons

Avant de se lancer dans une analyse poussée des propriétés des différents échantillons, il est essentiel de s'assurer que les échantillons correspondent à ce que l'on désirait fabriquer, soit des échantillons de LNMOm. Pour ce faire, il suffit d'observer deux transitions de phase sur les courbes d'aimantation en fonction de la température de chaque échantillon. Ces mesures, présentées à la figure 5.1, ont été prises à l'aide d'un magnétomètre SQUID pour permettre d'atteindre des températures suffisamment basses pour observer la transition de la phase désordonnée. Cette figure montre que, bien que les échantillons aient des similitudes, on peut remarquer des différences entre ceux-ci. En effet, ils ont tous une transition de phase vers 270 K, correspondant à la phase ordonnée, et une autre entre 50 et 100 K, correspondant à la phase désordonnée. Toutefois, la proportion de chaque phase semble varier d'un échantillon à l'autre. Une autre particularité notable de ces mesures est que, sur la figure 5.1(a), l'échantillon semble présenter une autre transition vers 10 K. Cette transition, qui n'est pas présente sur les autres échantillons, ne correspond pas au comportement attendu des échantillons. Celle-ci est toutefois de faible amplitude et sa contribution ne sera donc pas dominante dans le matériau, surtout lors des mesures de spectroscopie FMR, qui sont faites à température de la pièce.

En résumé, tous les échantillons fabriqués présentent des transitions correspondant aux phases ordonnées et désordonnées du LNMO, ce qui confirme que les échantillons sont bien des LNMOm. La phase supplémentaire visible uniquement sur l'échantillon de LNMOm sur

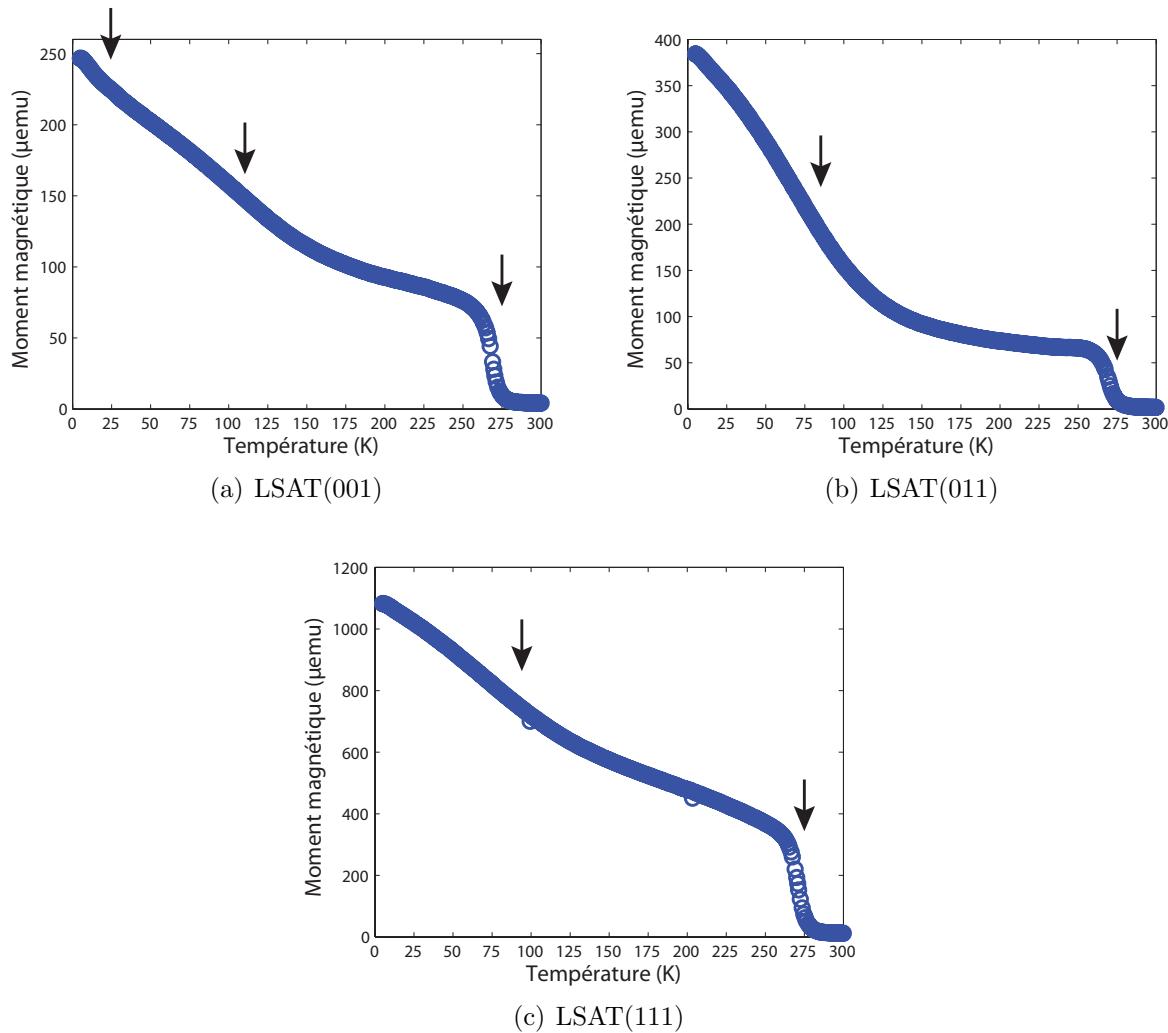


Figure 5.1 Dépendance en température du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur (a) LSAT(001), (b) LSAT(011) et (c) LSAT(111) pour un champ appliqué de 100 Oe après saturation mesuré à l'aide d'un magnétomètre SQUID.

LSAT(001) peut avoir différentes origines, comme la présence d'impuretés ou d'une région de l'échantillon dont les contraintes sont différentes. Comme son amplitude est très faible et sa température de transition très basse, cette phase pourra être ignorée pour les mesures futures.

La figure 5.1 a permis de démontrer que tous les échantillons possèdent les deux phases et d'obtenir une approximation des températures de transition de ces phases. Pour déterminer différentes propriétés des échantillons, comme l'épaisseur de la couche et la fraction volumique de la phase ordonnée, deux courbes d'hystérésis sont nécessaires : une entre les deux transitions de phases (200 K) et une à très basse température (5 K). L'hystérésis à 200 K permettra de déterminer le moment magnétique à saturation de la phase ordonnée indépendamment de la phase désordonnée, alors que l'hystérésis à 5 K donnera le moment magnétique à saturation des deux phases. Le volume de la phase ordonnée est obtenu en divisant le moment magnétique à saturation de la phase ordonnée par son aimantation théorique ( $5 \mu_B/f.u.$ ). Ensuite, le volume de la phase désordonnée est calculé en divisant le moment magnétique à saturation de la phase désordonnée uniquement, soit la différence entre le moment magnétique à 5 K et celui à 200 K, et en le divisant par l'aimantation théorique de la phase désordonnée ( $3.7 \mu_B/f.u.$ ). Finalement, l'épaisseur de la couche est déterminée en divisant le volume des deux phases par la surface de l'échantillon.

Les courbes d'hystérésis des différents échantillons sont présentées à la figure 5.2. Avant d'analyser les résultats qui peuvent en être tirés, il est important d'expliquer comment les mesures ont été traitées. Normalement, lors de la prise d'une courbe d'hystérésis, le signal diamagnétique du substrat et du porte-échantillon sont soustraits au signal de la couche mince d'après la technique décrite précédemment. Dans le cas de ces mesures, elles ont été effectuées à partir d'un magnétomètre SQUID. Avec un tel appareil le traitement standard des mesures est relativement plus complexe. De plus, le signal paramagnétique de la phase désordonnée doit être retiré au signal de la phase ordonnée. Le signal ne peut donc pas être traité de la manière habituelle. Pour palier à cette difficulté nous avons considéré que le moment magnétique à haut champ est saturé et qu'il ne varie donc plus. Il s'agit ici d'une approximation qui n'est pas tout à fait exacte, mais qui s'approche de la réalité. L'erreur sur ce traitement est très difficile à prédire étant donné que l'aimantation à saturation des phases se base sur des études expérimentales préliminaires. Il n'est donc pas assuré que ces valeurs soient exactes, mais l'erreur ne peut pas être estimé facilement. Le traitement consiste donc à soustraire la contribution linéaire (diamagnétique) du signal entre 3 et 4 T de chaque mesure au signal total. Une fois les différentes mesures traitées, nous obtenons les résultats présentés au tableau 5.1. Notons que le volume de chaque phase n'a pas été présenté car il dépend directement de la surface de l'échantillon. Une comparaison des volumes des échantillons

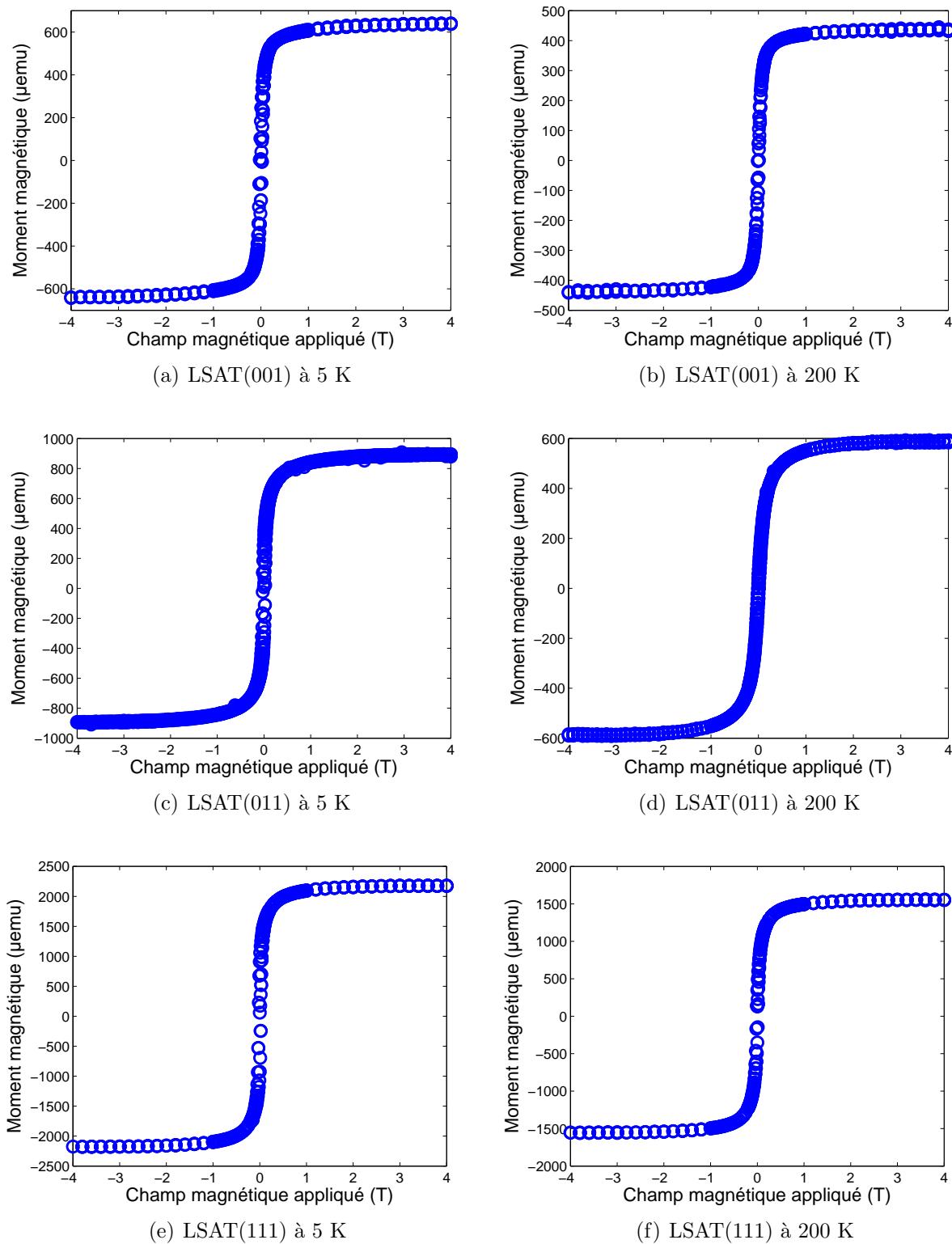


Figure 5.2 Courbes d'hystérésis des échantillons de LNMOm sur différents substrats mesurées à l'aide d'un magnétomètre SQUID à 5 K et 200 K.

n'apporterait donc aucune information nouvelle. Nous remarquons sur ce tableau que toutes les valeurs de fraction volumique de la phase ordonnée avoisinent 60% et que l'épaisseur de tous les échantillons se situe entre 400 et 450 nm. Donc, bien que les courbes de la figure 5.1 soient relativement différentes les unes des autres, les fractions volumiques et les épaisseurs des couches des deux phases des échantillons sont très similaires. Ces résultats suggèrent que les différences de comportement magnétique peuvent être liés à l'orientation cristalline du substrat.

Tableau 5.1 Fraction volumique de la phase ordonnée et épaisseur des différents échantillons.

Substrat	$F$ (%)	$e$ (nm)
LSAT(001)	61,6	406
LSAT(011)	58,8	445
LSAT(111)	64,8	433

Il est important de souligner que les résultats présentés ici considèrent que l'aimantation de la phase ordonnée est la même à 0 et à 200 K. Cette approximation ne devrait pas trop s'éloigner de la réalité, mais n'est pas exacte. En effet, pour que l'aimantation de l'échantillon à 200 K atteigne celle attendue à 0 K un champ magnétique énorme aurait dû être appliqué. Comme la mesure devait être prise entre les deux transitions de phase afin que la phase désordonnée soit en régime paramagnétique, il était nécessaire de prendre une température relativement élevée. Toutefois, cela implique que l'aimantation est sur-estimée, donc le volume de la phase ordonnée est sous-estimé. Du même coup, la fraction volumique de la phase ordonnée et l'épaisseur de la couche sont sous-estimées.

## 5.2 Détermination de la température de Curie

Dans cette section, les températures de transition des différents échantillons seront caractérisées par les méthodes de point d'inflexion et de l'effet magnétocalorique. La température de transition de la phase ordonnée sera étudiée avec plus de précision étant donné sa plus grande importance pour les applications envisagées pour les LNMOm. Soulignons encore une fois que les deux méthodes utilisées pour déterminer la température de Curie s'appuient sur une même base théorique et il est donc attendu qu'elles donnent des résultats très similaires. Notons également que, pour tous les échantillons, la température de Curie de la phase ordonnée obtenue par la méthode du point d'inflexion à l'aide d'un magnétomètre SQUID est incluse dans le domaine d'incertitude de celle obtenue par VSM.

### 5.2.1 LNMOM sur LSAT(001)

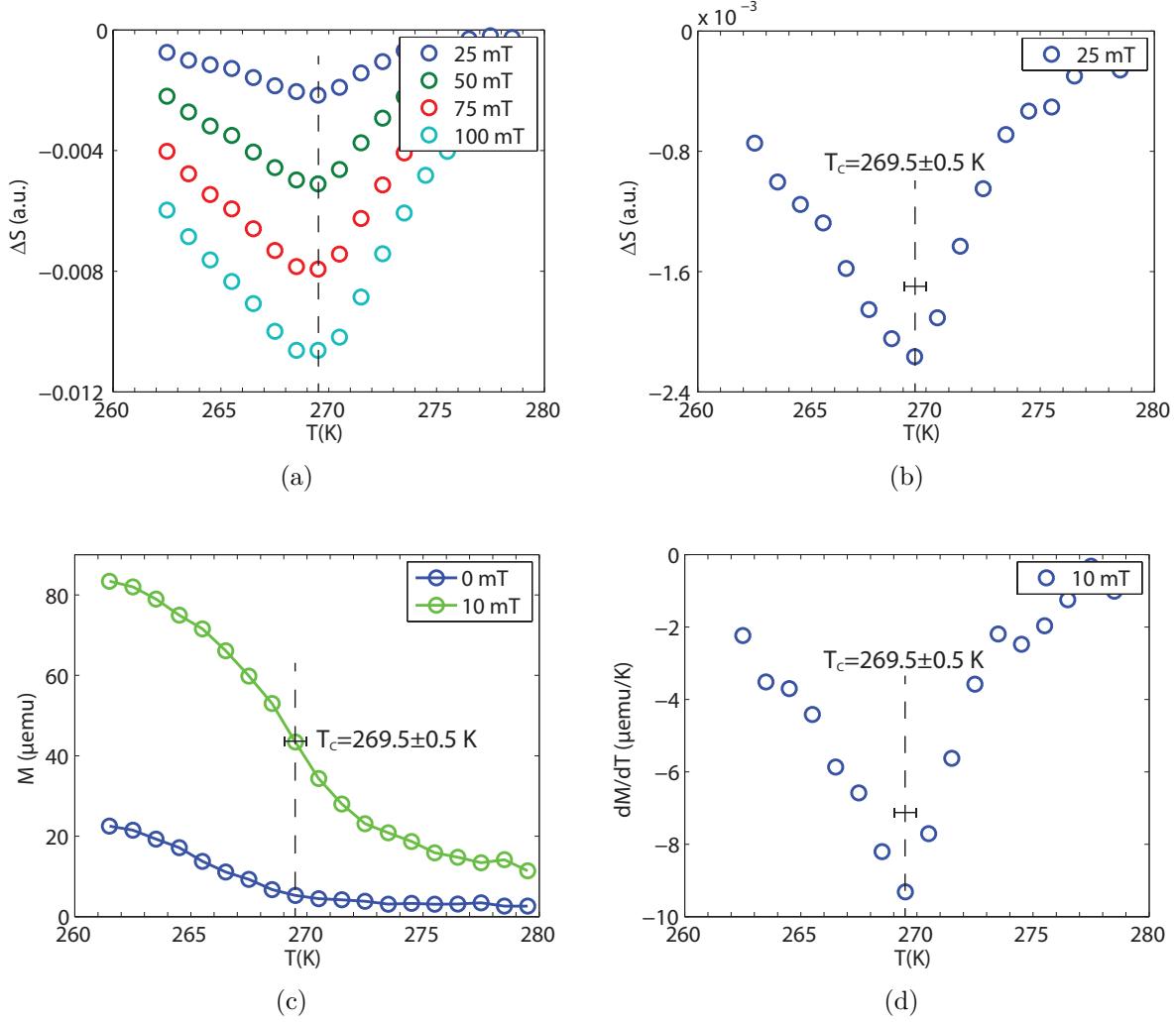


Figure 5.3 Détermination de la température de Curie de l'échantillon de LNMOM sur LSAT(001) à partir de différentes méthodes : a) effet magnétocalorique pour différents  $B_0$  maximums, b) effet magnétocalorique pour  $B_0\text{max} = 25$  mT, c)  $M$  vs  $T$  pour différents  $B_0$  et d) point d'inflexion pour  $B_0 = 10$  mT.

Le premier échantillon traité est le LNMOM sur LSAT(001). Les différents résultats sont présentés à la figure 5.3. Cette figure contient une grande quantité d'informations qui requièrent des explications sur leur analyse. Les figures 5.3(a),(b) présentent l'effet magnétocalorique tel qu'expliqué à la section 4.1.4. La température de Curie est déterminée par la figure 5.3(b), alors que la figure 5.3(a) est présentée pour montrer le comportement de l'effet magnétocalorique lorsque l'on intègre sur une plus grande plage de champs magnétiques. La figure 5.3(c) présente les mesures expérimentales de l'aimantation en fonction de la tempé-

rature pour différents champs magnétiques appliqués. L'échantillon est préalablement saturé dans les deux cas. Finalement, la figure 5.3(d) présente une dérivée numérique de la courbe  $M(T, 10 \text{ mT})$ . Cette figure a été utilisée afin de déterminer la température de Curie par la méthode du point d'inflexion. Aucun lissage n'a été ajouté à cette courbe, car l'incertitude sur la mesure de  $T_C$  rend inutile l'obtention du minimum avec une très grande précision. Notons que cette description est également valide pour les figures 5.5 et 5.7.

Étudions d'abord les résultats obtenus par la méthode de l'effet magnétocalorique. On voit sur la figure 5.3(b) que  $T_C$  obtenue par cette méthode est de  $269.5 \pm 0.5 \text{ K}$ . L'incertitude sur cette mesure est très faible car  $T_C$  est très près d'un point expérimental, rendant l'identification de cette valeur plus facile. Ce qui est surprenant avec l'effet magnétocalorique sur cet échantillon est que, comme le montre la figure 5.3(a), la température de transition semble diminuer lorsque l'on intègre sur une plus grande plage de champs magnétiques. Notons toutefois que cette diminution est très faible (environ 1 K). Normalement, lorsqu'on augmente le champ magnétique appliqué, le point d'inflexion se produit à une température plus élevée et la température de transition ainsi obtenue est plus élevée. Cet échantillon est d'ailleurs le seul à présenter un tel comportement.

En ce qui concerne la méthode du point d'inflexion, les résultats sont très similaires. En effet, la température de Curie obtenue est, encore une fois, de  $269.5 \pm 0.5 \text{ K}$ . Cette similitude découle du fait que les deux méthodes s'appuient sur les mêmes concepts. On peut également remarquer, sur la figure 5.3(c), que cette température est environ celle pour laquelle l'aimantation rémanente devient nulle, ce qui correspond au comportement attendu.

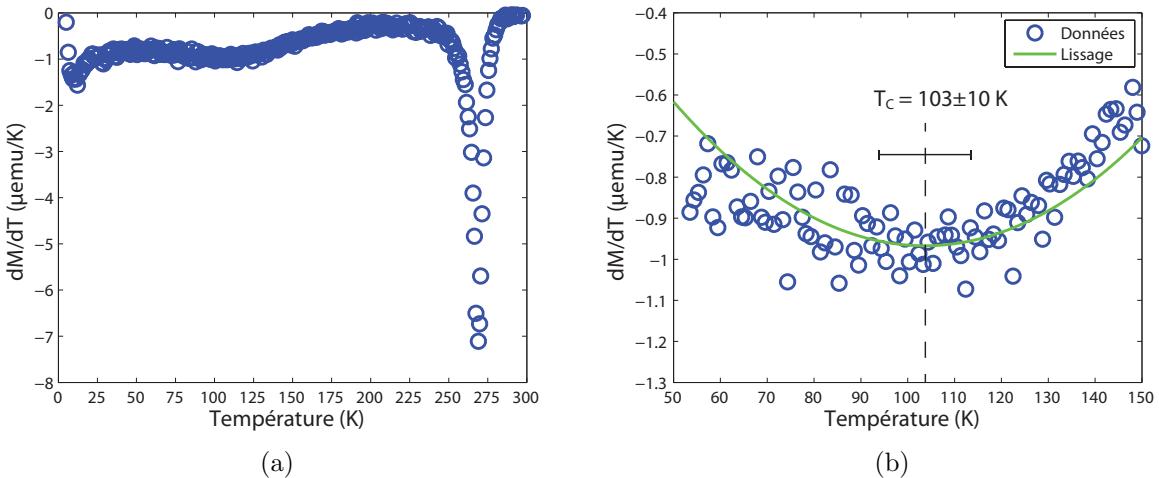


Figure 5.4 Dépendance en température de la dérivée du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(001) pour un champ appliqué de 100 Oe après saturation mesuré à l'aide d'un magnétomètre SQUID.

La température de la transition de la phase désordonnée est plus difficile à déterminer avec précision. En effet, puisque celle-ci se produit à beaucoup plus basse température, l'utilisation d'un magnétomètre SQUID est nécessaire. De plus, la transition est beaucoup moins abrupte que celle de la phase ordonnée. Comme la méthode de l'effet magnétocalorique a donné des résultats extrêmement similaires à ceux de la méthode du point d'infexion, mais qu'elle demande beaucoup plus de temps de mesure, seule la méthode du point d'infexion a été utilisée ici. Pour ce faire, une dérivée numérique a été effectuée sur les données présentées à la figure 5.1(a). Les résultats sont présentés à la figure 5.4. La figure 5.4(a) démontre la présence des trois transitions de phase tel qu'énoncé précédemment. En effet, on remarque des minima autour de 10, 100 et 270 K. Cette figure confirme également que les transitions à basse température sont beaucoup moins abruptes que la transition de la phase ordonnée. La transition de la phase désordonnée est analysée plus en détail à la figure 5.4(b). La mesure étant bruitée, un lissage polynomial de degré deux a été utilisé afin de déterminer la température de transition avec précision, soit  $103 \pm 10$  K. Notons que l'incertitude de cette mesure provient du bruit et du caractère graduel de la transition. La nature de la transition autour de 10 K est inconnue et ne correspond pas aux propriétés étudiées dans ce travail. Elle ne sera donc pas analysée en détail. Cette phase pourrait avoir plusieurs origines, tel un domaine de  $\text{LaMnO}_3$  ou  $\text{LaNiO}_3$  ajoutant une contribution antiferromagnétique à la couche mince.

### 5.2.2 LNMOM sur LSAT(011)

Les résultats obtenus pour le LNMOM sur LSAT(011) sont présentés à la figure 5.5. Sur les figures 5.5(b),(d) nous remarquons que la température de Curie obtenue par les deux méthodes est la même, soit  $269 \pm 1$  K. L'incertitude sur cette valeur est plus élevée que celle de l'échantillon sur LSAT(001), car la température de transition se situe entre deux points expérimentaux. La température est toutefois très semblable à celle de l'échantillon précédent. Il est important de mentionner que, sur la figure 5.5(a), la température de transition augmente légèrement (environ 1 K) avec le champ magnétique maximal considéré. Cette augmentation est comparable à l'incertitude, ce qui pourrait mettre en doute sa validité. Toutefois, la figure 5.5(a) montre que l'augmentation du champ magnétique maximal déplace graduellement la courbe, ce qui soutient la validité de cette très faible augmentation. Ce comportement correspond au comportement attendu, tel que discuté précédemment. La figure 5.5(c) démontre également que l'aimantation rémanente ne devient pas nulle à la température de transition, mais décroît sur environ 5 K au dessus de celle-ci. Un tel comportement pourrait s'expliquer par une distribution de température de transition. En effet, la phase ordonnée est présente sous forme d'agrégats dans la matrice désordonnée. Or la température de transition dépend

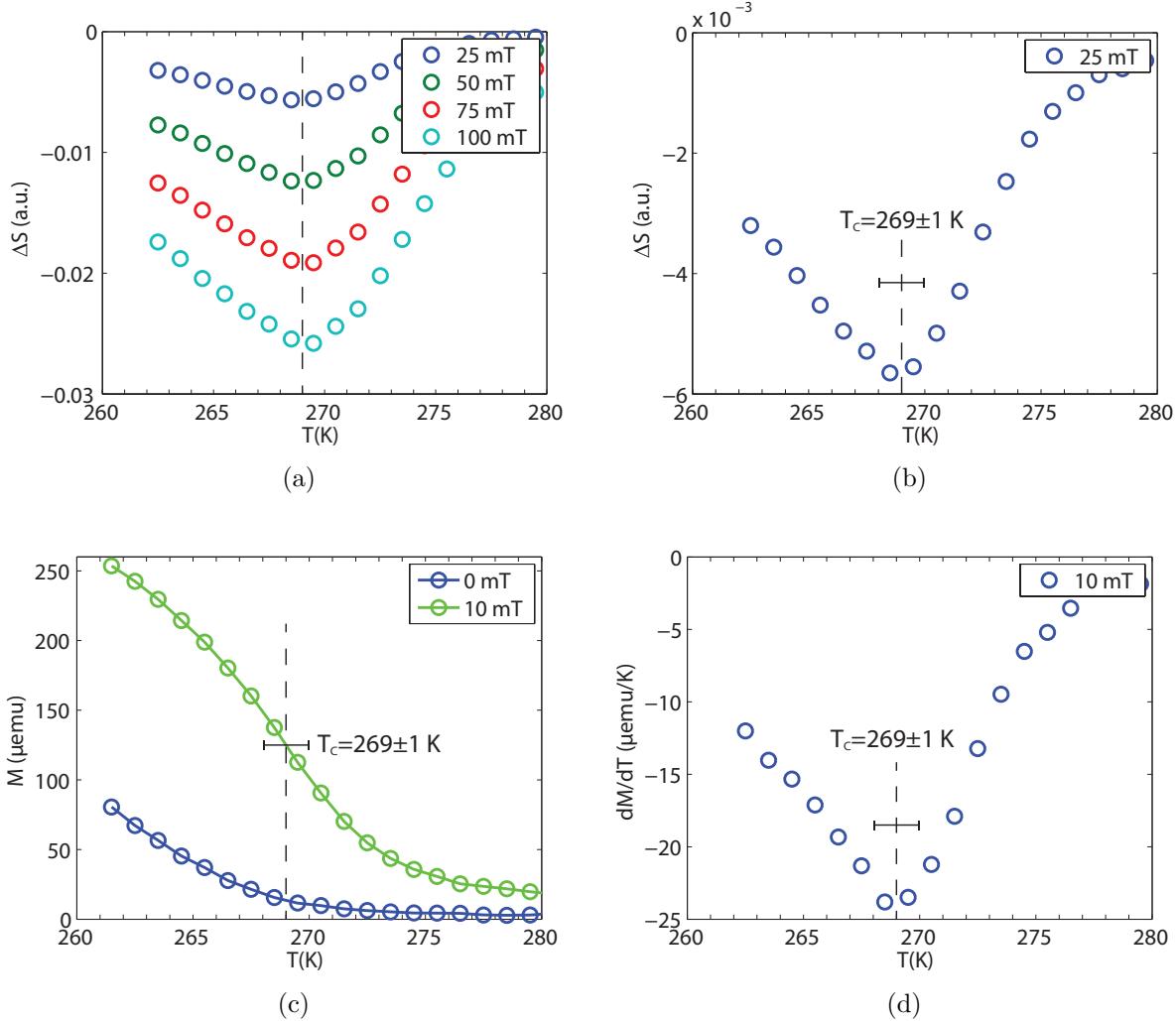


Figure 5.5 Détermination de la température de Curie de l'échantillon de LNMOM sur LSAT(011) à partir de différentes méthodes : a) effet magnétocalorique pour différents  $B_0$  maximums, b) effet magnétocalorique pour  $B_0\text{max} = 25$  mT, c)  $M$  vs  $T$  pour différents  $B_0$  et d) point d'inflexion pour  $B_0 = 10$  mT.

fortement des déformations du matériau, influençant le superéchange, qui peuvent différer d'un agrégat à l'autre. Il est donc possible que la transition se produise à différentes températures dépendamment des agrégats et que l'on observe le comportement moyen de la couche mince, soit une transition graduelle.

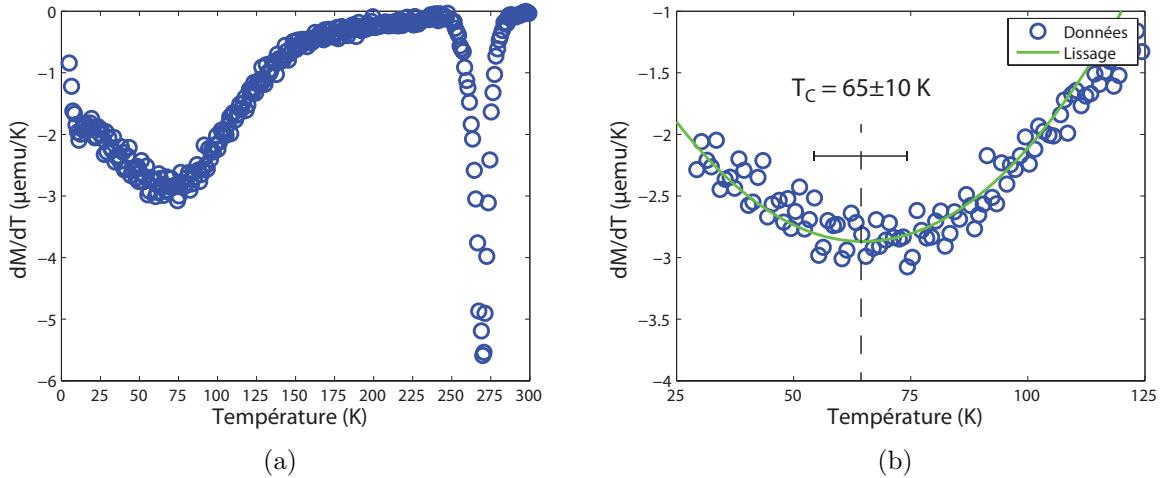


Figure 5.6 Dépendance en température de la dérivée du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(011) pour un champ appliqué de 100 Oe après saturation mesuré à l'aide d'un magnétomètre SQUID.

Les résultats nécessaires à la détermination de la température de transition de la phase désordonnée sont présentés à la figure 5.6. Il est possible d'observer sur cette figure que, bien que la transition de la phase désordonnée soit très graduelle, elle est plus importante par rapport à celle de la phase ordonnée que pour l'échantillon de LNMOm sur LSAT(001). Cette différence provient probablement du rapport entre la quantité de chaque phase d'un échantillon à l'autre plutôt que d'un phénomène physique quelconque. Un lissage présenté à la figure 5.6(b) permet de déterminer que la température de transition est de  $65 \pm 10$  K. La forte incertitude sur cette mesure provient encore une fois du bruit et du caractère graduel de la transition. Il est important de remarquer que la transition de phase à très basse température observée précédemment n'est pas présente ici. De plus, la température de transition de la phase désordonnée diffère considérablement de celle obtenue pour l'échantillon de LNMOm sur LSAT(001), mais est similaire à celle de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(111).

### 5.2.3 LNMOm sur LSAT(111)

Les résultats obtenus pour l'échantillon de LNMOm sur LSAT(111) sont présentés à la figure 5.7. Cette figure montre que la température de transition mesurée par les deux mé-

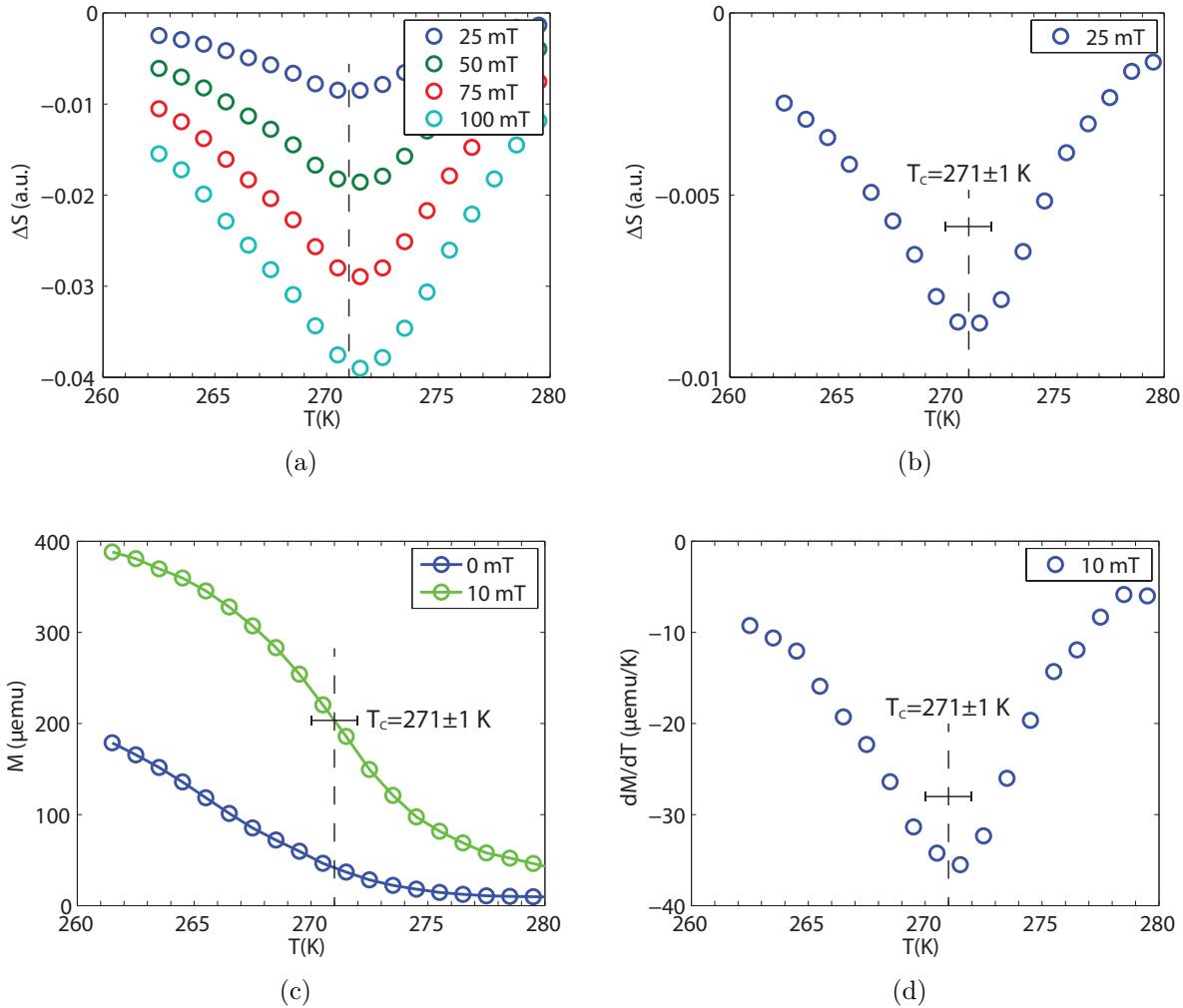


Figure 5.7 Détermination de la température de Curie de l'échantillon de LNMOM sur LSAT(111) à partir de différentes méthodes : a) effet magnétocalorique pour différents  $B_0$  maximums, b) effet magnétocalorique pour  $B_0\text{max} = 25$  mT, c)  $M$  vs  $T$  pour différents  $B_0$  et d) point d'inflexion pour  $B_0 = 10$  mT.

thodes est légèrement plus élevée que celles des deux autres échantillons, soit de  $271 \pm 1$  K. La figure 5.7(a) confirme que la température de transition mesurée par l'effet magnétocalorique augmente légèrement avec le champ magnétique appliqué. De plus, la diminution de l'aimantation rémanente, tel que présentée à la figure 5.7(c), est encore plus graduelle que pour l'échantillon précédent. En effet, celle-ci semble encore une fois décroître sur environ 5 K passé la température de transition, mais l'aimantation rémanente à la transition est très élevée comparativement aux autres échantillons. Un tel comportement suppose que la distribution de températures de transition est beaucoup plus large pour cet échantillon que pour les précédents.

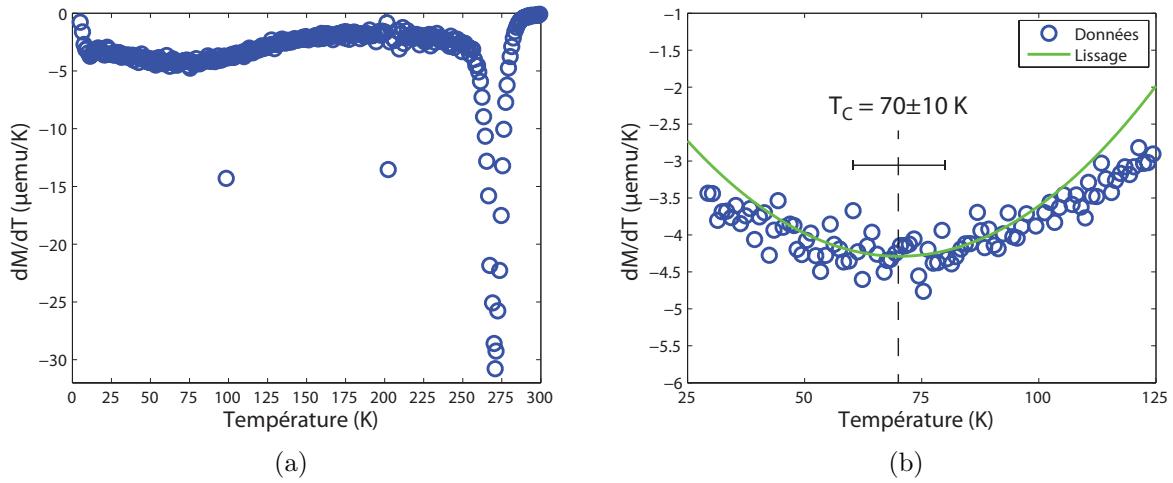


Figure 5.8 Dépendance en température de la dérivée du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(111) pour un champ appliqué de 100 Oe après saturation mesuré à l'aide d'un magnétomètre SQUID.

La détermination de la température de transition de la phase désordonnée est présentée à la figure 5.8. La figure 5.8(a) indique que la transition de la phase désordonnée est beaucoup moins abrupte que celle de la phase ordonnée. Une température de transition de la phase désordonnée de  $70 \pm 10$  K est obtenue à l'aide du lissage présenté à la figure 5.8(b). Cette température est très similaire à celle obtenue pour l'échantillon de LNMOm sur LSAT(011), mais diffère grandement de celle de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(001). Nous remarquons donc finalement que deux échantillons ont des comportements similaires, soit une transition autour de 65 K et un échantillon a un comportement différent, soit deux transitions de phase, une vers 10 K et une vers 100 K. La variation de la température de la transition de la phase désordonnée peut provenir d'une variation des contraintes dans les échantillons.

### 5.3 Caractérisation thermomagnétique

Dans cette section, les processus d'aimantation thermiquement activés seront décrits à partir des courbes discutées à la section 4.1.5 (aimantation rémanente, *field cooled* et *zero field cooled*). Les courbes obtenues pour les différents échantillons sont présentées à la figure 5.9. Plusieurs processus peuvent être responsables du comportement magnétique présenté sur ces courbes, tels le superparamagnétisme et le blockage des parois de domaine. Ces deux phénomènes peuvent toutefois être présents dans un même échantillon et il devient alors difficile de tirer de l'information précise sur les échantillons à partir d'une telle analyse.

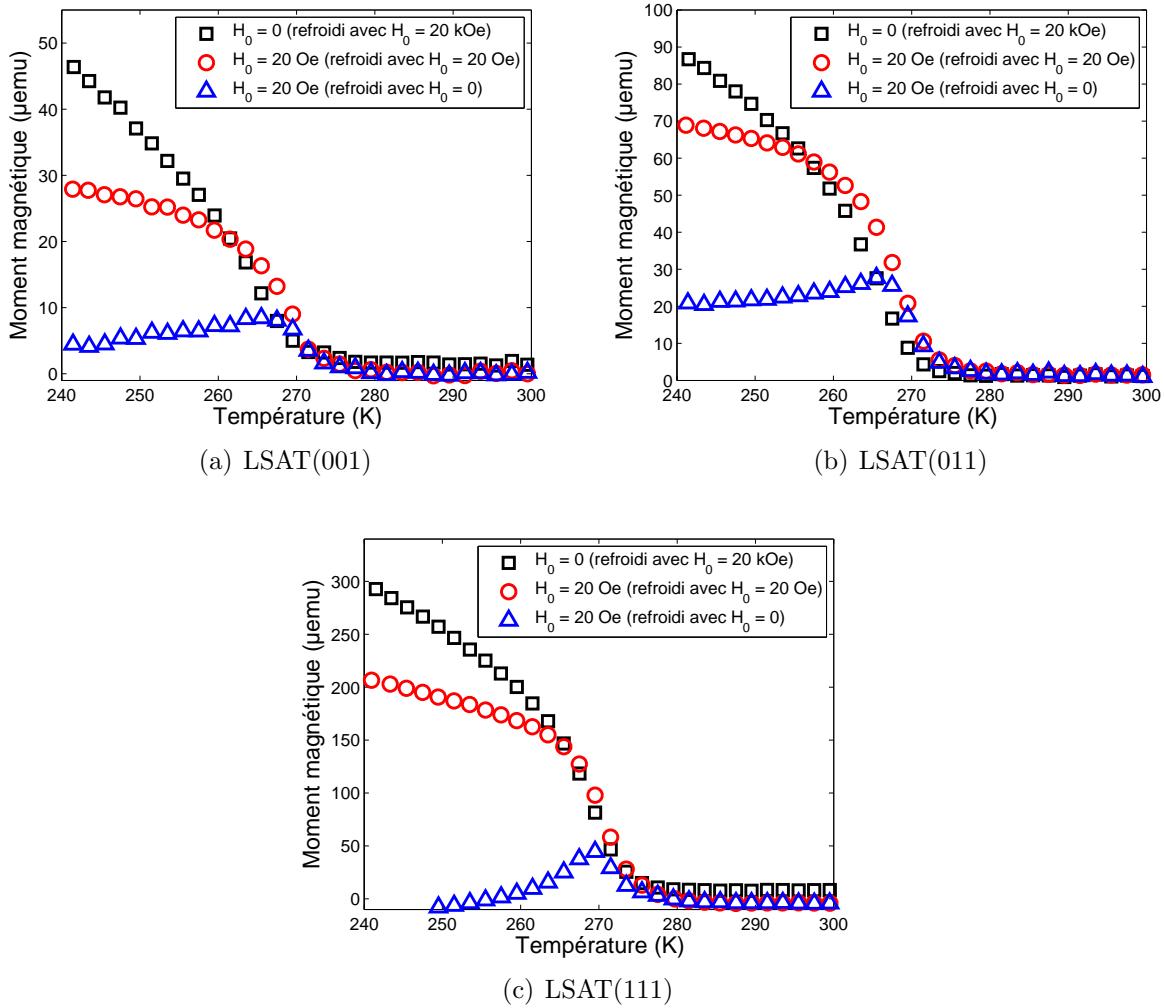


Figure 5.9 Dépendance en température du moment magnétique de l'échantillon de LNMOm sur (a) LSAT(001), (b) LSAT(011) et (c) LSAT(111) pour différentes conditions : 1-  $H_0 = 0$  (refroidi avec  $H_0 = 22$  kOe), 2-  $H_0 = 20$  Oe (refroidi avec  $H_0 = 20$  Oe) et 3-  $H_0 = 20$  Oe (refroidi avec  $H_0 = 0$ ).

Avant de commencer l'analyse, il est important d'expliquer le comportement caractéristique d'une couche ferromagnétique parfaite (monocristalline) pour fin de comparaison. Dans une telle couche, il n'y a ni grain ni défaut. Les parois de domaine ne peuvent donc pas être blockées et il ne peut pas y avoir de grain dont la petite taille empêche la présence de domaines. La couche est alors forcément anhystérétique, ce qui signifie que l'aimantation rémanente est nulle à toute température et que les courbes *field cooled* et *zero field cooled* sont identiques et composées uniquement de l'aimantation induite par le faible champ magnétique appliqué. Dans une couche ferromagnétique réelle, les joints de grains et les agrégats monodomains empêchent le déplacement libre des parois de domaine, ce qui crée le comportement hystérétique. Les processus responsables de ce comportement hystérétique sont souvent thermiquement activés, ce qui est mis en évidence par l'augmentation du champ coercitif avec la diminution de la température.

Analysons maintenant les résultats présentés à la figure 5.9 par rapport au comportement qui vient d'être décrit. Tout d'abord, sur les courbes *zero field cooled* (triangles bleus) de la figure 5.9 on voit que l'aimantation initiale n'est pas nulle pour les échantillons et qu'elle prend même une valeur négative pour l'échantillon de LSAT(111). Ce comportement provient probablement d'un champ magnétique rémanent non compensé dans le système lors du refroidissement. En effet, même un très faible champ magnétique peut induire une aimantation pendant la diminution de la température. Ainsi, un champ très faible négatif peut expliquer l'aimantation négative de l'échantillon sur LSAT(111). L'observation de la courbe *zero field cooled* donne l'indice le plus clair de la présence de processus thermiquement activé. En effet, ces processus devraient induire une bosse autour d'une température d'activation sur ces courbes. En observant la figure 5.9, on voit que cette bosse est grande pour l'échantillon sur LSAT(111), petite pour l'échantillon sur LSAT(011) et entre les deux pour l'échantillon sur LSAT(001). Cela semble indiquer que l'échantillon sur du LSAT(111) sera plus texturé que l'échantillon sur du LSAT(011). Cette analyse est bien entendue qualitative, mais elle est en accord avec la plus grande anisotropie de cet échantillon mesurée au prochain chapitre.

Pour ce qui est des courbes *field cooled* (cercles rouges), l'analyse est plus complexe. Pour ces courbes, l'aimantation devrait à la fois contenir la partie induite par le champ magnétique appliqué et la partie causée par les processus thermiquement activés. En soustrayant le signal des courbes *zero field cooled* aux courbes *field cooled*, on devrait obtenir un signal auquel les comportement thermiquement activés et l'aimantation induite ont été retirés. Le signal devrait donc être similaire à celui de l'aimantation rémanente (carrés noirs). Les courbes de la figure 5.10 montrent que ce comportement est bel et bien observé. On voit également sur cette figure que la transition de l'échantillon sur du LSAT(111) semble être plus graduelle que celle des autres échantillons. Ce phénomène semble également indiquer une distribution

de températures de transition.

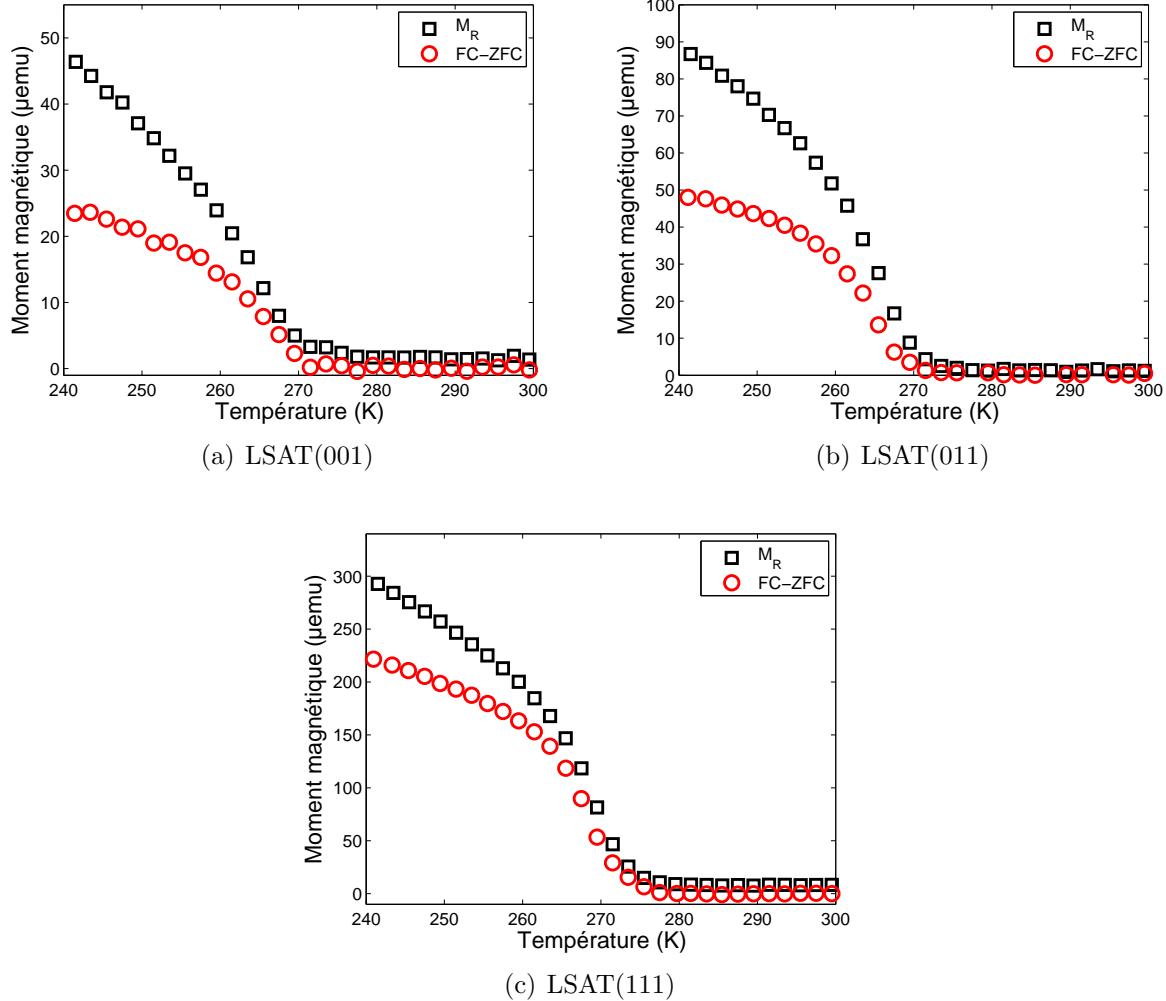


Figure 5.10 Dépendance en température de l'aimantation rémanente et de la différence entre les courbes *field cooled* et *zero field cooled* de l'échantillon de LNMOm sur (a) LSAT(001), (b) LSAT(011) et (c) LSAT(111).

## CHAPITRE 6

### SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE

Dans ce chapitre, les résultats obtenus par spectroscopie de résonance ferromagnétique seront présentés. Les mesures angulaires du champ de résonance des différents échantillons seront tout d'abord utilisées afin de déterminer l'anisotropie magnétique de ces échantillons. Un modèle sera ensuite établi afin d'expliquer les résultats. La validité de ce modèle sera discutée à partir de mesures à différentes fréquences combinées à des mesures de magnétométrie. Finalement, des mesures en température effectuées à l'aide d'un cryostat seront présentées et expliquées.

#### 6.1 Analyse des courbes de résonance ferromagnétique

Avant de tenter de déterminer l'anisotropie magnétique des échantillons, il est important d'expliquer comment les courbes de résonance ferromagnétique sont analysées et de montrer l'allure générale des courbes. Celles-ci sont présentées à la figure 6.1. Le programme utilisé afin de déterminer la position des pics de résonance a été créé par Christian Lacroix et est décrit dans sa thèse de doctorat (Lacroix, 2010). La modélisation des pics de résonance fonctionne bien lorsque les pics sont peu nombreux et peu convolus, ce qui n'est pas toujours le cas des LNMOm, tel qu'illustré à la figure 6.1. Pour palier à cette difficulté, le programme a été adapté pour que l'utilisateur puisse pointer la position des pics et le programme ajuste les lorentziennes à partir de ces positions estimées par l'utilisateur, plutôt que de tenter de déterminer les positions des pics à l'aide d'un algorithme d'optimisation. Cette méthode permet d'estimer la position des pics (champ de résonance), mais pas leurs autres paramètres, comme leur largeur à mi-hauteur et leur amplitude. Notons que nous cherchons à observer la variation angulaire des pics de résonance. Une analyse précise de l'incertitude sur la position des pics n'est donc pas essentielle. De plus, comme il deviendra clair par la suite, l'ajout de barres d'erreurs aux graphiques alourdirait grandement ceux-ci, qui sont déjà difficiles à comprendre.

Ces spectres ont également été choisis afin de montrer certains aspects qui seront discutés plus loin. Tout d'abord, la figure 6.1(a) présente deux pics de résonance, un de très grande et un de très faible amplitude. Bien que certaines variantes soit présentes, un pic de faible amplitude et une famille de pics de fortes amplitudes seront présents pour tous les échantillons. Sur cette figure, la position du pic de faible amplitude peut être déterminée aisément, mais ce

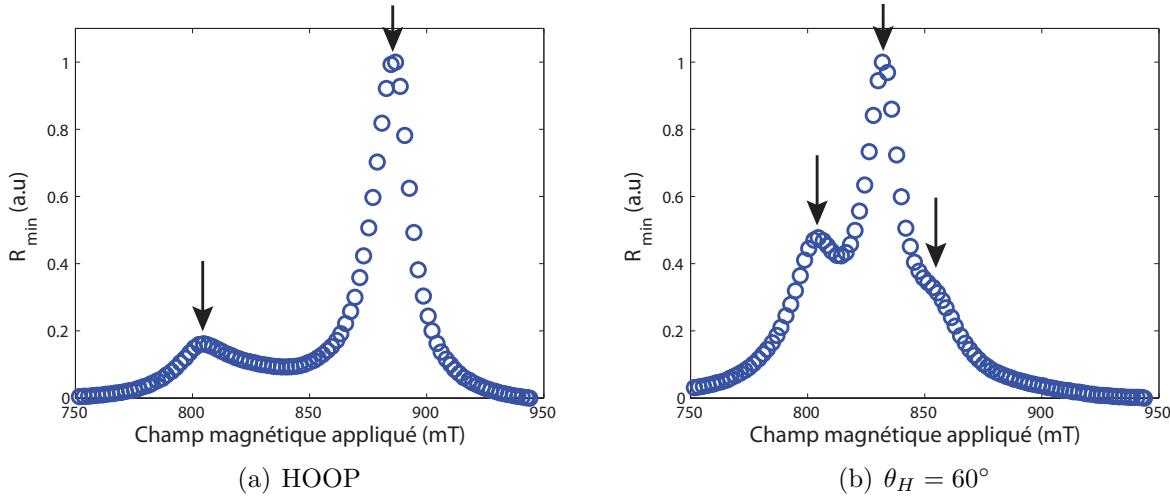


Figure 6.1 Spectres de résonance ferromagnétique d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(001) à 24,0 GHz

n'est pas toujours le cas. La seconde remarque concerne la possibilité de distinguer les pics de résonance. En effet, la figure 6.1(b) présente trois pics de résonance alors que la figure 6.1(a) n'en présente que deux, alors que ces deux spectres proviennent du même échantillon. Cet effet est causé par le recouvrement des pics de résonance. En fait, les trois pics de la figure 6.1(b) composent le pic de forte amplitude de la figure 6.1(a), alors que son pic de faible amplitude n'est pas distinguable. Cet effet aura un impact visible sur les courbes présentées à la prochaine section et qui pourraient paraître incomplètes.

## 6.2 Détermination de l'anisotropie

La détermination de l'anisotropie d'un échantillon nécessite l'analyse de courbes du comportement angulaire pour différentes positions de l'échantillon en question. Dans cette section, les mesures angulaires effectuées sur chaque échantillon sont présentées. Avant de présenter les données, expliquons le comportement général commun à tous les échantillons afin de faciliter la compréhension des graphiques. Tous les échantillons possèdent deux familles de pics se comportant de façon distincte. L'hypothèse de ce travail est que les pics principaux, beaucoup plus intenses que les pics secondaires, proviennent de la région relaxée de la couche mince, alors que les pics secondaires proviennent de la section fortement sous contrainte. Cette hypothèse sera discutée à la section 6.2.4. L'origine de l'anisotropie semble être magnétostatique et correspond à une couche mince ferromagnétique ou à des agrégats très aplatis et inclinés dans différentes directions. Pour ce qui est du pic secondaire, son origine ne peut pas être magnétostatique et sera discutée plus loin. Les courbes en bleu sur les différents graphiques

correspondent à une tentative de modélisation de l'anisotropie magnétique des échantillons à partir de l'énergie magnétostatique.

### 6.2.1 LNMOM sur LSAT(001)

Le premier échantillon traité est un LNMOM sur LSAT(001). Les données sont présentées à la figure 6.2. Les courbes en bleu représentent le modèle utilisé afin d'expliquer les résultats, modèle qui sera décrit en détail plus loin. Le grand nombre de pics présents sur cette figure est une indication d'une texture complexe de la couche mince. La première remarque à faire à partir de cette figure est que les courbes en HOOP0d et HOOP90d sont composées de trois pics se comportant de façon similaire et un pic se comportant de façon distincte. De la même manière, les courbes HOOP45d et HOOP315d sont composées de deux pics se comportant de façon similaire et un pic se comportant différemment. Nous émettons l'hypothèse que ces deux familles de pics proviennent des deux régimes de croissances décrits à la section 2.3. Cette hypothèse sera discutée à la section 6.2.4.

Les mesures dans le plan de cet échantillon sont présentées aux figures 6.2(e-f). Ces figures montrent un pic dominant à bas champ de résonance et plusieurs pics à hauts champs. Le pic dominant correspond à la superposition des pics des figure 6.2(a-d) à  $\theta_H = 90^\circ$ , alors que les pics à hauts champs sont d'intensité beaucoup plus faible et sont attribués à la couche de mouillage. Il est cohérent que la position des pics de faibles amplitudes n'ait pas pu être déterminée pour toutes les valeurs de  $\varphi_H$  puisqu'il n'a pas été possible de le faire pour les courbes en HOOP. Étant donné que le pic principal consiste en une superposition de plusieurs pics, il est très difficile de comparer avec précision les figures 6.2(a-d) et 6.2(e-f). Toutefois, l'ordre de grandeur du champ de résonance concorde sur les deux figures, soit entre 800 et 807 mT.

### 6.2.2 LNMOM sur LSAT(011)

Le second échantillon est un LNMOM sur LSAT(011). Les mesures expérimentales sont présentées à la figure 6.3. Il y a beaucoup moins de pics de résonance sur cette figure que pour l'échantillon de LNMOM sur LSAT(001). Toutefois, il y a également un pic principal et un second pic présentant un comportement très différent de ce pic principal. Cette figure montre que l'anisotropie du pic principal consiste en un axe difficile perpendiculaire à l'échantillon. Il semble également y avoir une anisotropie dans le plan de l'échantillon. En effet, le champ de résonance le plus bas de cette courbe varie en fonction de la position de l'échantillon sur la tige. Ce comportement a été confirmé par une mesure en HIP, comme on le constate sur la figure 6.3(e).

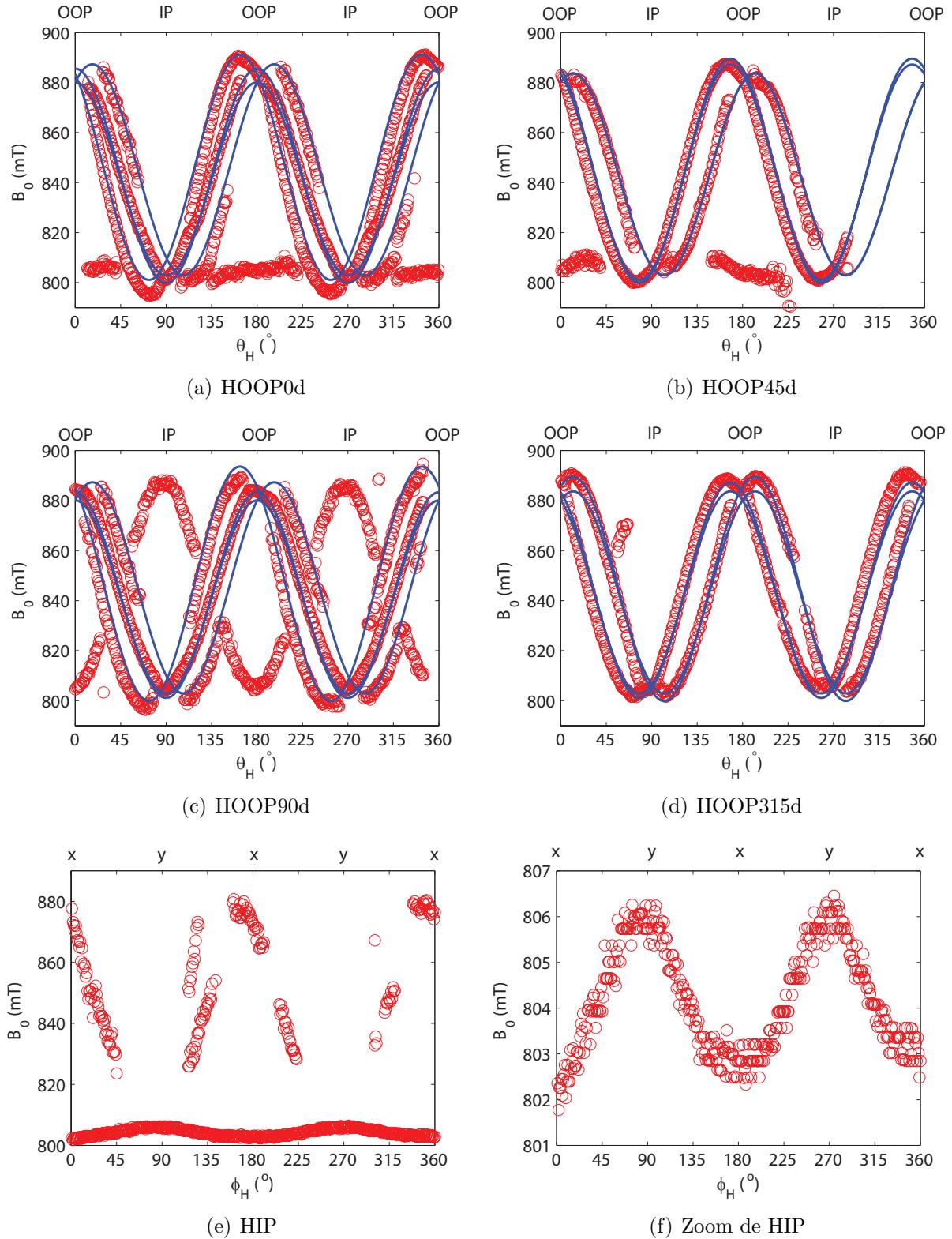


Figure 6.2 Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(001) à 24,0 GHz

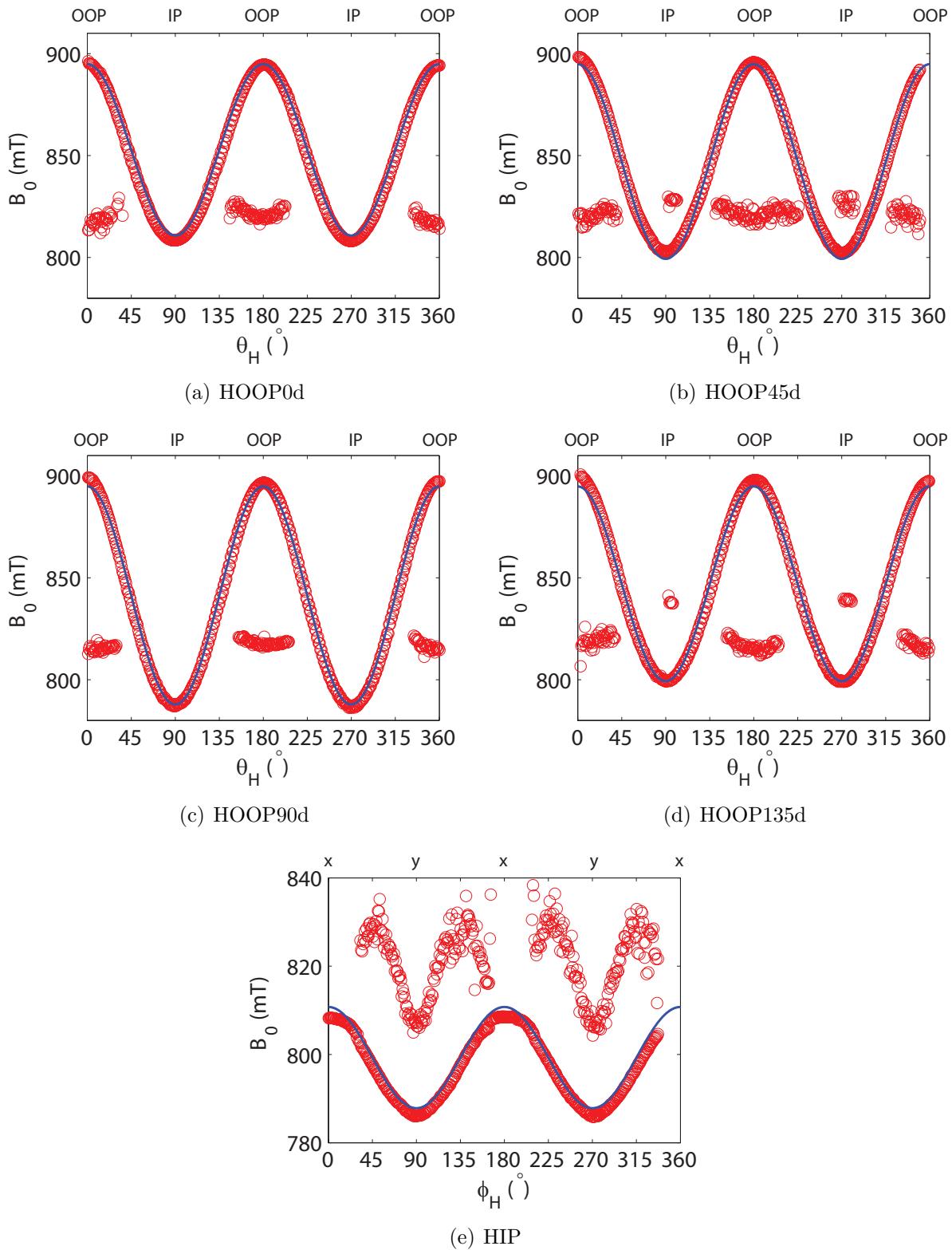


Figure 6.3 Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(011) à 24,0 GHz

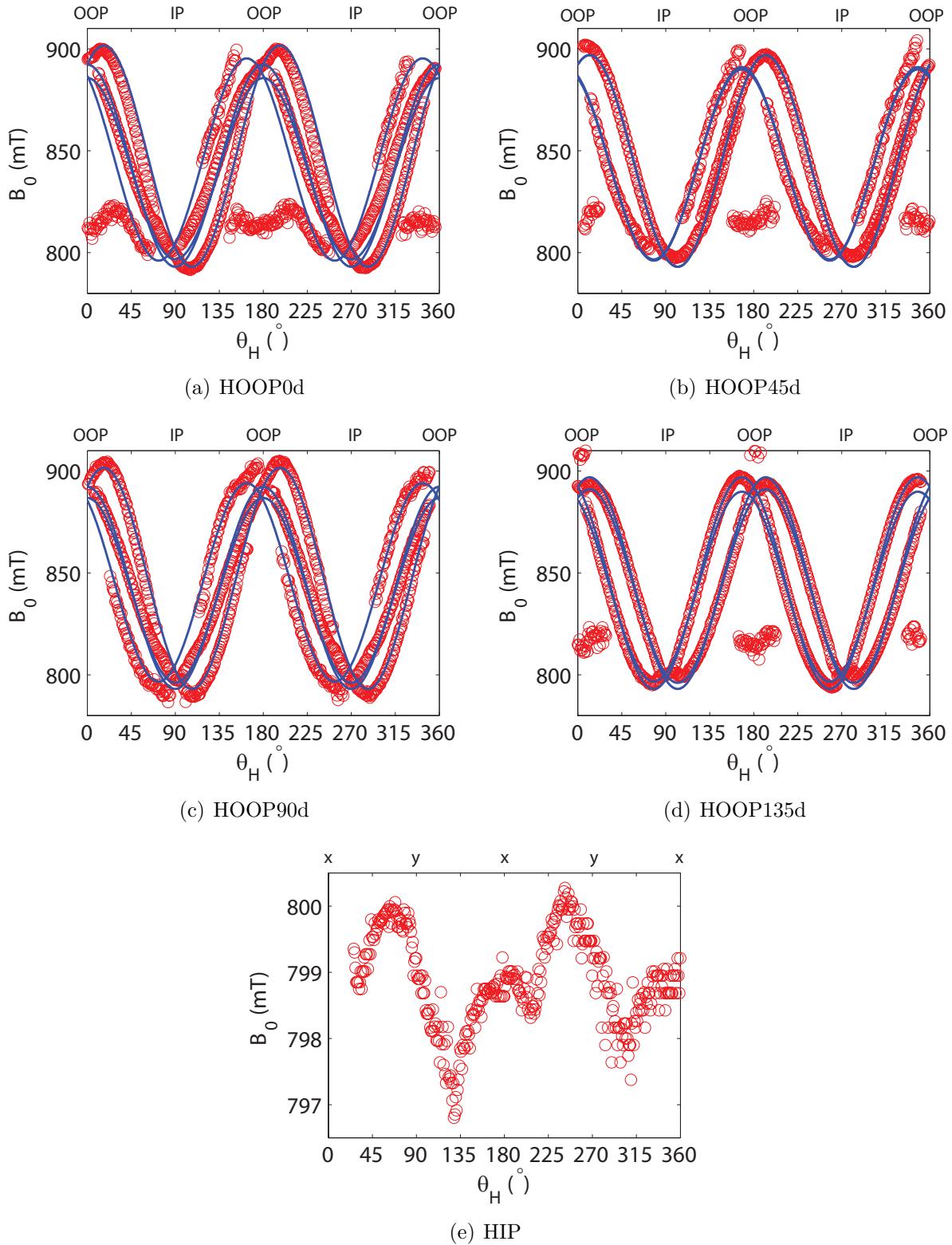


Figure 6.4 Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(111) à 24,0 GHz

### 6.2.3 LNMOm sur LSAT(111)

Le dernier échantillon étudié par spectroscopie FMR est un LNMOm sur LSAT(111). Les mesures expérimentales sont présentées à la figure 6.4. Cette figure montre que, comme pour les autres échantillons, il y a des pics principaux qui se comportent de façon similaire et un pic qui se comporte différemment des autres. Nous posons encore une fois l'hypothèse que ce pic au comportement différent est produit par la couche de mouillage de l'échantillon. On remarque qu'il n'est pas présent sur tous les spectres. Son intensité étant très faible par rapport aux autres pics, il est normal qu'il soit parfois difficile à observer.

La mesure prise en configuration HIP est présentée à la figure 6.4(e). Cette figure montre que le champ de résonance varie très faiblement dans cette configuration. Comme l'anisotropie de cet échantillon est formée de plusieurs familles de pics qui ont toutes des champs de résonance similaires dans le plan de l'échantillon, il est très difficile de comparer de manière précise les figures 6.4(a-d) et 6.4(e). L'ordre de grandeur du champ de résonance sur la figure 6.4(e) est toutefois comparable au champ de résonance à  $\theta_H = 90^\circ$  sur les figures 6.4(a-d).

### 6.2.4 Discussion sur l'anisotropie magnétique des échantillons

Dans cette section, une discussion de l'origine de l'anisotropie magnétique des échantillons sera tout d'abord effectuée. Les sections produisant les deux familles de pics seront tout d'abord établies, suivies d'une discussion sur l'origine de l'anisotropie magnétique des pics principaux. Ensuite, un modèle sera établi afin de décrire l'anisotropie des pics principaux des différents échantillons. Le comportement en fréquence de l'échantillon sur LSAT(011) sera ensuite utilisé afin de tenter de montrer que l'anisotropie est d'origine magnétostatique et de déterminer les facteurs de forme de l'échantillon et son facteur  $g$ . Finalement, des indices d'anisotropie magnétocristalline cubique des pics secondaires seront montrés.

#### Généralités

L'origine de l'anisotropie magnétique observée sera maintenant analysée en détails. Avant de discuter du terme d'énergie responsable de l'anisotropie, discutons de la partie de l'échantillon produisant le signal observé. La première hypothèse logique serait que le signal des pics dominants provient de la couche ferromagnétique, alors que les pics secondaires proviennent du substrat. Cette hypothèse a été réfutée à l'aide de mesures EPR sur les substrats, qui montrent que les pics observés ne proviennent pas du substrat, tel que présenté à l'annexe B. La seconde hypothèse serait que les pics principaux proviennent de la phase ordonnée des LNMO et que les pics secondaires sont causés par la phase désordonnée des LNMO. Cette hypothèse a été réfutée par l'absence de signal FMR dans des mesures effectuées sur

des échantillons de LNMOd dans le cadre du stage d'été de l'auteur (Chagnon, 2009). Finalement, l'hypothèse retenue est que ces deux familles de pics sont produites par la section fortement sous contraintes et la section où les contraintes sont relaxées de la couche mince. Plus précisément, on émet l'hypothèse que l'anisotropie du pic principal est d'origine magnétostatique produite par la forme des agrégats ordonnés de la section où les contraintes sont relaxées, alors que les pics secondaires proviennent de la section sous contrainte de la couche. L'origine de l'anisotropie magnétique des pics secondaires est plus difficile à déterminer.

Discutons d'abord de la possibilité que l'anisotropie magnétique des pics principaux soit causée principalement par l'effet de la forme de la couche mince. Une telle forme d'anisotropie signifierait que la composante angulaire du champ de résonance devrait être sinusoïdale de la forme

$$H_{\text{res}} \approx \frac{\mu_0 M}{2} (N_{OOP} - N_{IP}) \cos^2 \theta. \quad (6.1)$$

En d'autres mots, le champ de résonance est directement proportionnel à la différence de facteurs de forme. Pour que l'anisotropie magnétique provienne uniquement de la forme de la couche mince, en première approximation, il faudrait que le champ d'anisotropie en OOP soit plus grand que le champ d'anisotropie en IP d'un facteur similaire au rapport entre  $(N_{zz} - N_{xx})$  et  $(N_{yy} - N_{xx})$ . Afin de simplifier les choses, nous allons approximer que la couche mince est une ellipsoïde oblate et considérer que  $(N_{yy} - N_{xx})$  sera du même ordre de grandeur que  $N_{xx}$ . Ces approximations ne sont évidemment pas exactes, mais permettent tout de même de tirer des conclusions. Pour une ellipsoïde oblate, les facteurs de désaimantations peuvent être estimés à partir de la formule de Osborn (Skomski, 2008)

$$N_{zz} = \frac{1}{1 - m^2} \left( 1 - \frac{m}{\sqrt{1 - m^2}} \arccos(m) \right) \quad (6.2)$$

où  $m = r_z/r_x$  est le rapport d'aspect de l'ellipsoïde. Les dimensions approximatives des couches minces étudiées dans ce travail sont de l'ordre de 1mm x 1mm x 400nm, ce qui correspond à un rapport d'aspect de  $m = 1/2500$ . Un tel rapport d'aspect nous donne

$$\frac{N_{zz} - N_{xx}}{N_{xx}} = 3183 \quad (6.3)$$

ce qui est, au minimum, 100 fois plus grand que le rapport de champ d'anisotropie dans les couches minces étudiées. En fait, pour obtenir des valeurs comparables à ce qui est observé dans les échantillons, il faudrait avoir un rapport d'aspect de moins de 25. Donc, la forme de la couche mince ne peut pas, à elle seule, expliquer l'anisotropie magnétique observée. Plusieurs autres effets tels la forme des agrégats ferromagnétiques, des effets magnéto-élastiques et de

l'anisotropie de surface pourraient être la source de cette anisotropie.

### Modèle des quatres axes d'anisotropie

Analysons maintenant l'anisotropie magnétique des différents échantillons, en commençant par tenter de modéliser l'anisotropie des échantillons sur LSAT(001) et LSAT(111). L'analyse est faite à partir de l'échantillon sur LSAT(001), mais est également valides pour l'échantillon sur LSAT(111). Comme le montre les figures 6.2(a-d), trois pics principaux sont présents sur les courbes en HOOP0d et HOOP90d, mais seulement deux sont visibles sur les courbes HOOP45d et HOOP135d. Ce comportement peut être expliqué à partir de quatre axes d'anisotropie difficiles légèrement inclinés par rapport à l'axe perpendiculaire à l'échantillon. Pour que ces axes décrivent les courbes de la figure 6.2, ils doivent former environ le même angle avec l'axe HOOP et être inclinés parallèlement aux côtés de l'échantillon. De cette manière, dans la courbe HOOP0d, le pic central est en fait composé des pics des deux axes d'anisotropie inclinés par rapport aux côtés courts de l'échantillon, alors que les deux autres pics représentent les axes d'anisotropie inclinés parallèlement aux côtés longs de l'échantillon. Pour ce qui est des courbes HOOP45d et HOOP315d, chacun des deux pics est composé de la contribution de deux axes d'anisotropie. La disposition des axes d'anisotropie est présentée à la figure 6.5 et pourrait correspondre à des facettes ou à des agrégats inclinés. Le déphasage dans les courbes HOOP0d et HOOP90d est donné par  $\theta$ , alors que le déphasage sur les courbes HOOP45d et HOOP315d, nommé  $\beta$ , n'est pas représenté sur la figure 6.5, car il est difficile à illustrer. Il s'agit de l'angle entre le plan formé de deux axes adjacents et le plan formé des deux autres axes. En utilisant la notation de la figure 6.5, on a

$$\tan \theta = \frac{a}{b}. \quad (6.4)$$

Il est également possible de montrer que

$$\tan \frac{\beta}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}b}, \quad (6.5)$$

ce qui donne finalement

$$\beta = 2 \arctan \left( \frac{\tan \theta}{\sqrt{2}} \right). \quad (6.6)$$

En analysant les courbes HOOP0d et HOOP90d, on constate que l'angle  $\theta$  devrait être entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$ . En choisissant  $\theta = 17.5^\circ$ , on obtient à l'aide de l'équation 6.6 que l'angle  $\beta$  devrait être d'environ  $25.1^\circ$ . Comme les déphasages des courbes HOOP45d et HOOP315d sont respectivement de  $22^\circ$  et  $25^\circ$ , l'hypothèse des quatres axes d'anisotropie décentrés par

rapport à la normale à l'échantillon semble valide.

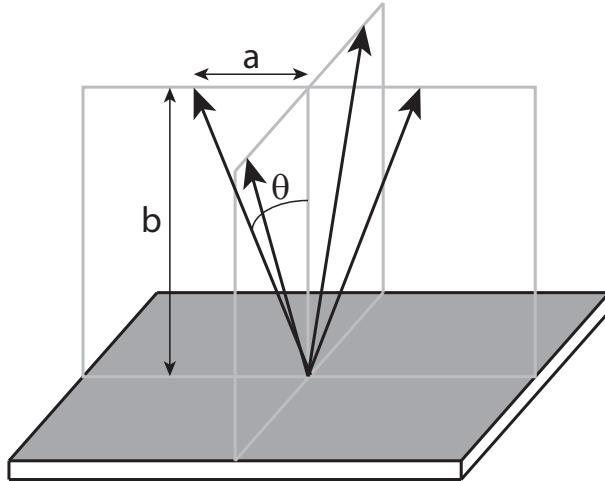


Figure 6.5 Schéma de la disposition des axes difficiles de l'échantillon LNMOm sur LSAT(001).

Les courbes en bleues de la figure 6.2 sont obtenues à partir d'une modélisation basée sur l'hypothèse des quatre axes difficiles, décentrés par rapport à l'axe perpendiculaire à l'échantillon. Un angle optimal de  $17^\circ$  de décentrage a été déterminé manuellement. Les champs d'anisotropie ont été optimisés manuellement de manière à décrire les différentes courbes le plus exactement possible. Ces champs d'anisotropie sont présentés dans le tableau 6.1. D'après l'hypothèse initiale, ces axes d'anisotropie proviennent de la forme des agrégats ordonnés ( $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ) dans la matrice désordonnée ( $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ).

Tableau 6.1 Axes d'anisotropie utilisés pour modéliser les spectres FMR du LNMOm sur LSAT(001).

$\varphi$ (°)	$\theta$ (°)	$H_{\text{an}}$ (kA/m)
0	17	-45
90	17	-45
180	17	-48
270	17	-50

Discutons maintenant de la possibilité d'une telle microstructure dans un échantillon de LNMOm/LSAT(001). Tel que mentionné précédemment, la structure cristalline du LNMOo est monoclinique. Une telle structure déposée sur un substrat ayant une base carrée, ce qui est le cas du LSAT(001), présentera forcément quatre régions structurales. En effet, la maille monoclinique est légèrement inclinée parallèlement à un des côtés de la maille cubique. La couche mince aura donc des régions dont l'inclinaison est dans les directions

[100], [1̄00], [010] et [01̄0]. Ce phénomène ne pourra être présent que si les contraintes induites par la matrice désordonnée le permettent. Il est important de souligner que l'inclinaison de la maille monoclinique est très faible par rapport à l'inclinaison des axes d'anisotropie. En effet, l'inclinaison de la maille, pour le LNMO massif, est de  $0.04^\circ$ , alors que l'inclinaison des axes d'anisotropie est de  $17^\circ$ . L'inclinaison des axes d'anisotropie ne peut donc provenir uniquement de ce phénomène. Toutefois, notre hypothèse soutient que l'anisotropie provient de la forme des agrégats. Or l'inclinaison de la maille peut causer une croissance préférentielle dans une direction qui n'est pas nécessairement alignée avec un côté de la maille cristalline. La couche mince aurait alors quatre directions préférentielles de croissance qui pourraient être inclinées de  $17^\circ$ . De plus, l'angle d'inclinaison de  $0.04^\circ$  est valide pour un matériau massique, ce qui n'est pas le cas des échantillons étudiés dans ce travail. Il a d'ailleurs été observé que, dans des  $\text{Bi}_2\text{CoMnO}_6$ , ayant une structure double pérovskite similaire au LNMO, l'angle d'inclinaison est plus élevé dans une couche mince que dans le matériau massique (Singh *et al.*, 2008).

En ce qui concerne l'échantillon de LNMOm/LSAT(111), le même modèle a été pris en compte, c'est-à-dire quatre axes d'anisotropie inclinés par rapport à l'axe OOP de  $17^\circ$ , mais avec des champs d'anisotropie légèrement plus élevés. Les champs d'anisotropie utilisés afin de modéliser les résultats (courbes en bleu) sont présentés dans le tableau 6.2. Tout comme pour l'échantillon sur LSAT(001), les axes d'anisotropie sont probablement d'origine magnétostatique, causés par une croissance préférentielle parallèlement aux côtés de l'échantillon. Ces orientations préférentielles pourraient encore une fois provenir de l'inclinaison de la maille monoclinique par rapport à la structure cubique idéale. Il est toutefois surprenant d'observer un comportement similaire à celui de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(001). En effet, pour un substrat en (111), des axes d'anisotropie ayant une symétrie d'ordre 3 (formant des angles de  $120^\circ$  entre eux plutôt que  $90^\circ$  dans le plan de l'échantillon) sont attendus, à condition que les domaines adoptent une géométrie triangulaire, ce qui n'est pas nécessairement le cas. Toutefois, comme il sera démontré plus tard, le lien entre la texture et l'orientation cristallographique du substrat n'est pas évidente. Finalement, un dédoublement du pic de résonance sur la courbe en HOOP45d est observé. Ce dédoublement renforce l'hypothèse des quatre axes d'anisotropie. En effet, il est très difficile de placer l'échantillon précisément à  $45^\circ$  sur le porte échantillon. Or si l'échantillon n'est pas bien positionné, les axes d'anisotropie ne se superposent pas parfaitement et un dédoublement à certains endroits pourrait apparaître. Comme les pics sont très convolus et que leur largeur à mi-hauteur varie avec l'angle, il n'est pas toujours possible de les différencier.

Tableau 6.2 Axes d'anisotropie utilisés pour modéliser les spectres FMR du LNMOm sur LSAT(111).

$\varphi$ (°)	$\theta$ (°)	$H_{an}$ (kA/m)
0	17	-58
90	17	-58
180	17	-53
270	17	-52

### Modélisation complète de l'anisotropie de LNMOm/LSAT(011)

L'échantillon de LNMOm/LSAT(011) ne présente qu'un seul pic de résonance principal, contrairement aux deux autres échantillons. Il est donc beaucoup plus facile de bien modéliser le comportement angulaire de cet échantillon. Le modèle utilisé afin de tracer les courbes en bleu de la figure 6.3 sera maintenant expliqué. Puisque toutes les courbes présentent un comportement sinusoïdal avec une période de  $180^\circ$ , l'origine de l'anisotropie ne peut être magnétocristalline cubique. Le champ de résonance maximal étant le même pour toutes les courbes en HOOP, alors que le champ de résonance minimal varie, un axe difficile perpendiculaire au plan de l'échantillon ainsi qu'un axe intermédiaire dans le plan de celui-ci peuvent expliquer ces résultats. Les courbes en bleu des figures 6.3(a-e) proviennent toutes des axes d'anisotropie explicités dans le tableau 6.3. Il est important de souligner que ces deux axes d'anisotropie ne produisent qu'une seule courbe sur les figures 6.3(a-e), car ils servent à décrire la même énergie. Il s'agit ici d'une anisotropie décrite par deux uniaxes (ce qui revient à une anisotropie orthorhombique<sup>1</sup>), alors que le tableau 6.1 représentait plusieurs familles ayant toutes une anisotropie uniaxiale, d'où l'affichage de plusieurs courbes sur la figure 6.2.

Tableau 6.3 Axes d'anisotropie utilisés pour modéliser les spectres FMR du LNMOm sur LSAT(011).

$\varphi$ (°)	$\theta$ (°)	$H_{an}$ (kA/m)
0	0	-57
90	0	-12

Cet échantillon est très important pour la confirmation des différentes hypothèses proposées. En effet, c'est le seul échantillon ne présentant qu'un seul pic de résonance principal. Cette particularité permet de caractériser son anisotropie avec beaucoup plus de précision.

1. Il a été démontré par Lacroix (2010) qu'une anisotropie composée de trois axes peut être décrite à l'aide de deux axes uniquement.

C'est d'ailleurs le seul échantillon pour lequel il est possible d'utiliser les mêmes axes d'anisotropie afin de modéliser les courbes en HOOP et en HIP. Contrairement aux autres échantillons, celui-ci ne semble pas induire plusieurs régions structurales. Il est toutefois possible que ces régions soient trop semblables pour permettre de les différencier par spectroscopie FMR.

### Comportement en fréquence

Dans cette section, nous confirmerons que la source de l'anisotropie est magnétostatique en étudiant le comportement du champ d'anisotropie en fonction de la fréquence. Le comportement en fréquence sera ensuite utilisé afin de tenter de déterminer la forme des agrégats de matériau ordonné. Finalement, le facteur  $g$  sera déterminé à partir des champs de résonance en IP et OOP.

Tel que mentionné précédemment, seul l'échantillon de LNMOm sur LSAT(011) ne possède qu'un pic principal. Cet échantillon sera donc utilisé pour cette analyse. Les mesures effectuées à différentes fréquences sont présentées à la figure 6.6. Comme l'obtention du champ d'anisotropie était l'objectif principal de ces mesures, la résolution angulaire n'est pas la même pour toutes les fréquences. Par exemple, pour la mesure à 9.5 GHz, il n'est pas possible d'automatiser la rotation de l'échantillon, seuls quelques points ont donc été pris. Des mesures de cet échantillon à 17.0 GHz et 24.0 GHz avaient déjà été effectuées pour différentes positions. Afin de s'assurer que l'échantillon soit positionné de la même façon pour toutes les fréquences, le porte-échantillon a été transféré d'une cavité à l'autre. Le comportement angulaire de cet échantillon, à ces fréquences, étant déjà connu, le pas angulaire a été pris plus grand pour économiser du temps de mesure.

La figure 6.6 indique que l'amplitude d'oscillation du champ de résonance augmente en fonction de la fréquence. Les champs d'anisotropie utilisés afin de tracer les courbes en bleu sont présentés dans le tableau 6.4. L'augmentation du champ d'anisotropie peut s'expliquer facilement. En effet, le champ d'anisotropie magnétostatique est donné par  $H_d = -(N_{zz} - N_{xx})M$ . Or, comme les mesures sont effectuées au-dessus de la température de Curie, l'aimantation, bien qu'alignée avec le champ magnétique, augmente avec celui-ci. Donc, en augmentant la fréquence, le champ de résonance augmente également, entraînant une augmentation de l'aimantation et donc du champ d'anisotropie. Il est important de préciser que le champ de résonance varie pendant chaque mesure, ce qui devrait faire varier le champ d'anisotropie avec l'angle. Cette variation a été négligée et le champ de résonance moyen a été considéré pour le tableau 6.4. Finalement, le champ d'anisotropie magnétocrystallin, donné par  $H_i = 2K_i/\mu_0 M$  ( $i = 1, 2$ ), semble inversement proportionnel à l'aimantation. Toutefois, la constante d'anisotropie magnétocrystalline peut augmenter avec l'aimantation et cette ana-

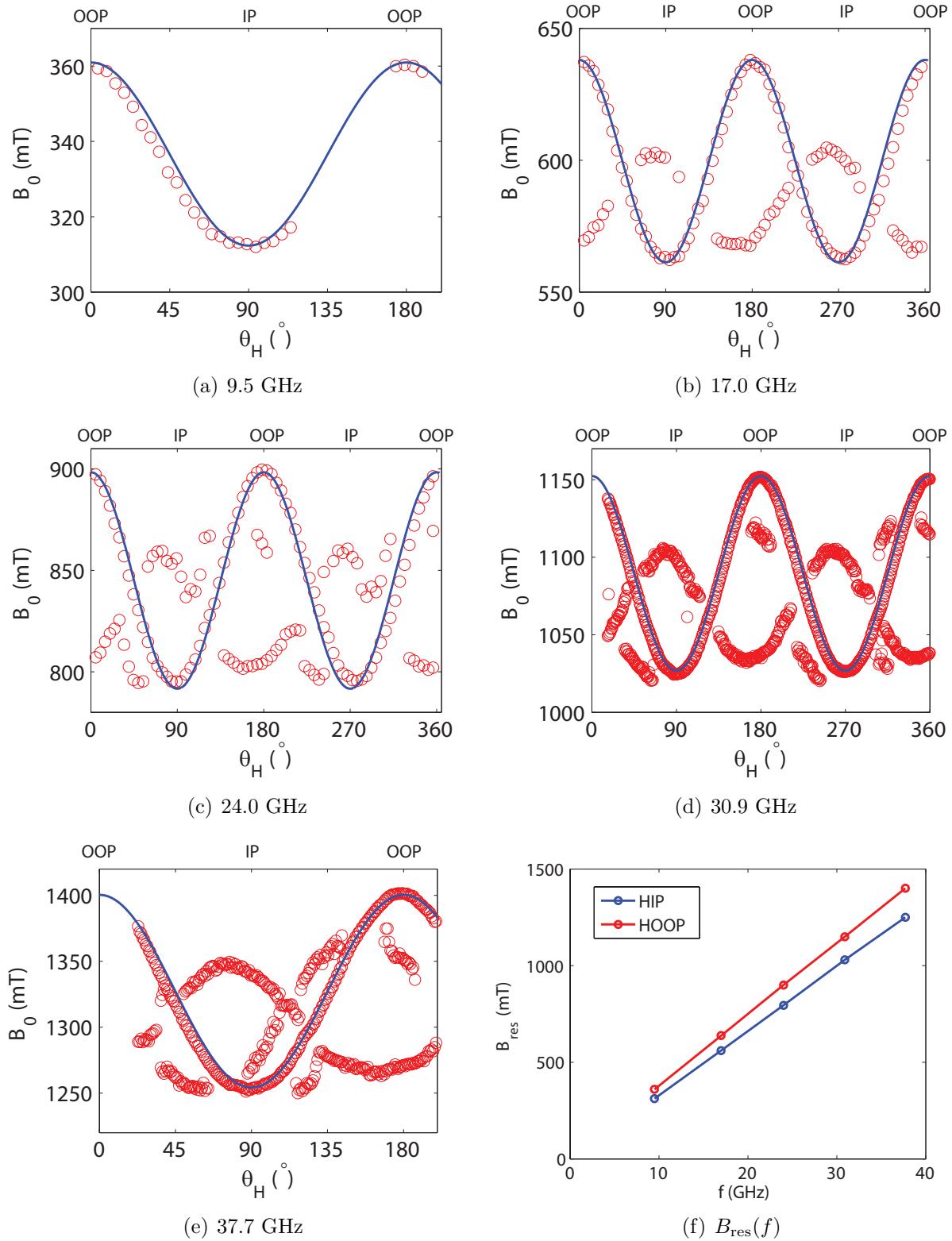


Figure 6.6 Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm sur un substrat de LSAT(011) à différentes fréquences en configuration HOOP90d

lyse ne permet donc pas d'éliminer cette source d'anisotropie. Par contre, la forme des courbes en HOOP ne correspond clairement pas à une anisotropie magnétocristalline cubique, ce qui permet de mettre de côté cette source d'anisotropie.

Tableau 6.4 Champs d'anisotropie et de résonance utilisés pour modéliser les spectres FMR du LNMOm sur LSAT(011) en configuration HOOP90d. Les champs de résonance correspondent à la moyenne entre les champs IP et les champs OOP.

$f$ (GHz)	$H_{\text{res}}$ (mT)	$H_{\text{an}}$ (kA/m)
9.5	335	-26
17.0	600	-41
24.0	844	-57
30.9	1090	-67
37.7	1330	-78

Puisque le champ de résonance dépend seulement de l'aimantation et d'un facteur de forme, il est possible de tracer  $H_d$  en fonction de  $H_{\text{res}}$  et comparer le résultat obtenu à une courbe d'hystérésis à la même température afin de déduire certaines propriétés de l'échantillon. En effet, par magnétométrie, le moment magnétique  $m$  est mesuré en fonction du champ magnétique appliqué  $B_0$ . Or  $B_0$  peut être associé directement à  $H_{\text{res}}$  et

$$H_d = -(N_{zz} - N_{xx})M = -\frac{(N_{zz} - N_{xx})}{V}m, \quad (6.7)$$

où  $V$  correspond au volume de matériau magnétique (volume de la phase ordonnée). Ainsi, en comparant  $m(B_0)$  à  $H_d(H_{\text{res}})$ , il est possible de déterminer le facteur  $(N_{zz} - N_{xx})/V$ , qui ne dépend évidemment pas du champ magnétique appliqué. Cette comparaison est illustrée à la figure 6.7. Le facteur  $V/(N_{zz} - N_{xx}) = 1.45 * 10^{-12} \text{ m}^3$  a été ajusté manuellement afin d'obtenir la meilleure superposition possible des courbes.

Afin de déterminer le facteur de forme des agrégats ordonnés, il ne manque que le volume de ces agrégats. La technique utilisée afin de déterminer le volume de la phase ordonnée est décrite à la section 5.1. En résumé, elle consiste à comparer le moment magnétique de l'échantillon à 200 K à l'aimantation théorique attendue, qui est de  $5 \mu_B/f.u.$ . Pour l'échantillon utilisé ici, on obtient un volume de  $1.48 * 10^{-12} \text{ m}^3$ . Ce volume nous permet d'obtenir un facteur  $N_{zz} - N_{xx} \cong 1$ , correspondant à un disque aplati. Il est important de souligner que les incertitudes sur cette valeur sont importantes. On ne peut donc que dire que la forme des agrégat est probablement plus aplatie qu'allongée. Ce résultat semble également appuyer l'hypothèse de l'anisotropie de forme. En effet, si l'anisotropie provenait d'une autre source, ce facteur pourrait prendre n'importe quelle valeur et il serait donc étonnant d'obtenir un facteur de forme du bon ordre de grandeur. Il est important de mentionner que le volume

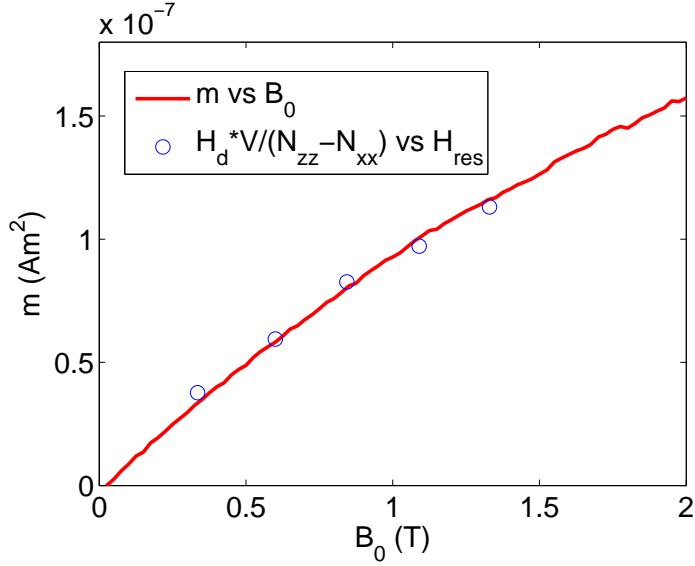


Figure 6.7 Courbe d'hystérésis à 292 K d'un échantillon de LNMOm sur LSAT(011) obtenue par magnétométrie et par spectroscopie FMR.

de la phase ordonnée est sous-estimé étant donné que l'aimantation à saturation de la phase ordonnée à 200 K devrait être légèrement inférieure à la valeur théorique. Un volume de phase ordonnée plus grand signifierait que le facteur de forme s'éloignerait des valeurs admissibles. Toutefois, l'erreur sur le volume ne devrait pas être trop importante d'après la méthode utilisée. Il serait intéressant de répéter ce processus à différentes températures afin de vérifier que le facteur  $N_{zz} - N_{xx}$  demeure constant. Cette vérification ne prouverait pas hors de tout doute que la source de l'anisotropie est magnétostatique puisque si la constante d'anisotropie magnétocristalline varie en  $M^2$  alors la variation en température de l'anisotropie magnétocristalline devrait être la même que celle de l'anisotropie magnétostatique. Par contre, si le facteur  $N_{zz} - N_{xx}$  varie énormément en fonction de la température, alors l'hypothèse de l'anisotropie magnétostatique pourrait être rejetée.

Déterminons maintenant le facteur  $g$  à partir des données en fréquence. Pour un échantillon présentant une anisotropie uniaxiale et dont l'aimantation est alignée avec le champ magnétique, la fréquence de résonance est donnée par (Carignan, 2006)

$$\left( \frac{\omega_0}{\mu_0 |\gamma|} \right)^2 = [H_0 + H_{\text{eff}} \cos^2 \theta] [H_0 + H_{\text{eff}} \cos 2\theta]. \quad (6.8)$$

En configuration HOOP ( $\theta_H = 0$ ), cette équation devient

$$\frac{\omega_0}{\mu_0 |\gamma|} = H_0 + H_{\text{eff}}, \quad (6.9)$$

alors qu'en configuration HIP ( $\theta_H = 90^\circ$ ), elle devient

$$\left( \frac{\omega_0}{\mu_0 |\gamma|} \right)^2 = H_0 (H_0 - H_{\text{eff}}). \quad (6.10)$$

L'échantillon de LNMOm/LSAT(011) ne possède toutefois pas une anisotropie uniaxiale idéale. En effet, il présente une anisotropie dans le plan de l'échantillon. En considérant seulement une configuration de l'échantillon, les équations devraient toutefois assez bien décrire le comportement magnétique observé. Là où il faut être prudent est dans le traitement de  $H_{\text{eff}}$ . En effet, comme il a été discuté plus tôt dans cette section, le champ effectif de l'échantillon, correspondant au champ d'anisotropie magnétostatique, dépend de l'aimantation qui varie avec le champ magnétique appliqué. Donc, non seulement  $H_{\text{eff}}$  variera en fonction de la fréquence, mais il sera également différent en configuration HIP et HOOP. Pour la suite de l'analyse, nous allons prendre directement les champs d'anisotropie mentionnés dans le tableau 6.4 pour les différentes fréquences, mais en considérant que la variation entre HIP et HOOP est négligeable.

En effectuant une régression linéaire de  $\omega_0$  en fonction de  $(H_0 + H_{\text{eff}})$  en configuration HOOP, il est possible d'obtenir le facteur  $\gamma$  et d'en déduire le facteur  $g$ . De même, une régression linéaire de  $\omega_0$  en fonction de  $\sqrt{H_0 (H_0 - H_{\text{eff}})}$  en configuration HIP nous permet de déduire une autre valeur du facteur  $g$ . Les valeurs obtenues sont de 2.07 pour les deux configurations. Ces valeurs correspondent bien à celles qui ont été utilisées afin de modéliser les courbes de  $H_{\text{res}}$  angulaires présentées précédemment, qui variaient entre 2.06 et 2.07. La valeur théorique du facteur  $g$  pour un spin libre est de  $g_e = 2.0023$ . Les valeurs de  $g \cong 2$  semblent donc confirmer que l'aimantation est dominée par le spin. Le fait que  $g$  est légèrement plus grand que  $g_e$  peut-être dû au couplage spin-orbite qui rétablit une partie de la contribution du moment cinétique orbital, comme on observe dans les métaux 3d (Kittel, 2005).

## Anisotropie magnétocristalline

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré que l'anisotropie provenait d'un effet de forme des agrégats de LNMOo dans la matrice de LNMOd. La possibilité qu'il y ait également de l'anisotropie magnétocristalline cubique dans les échantillons sera discutée ici. Puisque celle-ci semble être beaucoup plus faible que l'anisotropie de forme, il est nécessaire d'effectuer des mesures dans le plan de l'échantillon afin de l'observer. De plus, un seul pic de résonance doit être présent, et non une superposition de plusieurs pics dans la mesure. Il est donc normal que le premier indice d'anisotropie magnétocristalline provienne de l'échantillon de LNMOm sur LSAT(011). En effet, on constate sur la figure 6.8(a) que le pic correspondant à la couche

de mouillage présente une anisotropie cubique claire, soit un comportement sinusoïdal avec une période de  $90^\circ$  indiquant une anisotropie cubique d'un échantillon en (001). La courbe en bleu est obtenue à partir d'une anisotropie cubique dont les directions [100], [010] et [001] sont alignées avec les côtés de l'échantillon et dont les champs d'anisotropie ont des valeurs de  $H_1 = 18$  kA/m et  $H_2 = 0$ . Il est important de souligner que cette anisotropie suppose une orientation cristallographique différente de celle du substrat, ce qui est surprenant pour une couche mince ayant une structure cristalline aussi similaire de celle du substrat.

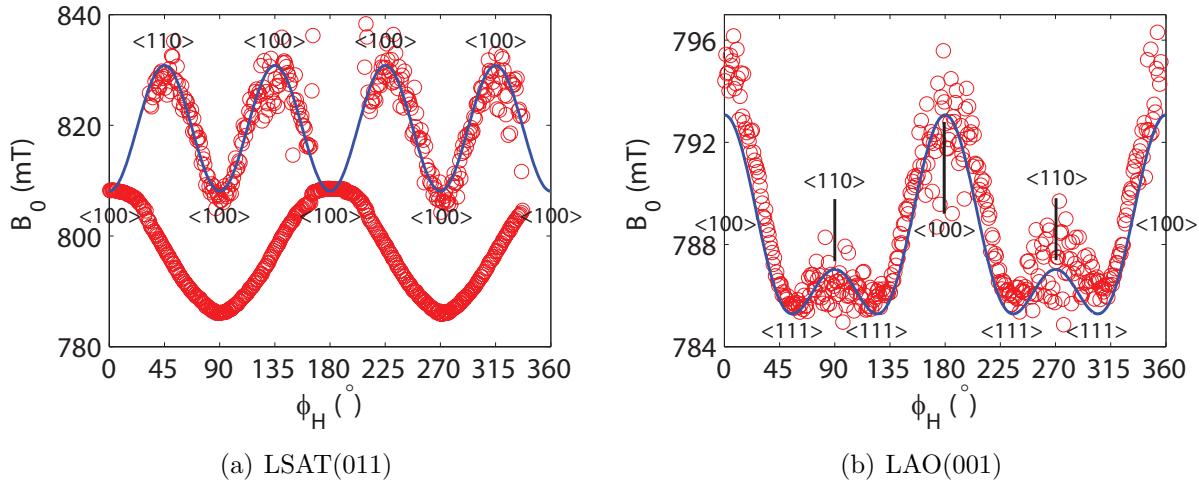


Figure 6.8 Dépendance angulaire du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm à 24,0 GHz en configuration HIP. Les orientations cristallographiques indiqués sur les graphiques correspondent à la modélisation, et non au substrat.

Le second indice d'anisotropie magnétocristalline provient d'un échantillon de LNMOm sur LAO(001), comme le montre la figure 6.8(b). En effet, les données expérimentales présentent un comportement angulaire caractéristique de l'anisotropie magnétocristalline cubique d'un échantillon orienté en (011). La courbe en bleu est modélisée pour un échantillon orienté en (011) avec des champs d'anisotropie  $H_1 = -4$  kA/m et  $H_2 = 0$ . Cette mesure suggère donc encore une fois que la maille cristalline de la couche ne s'oriente pas de la même façon que celle du substrat. Les deux mesures concordent puisqu'elles supposent toutes deux que la maille cristalline de la couche est *tournée* de  $45^\circ$  par rapport à la maille cristalline du substrat. Par contre, le signe du champ d'anisotropie est opposé dans les deux mesures. Cette inversion pourrait provenir de différentes contraintes dans le matériau, ce qui ne serait pas surprenant étant donné que l'épaisseur de la couche mince en (011) est environ trois fois plus grande que celle en (001) et que le substrat n'est pas le même. Tel que mentionné précédemment, l'énergie magnéto-élastique peut être considérée comme une modification de l'énergie magnétocristalline. Puisque le substrat en soi et l'orientation cristalline du substrat

sont différents pour ces deux échantillons, les contraintes ne sont sûrement pas les mêmes et affectent donc l'anisotropie magnétocristalline différemment. Mentionnons également que la mesure en HIP sur l'échantillon de LNMOm sur LSAT(111), présentée à la figure 6.4(e), montre une anisotropie très particulière qui ne semble pas être d'origine magnétostatique. Cette mesure ne possède toutefois pas la symétrie d'ordre 3 attendue pour un échantillon cubique orienté en (111). Si cette anisotropie était d'origine magnétocristalline, elle renforcerait l'hypothèse du désaccord entre la couche et le substrat.

Finalement, il est important de discuter de la validité des résultats. En effet, l'anisotropie magnétocristalline n'a pas pu être observée sur tous les échantillons, son champ d'anisotropie étant très faible par rapport à l'anisotropie de forme et les mesures difficiles à reproduire. De plus, elles sont en opposition avec le caractère épitaxial des couches, qui a pourtant été étudié en détail. Il est néanmoins possible que ce désaccord ne provienne pas réellement d'une couche mal orientée, mais bien de propriétés magnétiques particulières, induites par les fortes contraintes de la couche de mouillage. D'ailleurs, pour l'échantillon de LNMOm sur LSAT(011), l'anisotropie magnétocristalline est observée sur le pic correspondant à la couche de mouillage, qui ne peut logiquement pas être en désaccord avec le substrat.

### 6.3 Comportement en température

Dans cette section, les mesures prises en utilisant un cryostat sont présentées. Ce cryostat n'a pas été décrit dans la section méthodologie, car il n'a été utilisé que pour effectuer une seule mesure. Ce système utilise un porte échantillon en saphir servant de doigt froid. Il est important de mentionner que la température mesurée correspond à la température à la base du doigt froid. La valeur mesurée est donc imprécise et la variation en température doit être considérée plutôt que la température en soi.

La mesure effectuée sur un échantillon de LNMOm sur LAO(001) en configuration HIP est présentée à la figure 6.9. Cette figure indique que le champ de résonance augmente avec la température, alors que la largeur à mi-hauteur du pic de résonance diminue avec la température. Ces deux comportements correspondent aux résultats attendus. Afin de le démontrer, approximons l'anisotropie du matériau comme étant uniaxiale. Cette approximation n'est pas tout à fait exacte, étant donné que l'échantillon présente une anisotropie dans son plan, mais comme cette anisotropie est faible, l'approximation demeure valable. Il a été démontré par Carignan (2006) que la fréquence de résonance d'un échantillon ayant une anisotropie uniaxiale, dans le plan de l'échantillon est donnée par

$$\left( \frac{\omega_0}{\mu_0 |\gamma|} \right) = H_0 (H_0 - H_{\text{eff}}), \quad (6.11)$$

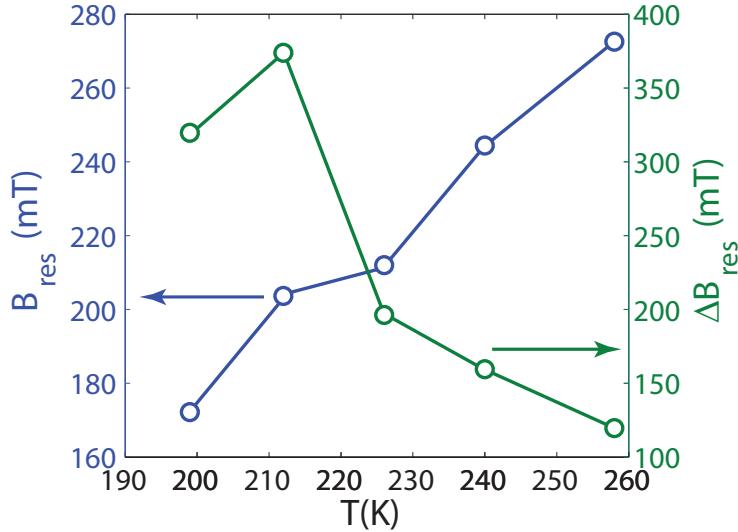


Figure 6.9 Champ de résonance et largeur à mi-hauteur du champ de résonance d'un échantillon de LNMOm sur LAO(001) en fonction de la température à 9 GHz.

où  $\omega_0$  est la fréquence de résonance,  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique,  $H_0$  est le champ appliqué et  $H_{\text{eff}}$  est le champ d'anisotropie. Pour un axe d'anisotropie difficile,  $H_{\text{eff}}$  est négatif. Or comme le champ d'anisotropie augmente avec l'aimantation, sa valeur absolue devrait augmenter lorsque la température diminue. Comme les mesures sont effectuées en cavité, le terme de gauche de l'équation 6.11 devrait être constant, la fréquence étant fixée. Le terme de droite doit donc demeurer constant également. Pour que ce soit possible,  $H_0$ , le champ appliqué ou champ de résonance, doit diminuer lorsque la température diminue.

En ce qui concerne le comportement de  $\Delta B_{\text{res}}$ , aucun modèle théorique pour le décrire n'a été étudié dans ce travail. Il est toutefois possible de constater que les données présentées ici concordent avec celles trouvées par Zhou *et al.* (2007), qui démontrent que  $\Delta B_{\text{res}}$  devrait augmenter avec une diminution de la température lorsque celle-ci est sous 320 K.

## CHAPITRE 7

### CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail était de raffiner notre compréhension de la structure et de la texture de couches épitaxiales de LNMO sur différents substrats à l'aide de mesures magnétiques. Une technique très efficace afin d'y arriver est la spectroscopie de résonance ferromagnétique angulaire. En effet, en analysant le comportement angulaire de différents échantillons, il est possible de modéliser leur anisotropie magnétique et ainsi de déduire quels phénomènes en sont la cause. Étant donné que le système de spectroscopie FMR disponible n'est pas très flexible en température, les échantillons doivent avoir une température de Curie s'approchant le plus possible de la température de la pièce afin qu'une résonance soit mesurable. Des études précédentes ont démontrées que la température de Curie d'échantillons présentant à la fois les phases ordonnées et désordonnées (phase mixte) est significativement plus élevée que celle d'échantillons ne présentant que la phase ordonnée. Des échantillons de LNMO mixtes ont donc été choisis pour la caractérisation. Dans ce chapitre, les différents résultats obtenus au cours de ce projet sont résumés et discutés d'après le modèle décrit dans la section 2.5, puis plusieurs avenues de recherche permettant de poursuivre l'analyse de ces matériaux seront décrites.

#### 7.1 Résumé et discussion des résultats

Différentes mesures effectuées sur des LNMO sont mentionnées dans la littérature. Ces mesures ont permis de mettre en évidence un ordre ferromagnétique à courte portée au dessus de la température de Curie (entre  $T_C$  et 400 K) à l'aide de mesures de spectroscopie Raman en fonction de la température (Iliev *et al.*, 2007) et de spectroscopie FMR en fonction de la température (Zhou *et al.*, 2007). Cet ordre à courte portée est considéré responsable de la résonance ferromagnétique observée au dessus de la température de Curie. Des mesures de spectroscopie FMR angulaires ont également fait ressortir la présence de deux phases magnétiques dont l'origine n'est pas clairement expliquée (Kazan *et al.*, 2010).

Avant de se lancer dans l'analyse des résultats, décrivons rapidement les différents échantillons étudiés. Les échantillons de LNMO ont été déposés par PLD au laboratoire des matériaux quantiques de l'Université de Sherbrooke. Les substrats utilisés sont LSAT(001), LSAT(011) et LSAT(111). Le LSAT a été choisi pour ses propriétés isolantes limitant les pertes dans les cavités micro-ondes de la spectroscopie FMR, ainsi que pour sa surface plus

lisse que le LAO. Un échantillon de LNMOm sur LAO(001) a été également fourni par Man-gala Singh du laboratoire de matériaux quantiques dans le cadre d'un stage d'été de l'auteur. Certains résultats obtenus sur cet échantillon ont été utilisés dans ce travail.

Les échantillons ont d'abord été caractérisés par magnétométrie statique. Les principaux résultats sont présentés dans le tableau 7.1. Les mesures ont été faites à l'aide d'un VSM ou d'un SQUID dépendamment des paramètres de mesure nécessaires. Les phases ordonnées et désordonnées produisant des transitions à des températures différentes, la présence de deux transitions sur des courbes d'aimantation en fonction de la température a confirmé les propriétés structurales des échantillons. Les températures de transition ont ensuite été caractérisées avec précision par les méthodes du point d'inflexion et de l'effet magnétocalorique. Le tableau 7.1 montre que les températures de transition des phases ordonnées sont toutes très similaires, soit entre 269 et 271 K. Par contre, les températures de transitions des phases désordonnées varient considérablement, soit allant de 65 à 103 K. Une troisième phase semble également être présente à très basse température pour l'échantillon sur du LSAT(001). Il est possible que celle-ci ne soit observable que sur cet échantillon car la température de transition de sa phase désordonnée est plus élevée que les autres ce qui fait qu'elles sont plus faciles à distinguer. Ce tableau nous montre également que les épaisseurs des couches et les fractions volumiques des phases ordonnées, toutes estimées à partir d'une comparaison de l'aimantation des échantillons avec l'aimantation théorique de chaque phase, ne varient pas beaucoup d'un échantillon à l'autre. En effet, les épaisseurs varient entre 400 et 450 nm, alors que les fractions volumiques sont entre 58 et 65 %. Comme les paramètres présentés dans le tableau 7.1 varient peu d'un échantillon à l'autre, il est probable que les différences d'anisotropie magnétique qui seront observées plus loin proviennent de la texture de la couche mince plutôt que de la composition ou de l'épaisseur de celle-ci.

Tableau 7.1 Résumé des propriétés magnétiques des échantillons obtenues par magnétométrie statique.

Substrat	Températures de transitions (K)			F(%)	e (nm)
	ordonnée	désordonnée	autre		
LSAT(001)	269.5 $\pm$ 0.5	103 $\pm$ 10	$\approx$ 10	61.6	406
LSAT(011)	269 $\pm$ 1	65 $\pm$ 10	—	58.8	445
LSAT(111)	271 $\pm$ 1	70 $\pm$ 10	—	64.8	433

Les processus d'aimantation thermiquement activés ont également été caractérisés à partir de mesures d'aimantation rémanente en fonction de la température, de courbes *field cooled* et de courbes *zero field cooled*. Comme les processus thermiquement activés reflètent la complexité de la texture, ces mesures semblent indiquer que l'échantillon sur du LSAT(111)

possède la texture la plus complexe, alors que l'échantillon sur du LSAT(011) a une texture beaucoup plus simple. De plus, les mesures d'aimantation rémanente en fonction de la température semblent indiquer que la transition de phase est plus graduelle pour l'échantillon sur du LSAT(111).

Les échantillons ont ensuite été caractérisés par spectroscopie FMR. L'anisotropie des échantillons a été évaluée à l'aide de mesures angulaires à une fréquence de 24 GHz. Les résultats sont présentés dans le tableau 7.2. Ces mesures font ressortir deux comportements magnétiques distincts, formant deux familles de pics de résonance. Des mesures EPR sur les substrats ont démontrées que le substrat ne pouvait pas produire une des deux familles. De façon similaire, des mesures sur des couches de LNMO<sub>0.9</sub> ont montrées que la phase désordonnée ne pouvait pas causer ce signal FMR. Après analyse, nous sommes venus à la conclusion que la famille de pics de forte intensité provient de la partie de la couche mince dont les contraintes sont relaxées et que l'autre famille de pics provient de la couche de mouillage fortement sous contraintes.

Les axes d'anisotropie utilisés afin de modéliser la couche relaxée des différents échantillons sont présentés dans le tableau 7.2. Notre hypothèse, qui sera discuté par la suite, est que la source de cette anisotropie est magnétostatique, provenant de la forme des agrégats ordonnés dans la matrice désordonnée. Ce tableau montre que les échantillons sur du LSAT(001) et sur du LSAT(111) sont formés de quatre axes d'anisotropie inclinés par rapport à l'axe OOP de 17°. Ce comportement est logique pour un échantillon sur un substrat de LSAT(001) puisque le LNMO<sub>0.9</sub> a une structure monoclinique, pouvant donc être inclinée parallèlement aux quatres côtés de l'échantillon. Ces inclinaisons pourraient produire des croissances préférentielles induisant différentes formes d'agrégats ordonnés. Par contre, une analyse similaire nous porterait à croire à une anisotropie d'ordre trois dans l'échantillon sur du LSAT(111), ce qui n'est pas le cas. Pour ce qui est de l'échantillon sur LSAT(011), il ne présente qu'un seul pic de résonance, qui peut être modélisé à l'aide d'une anisotropie biaxiale (orthorhombique). Ces résultats montrent que l'échantillon sur du LSAT(111) a une anisotropie plus complexe que l'échantillon sur du LSAT(011), ce qui concorde avec les mesures de magnétométrie.

Des mesures à différentes fréquences sur l'échantillon sur LSAT(011) ont ensuite été effectuées. Ces mesures ont permis de mettre en évidence une relation linéaire entre le champ de résonance et l'aimantation de l'échantillon. Cette correspondance a permis à la fois de suggérer que l'anisotropie est d'origine magnétostatique et d'obtenir une approximation du facteur de forme des agrégats qui causeraient cette anisotropie. Le facteur de forme obtenu est de l'ordre de 1, correspondant à des agrégats très aplatis. Ces mesures ont également permis d'obtenir un facteur  $g$  d'environ 2.07, ce qui est près de la valeur théorique de 2.0023 d'un spin libre.

Tableau 7.2 Axes d'anisotropie magnétiques des pics principaux des différents échantillons obtenus par spectroscopie FMR à 24 GHz.

Substrat	$\varphi$ (°)	$\theta$ (°)	$\psi$ (°)	$H_{d,x}$ (kA/m)	$H_{d,y}$ (kA/m)	$H_{d,z}$ (kA/m)
LSAT(001)	0	17	0	0	0	-45
	90	17	0	0	0	-45
	180	17	0	0	0	-48
	270	17	0	0	0	-50
LSAT(011)	0	0	0	-12	0	-57
LSAT(111)	0	17	0	0	0	-58
	90	17	0	0	0	-58
	180	17	0	0	0	-53
	270	17	0	0	0	-52

L'anisotropie des pics secondaires n'a pas pu être modélisée en détail. Toutefois, une anisotropie magnétocristalline claire a pu être observée sur les pics secondaires des échantillons sur du LSAT(011) et sur du LAO(001). Ces deux mesures supposent que la maille cristalline ne s'oriente pas dans la même direction que la maille du substrat. Ce résultat est très surprenant pour des matériaux ayant des propriétés cristallines aussi similaires. Toutefois, ces deux mesures suggèrent un alignement de l'axe (001) du substrat avec l'axe (011) de la couche et vice-versa. Ces mesures suggèrent donc la même rotation de la couche par rapport au substrat et sont donc cohérentes entre elles.

Finalement, les mesures en température effectuées à l'aide d'un cryostat sont présentées. Les résultats obtenus, soit une augmentation du champ de résonance et une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance avec la température correspondent aux comportements attendus.

## 7.2 Travaux futurs

Dans cette étude, plusieurs propriétés des LNMO sont abordées en surface, mais ne sont pas approfondies par manque de temps. En effet, le comportement du champ d'anisotropie pour un échantillon dans une position en fonction de la fréquence a été étudié. Il serait intéressant d'étudier la variation de l'anisotropie complète des différents échantillons en fonction de la fréquence. Celà impliquerait de refaire une caractérisation complète de chaque échantillon à chaque fréquence, ce qui demanderait énormément de temps de mesure. De plus, l'analyse des résultats de ce travail indique que le champ d'anisotropie augmente avec l'aimantation du matériau et donc avec la fréquence de la cavité. Or plus ce champ d'anisotropie est élevé, plus il est facile d'analyser le comportement angulaire des courbes. Il aurait donc été intéressant

d'effectuer la caractérisation à l'aide de la cavité de 38 GHz, plutôt qu'avec celle de 24 GHz.

Un autre effet qui n'a été qu'effleuré dans ce travail, mais dont l'étude semble prometteuse est le comportement en température de la spectroscopie FMR. En effet, le système disponible pendant ce travail ne permet pas les mesures angulaires en utilisant le cryostat. Il aurait été très intéressant d'étudier le comportement de l'anisotropie des échantillons en fonction de la température. En effet, comme les différents champs d'anisotropie ne varient pas de la même façon en fonction de la température et de l'aimantation, de nouvelles conclusions quant à l'origine des différents phénomènes influençant les propriétés magnétiques des LNMO aurait pu être déduites. Il aurait également été possible de faire des mesures de spectroscopie FMR sur des LNMOo et ainsi limiter l'importance de l'énergie magnétostatique dans les échantillons. Cela aurait également permis de faire des mesures sur d'autres systèmes similaires, comme des LCMO ( $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ ) et de comparer les résultats obtenus avec ceux des LNMO.

Finalement, l'étude de l'effet de l'épaisseur de la couche sur l'anisotropie de l'échantillon pourrait apporter de nouvelles conclusions au projet. En effet, comme la couche de mouillage a un comportement différent du reste de la couche mince, il serait intéressant d'étudier la variation de l'aire sous la courbe des pics de résonance en fonction de l'épaisseur de la couche. À la limite, une couche ultramince devrait présenter uniquement le comportement de la couche de mouillage. Une étude en fonction de l'épaisseur confirmerait donc certaines hypothèses émises dans ce travail.

## RÉFÉRENCES

- ARROTT, A. (1957). Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherms. *Physical Review*, 108, 1394–1396.
- BENATMANE, N., CRANE, S. P., ZAVALICHE, F., RAMESH, R. et CLINTON, T. W. (2010). Voltage-dependent ferromagnetic resonance in epitaxial multiferroic nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 96, 082503.
- BULL, C. L., GLEESON, D. et KNIGHT, K. S. (2003). Determination of B-site ordering and structural transformations in the mixed transition metal perovskites  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  and  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4927–4936.
- CARIGNAN, L.-P. (2006). *Étude des interactions dipolaires magnétiques dans les réseaux de nanofils ferromagnétiques*, Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal.
- CARIGNAN, L.-P., COCHRANE, R. W. et MÉNARD, D. (2008). Design of a compensated signal rod for low magnetic moment sample measurements with a vibrating sample magnetometer. *The Review of scientific instruments*, 79, 035107.
- CHAGNON, D. (2009). *Étude des propriétés magnétiques d'échantillons multiferroïques*, Rapport de stage, École Polytechnique de Montréal.
- COEY, J. M. D. (2010). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press.
- GAO, G., WANG, Y., JIANG, Y., FEI, L., CHAN, N., CHAN, H. et WU, W. (2011). Epitaxial growth and rectification characteristics of double perovskite oxide  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  films on  $\text{Nb}-\text{SrTiO}_3$  single crystal substrates. *Thin Solid Films*, 519, 6148.
- GOODENOUGH, J. B., WOLD, A., ARNOTT, R. J. et MENYUK, N. (1961). Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing  $\text{Mn}^{3+}$ . *Physical Review*, 124, 373–384.
- GUO, H., BURGESS, J., STREET, S., GUPTA, A., CALVARESE, T. G. et SUBRAMANIAN, M. A. (2006). Growth of epitaxial thin films of the ordered double perovskite  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  on different substrates. *Applied Physics Letters*, 89, 022509.
- GUREVICH, A. G. et MELKOV, G. A. (1996). *Magnetization, Oscillations and Waves*. CRC Press.
- HASHISAKA, M., KAN, D., MASUNO, A., TAKANO, M., SHIMAKAWA, Y., TERASHIMA, T. et MIBU, K. (2006). Epitaxial growth of ferromagnetic  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  with ordered double-perovskite structure. *Applied Physics Letters*, 89, 032504.

- HILL, N. A. (2000). Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 6694–6709.
- HUEPPERS, H., LEUERER, T., SCHNAKENBERG, U., MOKWA, W., HOFFMANN, M., SCHNELLER, T., BOETTGER, U. et WASER, R. (2002). PZT thin films for piezoelectric microactuator applications. *Sensors and Actuators A*, 97-98, 680.
- ILIEV, M. N., GOSPODINOV, M. M., SINGH, M. P., MEEN, J., TRUONG, K. D. et FOURNIER, P. (2009). Growth, magnetic properties, and Raman scattering of  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  single crystals. *Journal of Applied Physics*, 023515.
- ILIEV, M. N., GUO, H. et GUPTA, A. (2007). Raman spectroscopy evidence of strong spin-phonon coupling in epitaxial thin films of the double perovskite  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ . *Applied Physics Letters*, 90, 151914.
- JAHN, H. A. et TELLER, E. (1937). Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 161, 220–235.
- KAZAN, S., MIKAILZADE, F. A., ÖZDEMİR, M., AKTAŞ, B., RAMEEV, B., INTEPE, A. et GUPTA, A. (2010). Ferromagnetic resonance in double perovskite epitaxial thin films of  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  on  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{NdGaO}_3$  substrates. *Applied Physics Letters*, 97, 072511.
- KITTEL, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc.
- LACROIX, C. (2010). *Propriétés magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une éprouvette semi-conductrice*, Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.
- LAVERDIÈRE, J. (2011). *Compétition entre les phases ferromagnétique métallique et ordre de charges à l'interface de manganites à magnétorésistance colossale*, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke.
- LIU, H., MIAO, X., WANG, P., YANG, M., BU, W., LI, D. et DU, Y. (2009). More accurate calculations of the magnetic entropy changes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 3221–3224.
- NAN, C.-W., BICHURIN, M. I., DONG, S., VIEHLAND, D. et SRINIVASAN, G. (2008). Multiferroic magnetoelectric composites : Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*, 103, 031101.
- O'HANDLEY, R. C. (2000). *Modern Magnetic Materials : Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- OTSUBO, S., MINAMIKAWA, T., YONEZAWA, Y., MORIMOTO, A. et SHIMIZU, T. (1990). Thermal Analysis of Target Surface in the Ba-Y-Cu-O Film Preparation by Laser Ablation Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29, L73–L76.

- RAMESH, R. et SPALDIN, N. A. (2007). Multiferroics : progress and prospects in thin films. *Nature Materials*, 97-98, 21.
- ROGADO, N. S., LI, J., SLEIGHT, A. W. et SUBRAMANIAN, M. A. (2005). Magnetocapacitance and Magnetoresistance Near Room Temperature in a Ferromagnetic Semiconductor :  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ . *Advanced Materials*, 17, 2225–2227.
- ROY, A., GUPTA, R. et GARG, A. (2011). Multiferroic Memories. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2012, 926290.
- ROYER, D. et DIEULESAINT, E. (1974). *Ondes élastiques dans les solides : application au traitement du signal*. Masson et cie.
- SCHMIDT, N. (2011). *Étude sur la transition de phase ferromagnétique/paramagnétique de nanoagrégats de MnP*, Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal.
- SINGH, M., TRUONG, K., JANDL, S. et FOURNIER, P. (2009). Long-range Ni/Mn structural order in epitaxial double perovskite  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  thin films. *Physical Review B*, 79, 224421.
- SINGH, M. P., TRUONG, K. D. et FOURNIER, P. (2007). Magnetodielectric effect in double perovskite  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  thin films. *Applied Physics Letters*, 91, 042504.
- SINGH, M. P., TRUONG, K. D., FOURNIER, P., RAUWEL, P., RAUWEL, E., CARGNAN, L. P. et MÉNARD, D. (2008). Anomalously large ferromagnetic Curie temperature of epitaxial  $\text{Bi}_2\text{CoMnO}_6$  thin films. *Applied Physics Letters*, 92, 112505.
- SKOMSKI, R. (2008). *Simple Models of Magnetism*. Oxford University Press.
- TRUONG, K., SINGH, M., JANDL, S. et FOURNIER, P. (2009). Influence of Ni/Mn cation order on the spin-phonon coupling in multifunctional  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  epitaxial films by polarized Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 80, 1–8.
- ZHAO, T., SCHOL, A., ZAVALICHE, F., LEE, K., BARRY, M., DORAN, A., CRUZ, M. P., CHU, Y. H., EDERER, C., SPALDIN, N. A., DAS, R. R., KIM, D. M., BAEK, S. H., EOM, C. B. et RAMESH, R. (2006). Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  films at room temperature. *Nature Materials*, 5, 823.
- ZHOU, S., SHI, L., YANG, H. et ZHAO, J. (2007). Evidence of short-range magnetic ordering above  $T_C$  in the double perovskite  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ . *Applied Physics Letters*, 91, 172505.

## ANNEXE A

### Propriétés élastiques des matériaux

Les propriétés élastiques sont la capacité d'un matériau de se déformer sous l'action d'une contrainte. Nous allons donc d'abord définir les déformations, ensuite les contraintes et finalement établir le lien qui les unit.

#### Déformations

Selon l'exemple simplifié d'un fil, une déformation est le changement de sa longueur normalisée par rapport à sa longueur initiale. En d'autres mots, si le fil a une longueur  $L$ , la déformation sera de :

$$e = \frac{\Delta L}{L}. \quad (\text{A.1})$$

Par ailleurs, si nous représentons la position sur le fil par  $u(x)$ , et que nous voulons connaître la déformation d'une longueur infinitésimale de fil dénotée par  $u(x + \Delta x) - u(x)$ , tel que présenté à la figure A.1, nous obtiendrons alors l'équation suivante

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{u(x + \Delta x) - u(x)}{\Delta x} = \frac{du}{dx}. \quad (\text{A.2})$$

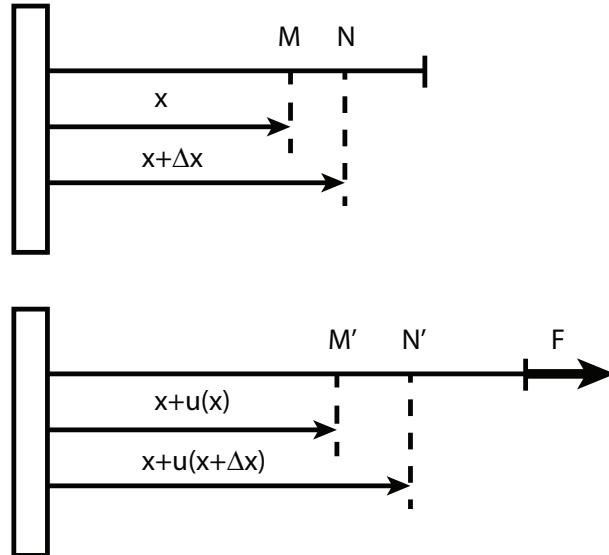


Figure A.1 Schéma de l'étirement d'un fil

Par contre, cette équation n'est valide que dans le cas unidimensionnel. Or comme nous souhaitons appliquer ce modèle à des solides, nous devons la généraliser. Comme il a été démontré dans (Royer et Dieulesaint, 1974), nous pouvons écrire

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (\text{A.3})$$

Il est clair d'après l'équation précédente que le tenseur de déformation est symétrique

$$e_{ij} = e_{ji}, \quad (\text{A.4})$$

ce qui veut dire que nous aurons 6 composantes distinctes plutôt que 9.

## Contraintes

Les contraintes sont les forces à l'origine des déformations. Elles peuvent être externes (tensions sur des pièces en rotation, etc.) ou internes (tensions sur des nanoparticules causées par une différence de coefficients de dilatation thermique, etc.). Soit la composante  $i$  de la force  $\Delta F$ ,  $\Delta F_i$ , appliquée sur une unité de surface  $\Delta s_k$  perpendiculaire à l'axe  $k$  par la matière située du côté des  $x_k$  croissants. La contrainte sera définie comme

$$\sigma_{ik} = \lim_{\Delta s_k \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta F_i}{\Delta s_k} \right). \quad (\text{A.5})$$

Il est alors possible de démontrer que  $\sigma_{ik}$  forme un tenseur symétrique ( $\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$ ) et nous avons donc encore une fois 6 composantes distinctes plutôt que 9 (Royer et Dieulesaint, 1974).

## Description tensorielle

Finalement, comme les deux tenseurs que nous voulons relier sont d'ordre 2, le tenseur qui les liera sera d'ordre 4 et nous pouvons l'écrire de la façon suivante

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} e_{kl} \quad (\text{A.6})$$

où

$$c_{ijkl} = \left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial e_{kl}} \right)_{e_{kl}=0}. \quad (\text{A.7})$$

Le tenseur  $c_{ijkl}$  se nomme le tenseur des rigidités élastiques et il est symétrique de plusieurs façons. En effet, comme  $\sigma_{ij}$  est symétrique,  $c_{ijkl} = c_{jikl}$  et, de la même façon, comme  $e_{kl}$  est symétrique,  $c_{ijkl} = c_{ijlk}$ . Ce qui signifie que nous aurons 36 composantes indépendantes plutôt que 81. Finalement, un développement mathématique nous permet de constater que

$c_{ijkl} = c_{klji}$ , ce qui diminue encore le nombre de composantes indépendantes à 21 (Royer et Dieulesaint, 1974). Dans le cas du système cubique, le tenseur des rigidités élastiques prend la forme suivante, en notation contractée

$$c_{mn} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{A.8})$$

## ANNEXE B

### Confirmation des résultats FMR

Cette annexe présente des résultats offrant une validation indépendante des mesures de spectroscopie FMR discutées dans ce travail. Tout d'abord, des mesures EPR des substrats ont été effectuées sur un système classique à Trinity College Dublin. Il est important de souligner qu'un spectre FMR et un spectre EPR sont très similaires. On parle généralement de EPR en régime paramagnétique et de FMR en régime ferromagnétique, mais les deux systèmes mesurent les mêmes propriétés. Ces mesures, présentées à la figure B.1, montrent que le LAO présente plusieurs pics, alors qu'aucun pic n'a pu être mesuré sur le LSAT. Les pics de résonance du LAO sont beaucoup trop étroits et de beaucoup trop faible intensité pour être responsables du signal observé dans les LNMOm. Ces mesures éliminent donc les substrats comme source des pics de résonance des LNMOm.

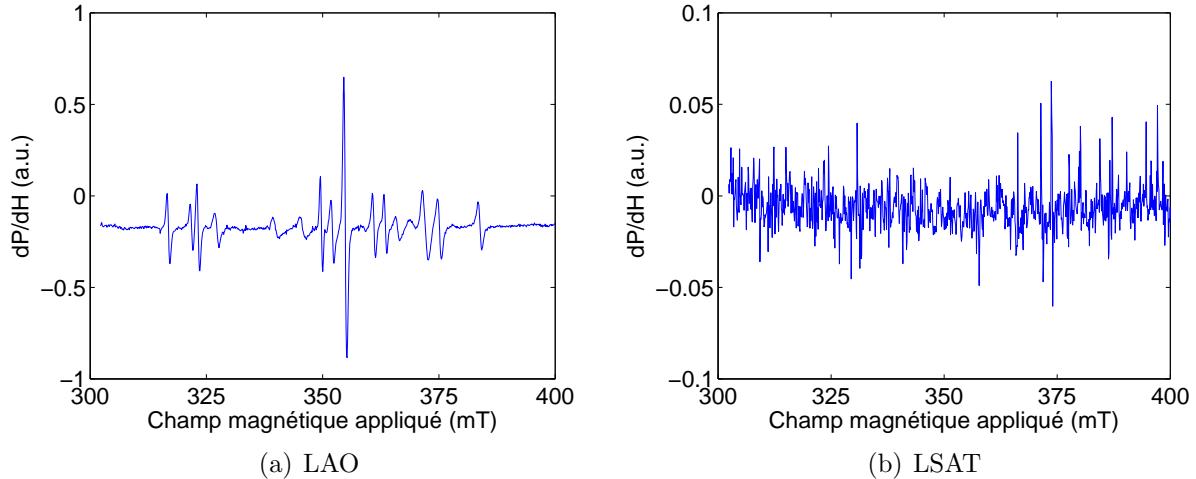


Figure B.1 Spectres EPR des substrats de LAO et LSAT à 9.5 GHz

De plus, une mesure d'un échantillon de LNMOd/LAO(001), présentée à la figure B.2, prise sur le système FMR montre que la phase désordonnée des LNMO n'a pas de signal FMR. Ces résultats démontrent que le signal FMR mesuré sur les LNMOm ne peut qu'être produit par la phase ordonnée des couches minces.

Finalement, afin de confirmer le comportement FMR des LNMOm observé, des mesures sur différents échantillons ont été effectuées sur le système EPR. En particulier, la figure B.3(a) montre deux pics clairement définis, ce qui confirme les deux familles de pics discutées

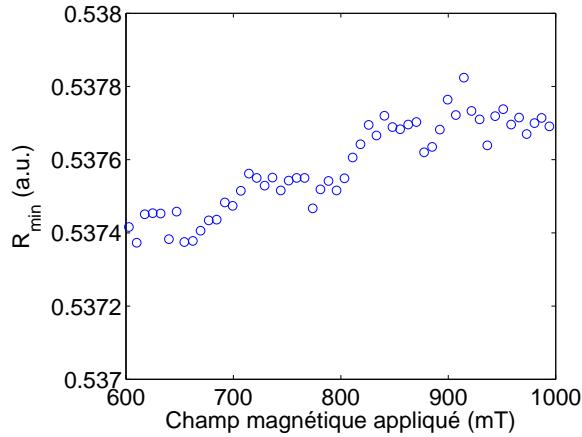


Figure B.2 Spectres FMR d'un échantillon de LNMOd/LAO(001) à 24.0 GHz.

tout au long du travail. Ensuite, la figure B.3(b) montre, bien que ce ne soit pas aussi clair, que le pic principal se divise en trois pics distincts à certaines positions. En effet, on voit sur cette figure deux pics de résonance entre 325 et 350 mT et un autre pic de plus faible intensité sous 325 mT. Les mesures effectuées à Trinity College Dublin sont donc en accord avec les mesures effectuées sur le système FMR maison.

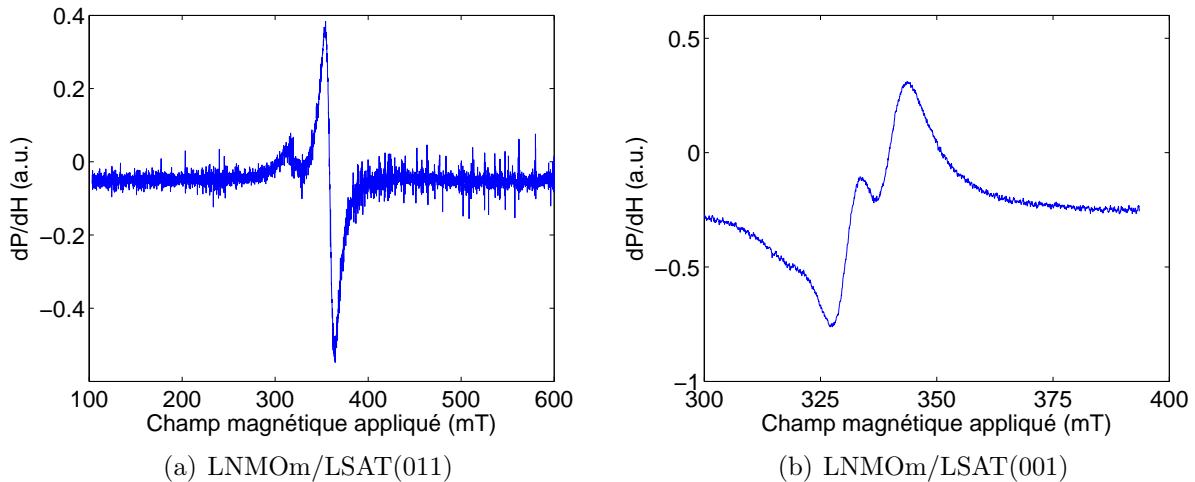


Figure B.3 Spectres EPR d'un échantillon de LNMOm/LSAT(011) et d'un échantillon de LNMOm/LSAT(001) à 9.5 GHz