

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie Matériaux Télécommunications

Synthèse et étude des couches minces composites multiferroïques à base des bronzes de tungstène quadratiques

Par

Thameur HAJLAOUI

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux
29 septembre 2017

Jury d'évaluation

Président du jury et
Examineur interne

Prof. Daniel GUAY
INRS-Énergie, Matériaux Télécommunications

Examineur externe

Dr. Mario MAGLIONE
*Institut de Chimie de la Matière Condensée de
Bordeaux
Université de Bordeaux*

Examineur externe

Dr. Riad NECHACHE
École de technologie supérieure-Montréal

Directeur de recherche

Prof. Alain PIGNOLET
INRS-Énergie, Matériaux Télécommunications

Résumé

En permettant la coexistence de plusieurs propriétés ferroïques (ferroélectriques, ferromagnétiques, ferroélastiques, etc.) dans le même matériau, les multiferroïques pourraient se révéler extrêmement prometteurs pour améliorer des dispositifs existants tant au niveau de leur performance, au niveau de leur intégrabilité qu'au niveau de leur consommation d'énergie. En particulier, les multiferroïques composites permettent de diversifier les systèmes étudiés en offrant la possibilité de combiner les propriétés fonctionnelles des meilleurs matériaux ferroïques monophasés connus ainsi que d'avoir des couplages plus importants que ceux d'un matériau multiferroïque monophasé entre les différentes composantes ferroïques individuelles constituant le matériau composite. Le développement des couches minces possédants de bonnes propriétés fonctionnelles à température ambiante présente un défi majeur, mais est central pour la réalisation de nouveaux dispositifs microélectroniques et photoniques intégrés, utilisant les propriétés de matériaux multiferroïques.

C'est dans ce contexte que nous avons décidé de synthétiser et d'étudier des couches minces composites qui possèdent des propriétés multiferroïques à température ambiante, et c'est cet objectif qui nous a guidés durant cette thèse. D'un autre côté, de nouveaux matériaux céramiques ayant la structure des bronzes de tungstène quadratiques de formulation $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (TTB-Ln : Ln = Sm^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} ...) ont été synthétisés récemment et se sont révélés être des composites multiferroïques à température ambiante. C'est dans un article qui date de 2009 que *Josse et al* ont montré que l'hexaferrite de baryum ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: BaFO) – un composé magnétique – se forme spontanément pendant la synthèse des céramiques ferroélectriques TTB-Ln, donnant naissance à des céramiques composites qui possèdent donc des propriétés multiferroïques à température ambiante [1]. Il a été montré aussi que la nature de l'ion lanthanide (Ln) occupant les sites carrés de la structure TTB est le paramètre cristalochimique le plus important permettant de contrôler à la fois la nature ferroélectrique et la formation de la phase magnétique dans les composites TTB-Ln/BaFO.

L'objectif de cette thèse est de synthétiser des couches minces par ablation laser pulsé (PLD) en utilisant ces céramiques composites de TTB-Ln/BaFO comme cibles et de tester si ces couches minces se comportent ou non (de point de vue de leurs propriétés physiques) de la même manière

que les céramiques composites de composition chimique similaire. Ensuite, nous optimisons les paramètres expérimentaux (conditions de dépôt, composition chimique, qualité des couches etc.) afin d'améliorer les propriétés multiferroïques des couches obtenues. La PLD a été choisie pour déposer les couches minces en raison de sa capacité à préserver la stœchiométrie de matériaux complexes (pérovskites, hexaferrite, TTB, etc.).

La thèse est organisée de la manière suivante : dans un premier temps les principales étapes de synthèse des céramiques TTB-Ln ainsi que leurs propriétés structurales et multiferroïques sont discutées. Les meilleures céramiques (densité ≥ 90 %, bonnes propriétés multiferroïques) ont été ensuite utilisées comme cibles lors du dépôt par PLD. En raison des propriétés multiferroïques importantes des céramiques composites TTB-Eu/BaFO, nous avons commencé par les utiliser pour synthétiser des couches minces multiferroïques à base des structures TTB-Eu. L'optimisation des conditions de dépôt nous a permis de synthétiser des couches minces TTB-Eu épitaxiées sur des substrats SrTiO₃(100) dopés au niobium (NSTO(100)). Ensuite, nous avons montré que les couches épitaxiées TTB-Eu sont sous contraintes compressives dans le plan, contraintes qui sont dues à un désaccord de maille positif, estimé à environ + 0,826 %, par rapport à la structure du substrat. Des études structurales approfondies nous ont aussi permis de déterminer les différentes relations d'épitaxie et de montrer que la maille quadratique des couches minces est tournée dans le plan du substrat d'un angle de $\pm 18^\circ$ par rapport à la structure cubique de celui-ci. La bonne microstructure (rugosité faible, surface homogène, etc.) nous a permis de bien caractériser les propriétés ferroélectriques de ces couches. En effet, nous avons montré que les propriétés ferroélectriques mesurées macroscopiquement à température ambiante sont conservées à l'échelle nanométrique en utilisant la microscopie à force piézoélectrique. En plus, nous avons montré – en caractérisant les propriétés magnétiques des couches – la formation des particules nanométriques de BaFO noyées dans la phase ferroélectrique TTB-Eu, démontrant la nature multiferroïque des couches minces composites épitaxiées synthétisées.

Les résultats obtenus en étudiant les couches minces synthétisées sur des substrats NSTO(100) nous ont encouragé à étudier aussi des couches déposées sur des substrats à base de silicium (Si(100)), pertinents pour les domaines d'application évoqués ci-haut, en particulier l'utilisation de ces couches dans des dispositifs intégrés. Les substrats Si(100) utilisés ont été recouverts d'une fine couche de platine (Pt) qui a été utilisée plus tard comme électrode inférieure pour les

mesures ferroélectriques et électromécaniques microscopiques. L'optimisation des conditions de croissance sur ces substrats (Pt/Si(100)) a permis la synthèse des couches hautement orientées parallèlement à l'axe c de la structure quadratique TTB-Eu. En étudiant – microscopiquement et macroscopiquement – les propriétés ferroélectriques de ces couches, nous avons montré que leurs propriétés sont bien meilleures comparées à celles des couches minces synthétisées sur des substrats NSTO, ainsi que par rapport aux céramiques de composition chimique similaire. En outre, nous avons montré une bonne endurance des propriétés ferroélectriques de ces couches, avec une polarisation rémanente qui ne diminue que d'environ 30 % de sa valeur initiale après 10^9 cycles. Malgré l'amélioration encourageante des propriétés ferroélectriques, ces couches sont toujours caractérisées par des propriétés magnétiques relativement faibles. Néanmoins, la présence même des propriétés magnétiques dans ces couches est une solide confirmation de la nature composite de celles-ci, ainsi que de l'existence de leurs propriétés multiferroïques.

La deuxième étape de notre travail consiste à étudier les propriétés structurales et fonctionnelles des couches minces TTB-Ln en fonction de la nature de l'ion lanthanide pour $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ et Eu^{3+} . Ce choix est justifié par : – la volonté d'élargir l'étude afin de couvrir d'autres TTB niobates ainsi que – de tester l'effet de l'ion lanthanide (la composition chimique) sur les propriétés des couches minces. L'étude structurale de ces couches a montré une croissance orientée parallèlement à l'axe c de la phase principale TTB-Ln dans des conditions de synthèse très similaires (optimales). En plus, cette étude a révélé la présence dans tous les cas d'une quantité faible d'hexaferrite de baryum, attestant la nature multiferroïque de ces couches minces. Nous avons déterminé qu'à la fois les propriétés structurales et les propriétés ferroélectriques ainsi que les propriétés magnétiques sont toutes dépendantes de la nature de l'ion lanthanide. Similairement à ce qui a été déterminé pour les céramiques, nous avons pu expliquer les tendances de la variation des propriétés fonctionnelles en fonction de la nature de l'ion lanthanide par les distorsions qui affectent le réseau cristallographique de la structure TTB-Ln en raison de l'accommodation partielle des ions Ln dans les sites carrés de cette structure. Les meilleures propriétés ferroélectriques ont été obtenues dans des couches minces TTB-Nd qui possèdent la polarisation spontanée la plus importante par rapport aux couches minces contenant d'autres types d'ions lanthanides. Notamment, les couches minces TTB-Nd sont caractérisées par des propriétés ferroélectriques robustes, qui ne sont que peu affectées par la fatigue ferroélectrique. Nous avons testé ensuite l'effet de la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt sur ces

propriétés. En ce qui concerne la croissance, nous avons obtenu des couches hautement orientées selon l'axe *c* à pression d'oxygène de 1 mTorr et des couches polyorientées à pressions d'oxygène plus élevées (nous avons utilisé 10 mTorr comme exemple). Tandis que les couches déposées à 1 mTorr (hautement orientées) possèdent la polarisation ferroélectrique la plus importante, les couches déposées à pression d'oxygène de 10 mTorr (polyorientées) possèdent les propriétés ferroélectriques les plus résistantes à la fatigue ferroélectrique avec une polarisation macroscopique qui ne diminue que d'approximativement 8 % et de 12 % de sa valeur initiale respectivement après 10^6 et 10^8 cycles ferroélectriques successifs, mettant en évidence une exceptionnelle endurance ferroélectrique. Nous avons expliqué cette endurance importante de la ferroélectricité par la présence d'une concentration plus réduite de défauts d'oxygène dans les couches déposées à pression d'oxygène plus importante, attestant l'importance de ce paramètre de dépôt sur l'amélioration des propriétés fonctionnelles, même si cela se produit au dépens de l'orientation cristalline.

Cette thèse a permis la synthèse de nouvelles couches minces composites multiferroïques à température ambiante. Elle a permis également de comprendre la physique qui gouverne les propriétés fonctionnelles de ces couches ainsi que de déterminer les paramètres expérimentaux assurant l'amélioration et potentiellement le contrôle de ces propriétés. D'autre part, notre étude a ouvert la porte à de nombreuses perspectives prometteuses, tant au niveau scientifique qu'au niveau de l'amélioration technologique où nos couches minces peuvent être utilisées dans des dispositifs intégrés pouvant bénéficier de l'utilisation des propriétés multiferroïques ou magnétoélectriques et qui peuvent fonctionner à température ambiante, ce qui n'est pas toujours possible pour des couches minces d'autres composées multiferroïques.



Thameur Hajlaoui

Étudiant



Alain Pignolet

Directeur de Recherche

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au centre Énergie, Matériaux Télécommunications de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ÉMT), au sein du laboratoire Ferroic-Lab sous la direction du Professeur Alain Pignolet.

Je tiens à remercier l'INRS-ÉMT, la Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de la Tunisie (MESRS) ainsi que la Mission Universitaire de Tunisie en Amérique du Nord pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser mes études de doctorat dans le cadre d'une entente entre le Québec (Canada) et la Tunisie.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Alain Pignolet pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour l'orientation du travail. Je lui adresse l'expression de ma profonde gratitude. Je remercie également Prof. Pignolet pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité ainsi que pour ses qualités scientifiques. Je remercie Prof. Pignolet tout particulièrement pour ses qualités humaines et sa patience ainsi que pour tout ce qu'il m'a appris durant mon parcours scientifique dans son équipe et sous sa supervision.

J'aimerais également remercier le Professeur Daniel Guay de l'INRS-ÉMT d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse ainsi que pour l'évaluation de ce travail en tant qu'examinateur interne. Je tiens aussi à exprimer ma très grande reconnaissance au Dr. Mario Maglione directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et au Dr. Riad Nechache de l'École de Technologie Supérieure de Montréal (ÉTS) pour avoir consacré de leur temps précieux à l'évaluation de cette thèse en tant qu'examineurs externes.

J'aimerais remercier également le Dr. Michaël Josse, de l'ICMCB d'avoir défriché le terrain durant ses recherches sur les céramiques et les cristaux des composés que j'ai synthétisés et étudiés sous forme de couches minces au cours de mes travaux et de nous avoir fourni les cibles céramiques que nous avons utilisées pour le dépôt des couches minces au début de la thèse. Je lui suis aussi extrêmement reconnaissant de m'avoir accueilli à l'ICMCB pendant l'été 2015 pour un stage de recherche ainsi que pour toutes les discussions intéressantes fructueuses que j'ai eu le plaisir d'avoir avec lui au cours de cette recherche.

Comme toute thèse est aussi le fruit d'un travail d'équipe et de collaborations avec les collègues, je remercie spécialement Dr. Catalin Harnagea pour les discussions fructueuses que j'ai eu le

plaisir d'avoir avec lui concernant les propriétés ferroélectriques et électromécaniques des matériaux. Je lui remercie également de m'avoir enseigné les arcanes de la microscopie à force atomique et ces dérivées (la microscopie à force piézoélectrique et la microscopie à force magnétique). Je remercie le Dr. Harnagea tout particulièrement pour sa patience pendant les soirs que nous avons passés ensemble au laboratoire pour résoudre les problèmes techniques rencontrés lors des expériences.

Je voudrais aussi exprimer ma profonde gratitude à Christophe Chabanier (professionnel de recherche) pour sa gentillesse, ses qualités humaines ainsi que pour les nombreuses et précieuses discussions que nous avons eues portant sur les propriétés structurales et chimiques des matériaux étudiés dans ce travail. Je remercie aussi Étienne Charette (technicien du système d'ablation laser) de m'avoir constamment conseillé et guidé lors des dépôts des couches minces.

Je remercie également mes collègues de l'équipe du Ferroic-Lab Luca Corbellini – particulièrement pour m'avoir aidé à réaliser les mesures magnétiques macroscopiques –, Liliana Braescu, Ali Almesrati et Julien Plathier pour les nombreuses discussions enrichissantes que j'ai menées avec eux durant ces années de thèse.

Je tiens à compléter mes remerciements et à les étendre à tout le personnel administratif et technique de l'INRS et à toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de partager des moments agréables à l'INRS sans oublier celles qui m'ont soutenu à l'intérieur (Dr. Badr Torris, Dr. Hassan Hafez, Aziz Berchtikou, Amin Zitouni,) comme à l'extérieur de l'INRS (Dr. Mohsen Elain Hajlaoui, Dr. Anoura Hajjaji).

J'aimerais également adresser mes sincères remerciements en particulier à Chahinez Dab (bientôt Dr. Chahinez Dab) pour son soutien moral et m'avoir soutenu pendant les moments difficiles que j'ai vécus ainsi que pour son aide pendant la rédaction et la correction de la thèse.

Finalement, mes remerciements les plus profonds vont à toute ma famille et plus particulièrement à mes parents pour leur soutien et leurs encouragements incessants malgré l'éloignement géographique qui nous séparait. Je leur dis tout simplement « Tout a commencé grâce à vous et tout a abouti pour vous ».

Table des matières

<i>Résumé</i>	<i>i</i>
<i>Remerciements</i>	<i>v</i>
<i>Table des matières</i>	<i>vii</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>xi</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>xvii</i>
<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I – Les bronzes quadratiques ferroélectriques et multiferroïques</i>	6
I. Les bronzes de tungstène quadratiques	6
1. La structure des bronzes de tungstène quadratiques.....	6
2. Filiation entre la structure TTB et la structure pérovskite.....	10
II. Les bronzes de tungstène quadratiques ferroélectriques	12
III. Les bronzes quadratiques multiferroïques – la structure $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ (Ln = ions lanthanides)	14
1. Introduction de la structure $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$	14
2. Propriétés diélectriques du composé $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$	16
3. Composites multiferroïques à base de la structure $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$	20
<i>Chapitre II – Techniques de synthèse et de caractérisation</i>	24
I. Techniques de synthèse.....	24
1. Procédé solide-solide pour la synthèse des céramiques	24
2. Dépôt des couches minces par ablation laser pulsé	25
a. Implémentation physique et mode de fonctionnement	25
b. Avantages et inconvénients	27
c. Dépôt des couches minces épitaxiées.....	29
II. Techniques de caractérisation	33
1. Techniques d’analyse de la microstructure des surfaces	33
a. Microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires	33
b. Microscope à force atomique	34
2. Techniques de caractérisation de la composition chimique	37
a. Caractérisation de la composition chimique à l’aide du MEB.....	37
b. Spectroscopie de photoémission des rayons X	38
3. Techniques d’analyse de la structure par diffraction des rayons X.....	39
a. Diffraction de rayons X en mode Bragg-Brentano.....	42
b. Diffraction de rayons X en mode ϕ -scan	42
4. Techniques de caractérisation des propriétés fonctionnelles	43
a. Mesure macroscopique de la ferroélectricité.....	43
b. Caractérisation microscopique des propriétés électromécaniques.....	45
c. Caractérisation des propriétés magnétiques.....	48

Chapitre III – Étude des céramiques multiferroïques $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ de structure TTB.....51

I. Étude structurale des céramiques $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = Eu^{3+}, Sm^{3+}$ et Nd^{3+})	52
II. Étude des propriétés fonctionnelles des céramiques $Ba_2SmFeNb_4O_{15}$	53
III. Étude de la solution solide $Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb_4O_{15}$ ($0 \leq x \leq 2$)	57
1. Étude de l'effet de la température de chamottage sur le composé $Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb_4O_{15}$ ($x = 1$).....	57
2. Étude de l'effet de la substitution en site (A) dans le composé $Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb_4O_{15}$ ($0 \leq x \leq 2$) pour $x = 0$, $x = 1$ et $x = 2$	62
a. Étude morphologique et structurale.....	62
b. Étude des propriétés fonctionnelles	67

Chapitre IV – Couches minces composites multiferroïques $Ba_2LnFeNb_4O_{15}/BaFe_{12}O_{19}$73

Partie A : Couches minces à base de $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$: cas où $Ln = Eu^{3+}$ 73

I. Étude des couches minces TTB-Eu déposées sur un substrat NSTO(100)	74
1. Étude de la structure cristalline des couches minces TTB-Eu/NSTO(100).....	74
2. Composition chimique et stœchiométrie des couches minces TTB-Eu	80
3. Étude de la ferroélectricité à l'échelle macroscopique.....	82
4. Étude des propriétés électromécaniques microscopiques	86
5. Étude des propriétés magnétiques à température ambiante	93
II. Étude des couches minces de TTB-Eu sur un substrat Pt/Si (100).....	95
1. Étude structurale et morphologique des couches minces TTB-Eu orientées parallèlement à l'axe c.....	96
2. Étude des propriétés fonctionnelles des couches TTB-Eu/Pt/Si(100)	101
a. Propriétés électromécaniques microscopiques.....	101
b. Étude de la ferroélectricité à l'échelle macroscopique	103
c. Fatigue ferroélectrique des couches minces Pt/TTB-Eu/Pt/Si(100).....	105
d. Étude du magnétisme dans les couches minces TTB-Eu/Pt/Si(100)	107

Partie B : Couches minces composites multiferroïques TTB-Ln/BaFO pour $Ln = Eu, Nd$ et Sm et leurs propriétés en fonction de la nature de l'ion lanthanide.....108

I. Étude de la structure et de la microstructure des couches minces TTB-Ln ($Ln = Eu^{3+}, Sm^{3+}$ et Nd^{3+})	110
1. Étude de la microstructure et de la morphologie en fonction de l'ion lanthanide	110
2. Étude de la structure cristalline en fonction de l'ion lanthanide	113
II. Étude de la ferroélectricité à l'échelle macroscopique des couches minces TTB-Ln	118
1. Étude de la ferroélectricité en fonction de la nature de l'ion lanthanide.....	118
2. Étude de la dégradation de la ferroélectricité en fonction du nombre de commutations de la polarisation : la fatigue ferroélectrique	120
III. Étude du magnétisme dans les couches minces TTB-Ln	122

Partie C : Étude des couches minces TTB-Nd déposées sur des substrats de silicium124

I. Effet des conditions de dépôt sur la croissance des couches TTB-Nd/Pt/Si(100).....	125
II. Effet de l'orientation sur les propriétés ferroélectriques des couches TTB-Nd	128
III. Étude des propriétés électromécaniques à l'échelle microscopique.....	133

IV. Étude du magnétisme en fonction des conditions de synthèse	138
<i>Chapitre V – Travaux en cours et résultats préliminaires</i>	<i>140</i>
I. Étude du couplage magnétoélectrique	140
II. Amélioration du magnétisme dans les couches minces composites TTb-Ln/BaFO.....	141
III. Étude des propriétés optiques	144
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	<i>148</i>
I. Conclusion générale	148
II. Perspectives.....	150
<i>Annexes</i>	<i>152</i>
Annexe I : Fiches de références JCPDS pour les diffractogrammes des rayons X	152
Annexes II : Calcul du degré d'orientation d'une couche mince	158
Annexes III : Modulation structurale	159
Annexes IV : Rappel des propriétés fonctionnelles étudiées dans le cadre de cette thèse	161
I. La ferroélectricité	161
1. Définition de la ferroélectricité	161
2. Transition de phase ferroélectrique-paraélectrique.....	162
a. Théorie de Landau pour la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique.....	162
b. Transition de phase ordre-désordre et transition de phase displacive	165
3. Domaines ferroélectriques et comportement d'hystérésis de la polarisation	165
4. Les matériaux ferroélectriques relaxeurs	167
II. Propriétés magnétiques de la matière.....	170
III. Les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques	172
<i>Production scientifique dans le cadre de la thèse</i>	<i>177</i>
Liste de publications	177
Compte-rendus de conférences.....	178
<i>Références</i>	<i>180</i>

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique de la structure des bronzes de tungstène quadratiques de formule générale $A_2BC_2M_5O_{15}$; (a) perpendiculairement à l'axe c et (b) perpendiculairement à l'axe a. Cette structure a été obtenue en utilisant les données cristallographiques de la structure $Sr_2LaTi_2Nb_3O_{15}$	7
Figure 2 : Octaèdres d'oxygène réguliers (en vert) et non-réguliers (en bleu). La présence de l'ion métallique dans une position décentrée engendre une distorsion ou inclinaison de l'octaèdre quand l'angle O-M-O est différent ou égale à 180° , respectivement.	10
Figure 3 : Filiation entre la structure pérovskite (a) et la structure TTB (b) : la structure TTB peut être obtenue par rotation de 45° des colonnes pérovskites colorées en rouge (Figure tirée de la référence [12] après autorisation de la part de l'auteur).	10
Figure 4 : Section selon le plan (a, b) de la maille élémentaire des niobates ($Ba_2SmFeNb_4O_{15}$) montrant la distorsion du site carré en raison de l'introduction des ions lanthanides Sm^{3+}	14
Figure 5 : Variation des paramètres de maille dans le plan ($a \approx b$) et hors plan (c) ainsi que du volume (V) de la maille élémentaire en fonction du rayon des ions lanthanides du composé TTB-Ln ($Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$) [1].....	16
Figure 6 : Schéma de principe du système de dépôt par ablation laser pulsé utilisé à l'INRS-ÉMT (PLD-IPEX). Plusieurs améliorations (système de chauffage, porte-substrat rotatif ...) ont été introduites afin de rendre le système plus adéquat pour le dépôt de matériaux complexes tels que les structures TTB.....	27
Figure 7 : Schéma de principe montrant les principales composantes d'un AFM avec un système de détection optique. La boucle de réaction est constituée par la pointe, le faisceau laser, le détecteur, l'électronique de contrôle et le scanner, qui contrôle la position de l'échantillon.	37
Figure 8 : Représentation schématique du diagramme énergétique de la photo émission.	39
Figure 9 : Réflexion des rayons X par une famille de plans interréticulaires espacés d'une distance interréticulaires d_{hkl}	40
Figure 10 : Représentation schématique de la géométrie et les angles d'un diffractomètre à quatre cercles.	41
Figure 11 : Géométrie standard permettant la mesure de la polarisation macroscopique d'un matériau ferroélectrique. (a) montage Sawyer-Tower utilisé pour la mesure des cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E et (b) représentation schématique d'une hétérostructure capacité ferroélectrique.....	45
Figure 12 : Représentation schématique d'un microscope à force piézoélectrique.....	46
Figure 13 : Diffractogrammes de rayons X représentant les céramiques TTB-Ln ($Ln = Eu^{3+}, Sm^{3+}$ et Nd^{3+}), confirmant la présence de la phase cristalline désirée.....	52
Figure 14 : Étude de la ferroélectricité dans les céramiques TTB-Sm. (a) Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurées pour différents champs électriques appliqués. (b) Variation du courant de commutation en fonction du champ électrique appliqué.....	55
Figure 15 : Caractérisations macroscopiques et microscopiques du magnétisme dans les céramiques TTB-Sm : (a) Cycle d'hystérésis M-H représentant la variation de l'aimantation macroscopique (exprimée en unité électromagnétique par gramme : uem/g) en fonction d'un champ magnétique appliqué. (b) et (c) représentent respectivement la topographie ainsi que la réponse magnétique à l'échelle microscopique (image MFM).	57
Figure 16 : Images MEB démontrant la morphologie des céramiques $BaSrSmFeNb_4O_{15}$ pour 6 températures de chamottage comprises entre $1240^\circ C$ et $1340^\circ C$	58

Figure 17 : Diffractogrammes des rayons X des céramiques BaSrSmFeNb ₄ O ₁₅ pour trois températures de chamottage. Les trois patrons de diffraction montrés dans cette figure sont représentatifs de l'évolution de la cristallisation en fonction de la température.....	60
Figure 18 : Cycles d'hystérésis M-H du composé BaSrSmFeNb ₄ O ₁₅ en fonction de la température de préparation montrant la présence d'une aimantation spontanée commutable à l'aide du champ magnétique appliqué : ordre magnétique.....	61
Figure 19 : Étude de la morphologie des céramiques Ba _{2-x} Sr _x SmFeNb ₄ O ₁₅ en fonction du taux de substitution pour x = 0, x = 1 et x = 2.	62
Figure 20 : (a), (b) et (c) représentent les diffractogrammes des rayons X des céramiques Ba _{2-x} Sr _x SmFeNb ₄ O ₁₅ pour x = 0, 1 et 2 respectivement. (d) montre une comparaison des positions des pics (320) et (211) en fonction du taux de substitution.	64
Figure 21 : Caractérisation des propriétés diélectriques des céramiques Ba _{2-x} Sr _x SmFeNb ₄ O ₁₅ en fonction du taux de substitution (x = 0, 1 et 2) : Variation de la permittivité diélectrique (réelle ε' et imaginaire ε'') en fonction de la température à différentes fréquences.	67
Figure 22 : Étude du magnétisme dans les solutions solides Ba _{2-x} Sr _x SmFeNb ₄ O ₁₅ avec x = 0, 1 et 2 : (a) Cycles d'hystérésis M-H en fonction du taux de substitution et (b) cycles d'hystérésis M-H en fonction de la température de chamottage du composé Sr ₂ SmFeNb ₄ O ₁₅	70
Figure 23 : (a) Diffractogramme de rayons X des couches minces de TTB-Eu déposées sur un substrat NSTO(100) indiquant une croissance fortement orientée avec les plans (001) parallèles à la surface du substrat et l'axe cristallographique c orienté perpendiculairement au plan du substrat. <i>Optimisation des conditions de dépôt</i> : (b) et (c) montrent respectivement l'effet de la pression d'oxygène ainsi que la température de substrat sur le pic de diffraction (002) de la structure TTB-Eu. Les conditions optimales ont été déterminées et sont : pression d'oxygène P(O ₂) = 7,5 mTorr et température de substrat durant le dépôt : T _S = 750 °C.....	74
Figure 24 : (a) Diffractogrammes de rayons X en mode φ-scan de la famille de plan {221} des couches minces TTB-Eu déposées dans les conditions optimales (P(O ₂) = 7,5 mTorr et T _S = 750 °C) et de la famille de plan {111} du substrat monocristallin NSTO(001), démontrant la présence d'une phase TTB-Eu épitaxiée ainsi que l'existence de différentes directions de croissance ou macles de croissance dans le plan. (b) Représentation schématique des orientations possibles de la structure TTB-Eu (mailles élémentaires colorées en noir et rouge) par rapport à la structure cubique de substrat (structure en jaune).	78
Figure 25 : Mesures XPS réalisées sur des céramiques TTB-Eu utilisées comme cibles pour le dépôt par PLD et sur des couches minces épitaxiées. Ces mesures montrent que les cibles céramiques et les couches minces obtenues par PLD à partir de ces cibles sont composées par les mêmes éléments chimiques.....	80
Figure 26 : Mesures EDX réalisées sur des cibles céramiques TTB-Eu et des couches minces épitaxiées. Les éléments Sr et Ti visibles dans le spectre de la couche mince et pas dans celui de la céramique proviennent du substrat de SrTiO ₃ . Ces mesures montrent que les couches minces et la céramique contiennent les mêmes éléments chimiques avec des stœchiométries similaires.....	81
Figure 27 : (a) représentation schématique de l'échantillon situé entre un substrat conducteur (utilisé comme électrode inférieure) et les électrodes supérieures déposées par pulvérisation cathodique. (b) Image prise à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) du masque métallique utilisé pour le dépôt des électrodes supérieures. (c) Image MEB de la face supérieure d'une couche typique contenant des électrodes supérieures de platine déposées en utilisant le masque de l'image (b). Les électrodes	

supérieures de forme circulaire et d'épaisseur de l'ordre de 70 nm possèdent un diamètre de l'ordre 300 μm	83
Figure 28 : Cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E représentant la variation de la polarisation macroscopique en fonction d'un champ électrique appliqué variant de manière cyclique de $-E_{\text{max}}$ à $+E_{\text{max}}$, et retour à $-E_{\text{max}}$, pour différents E_{max} . Cycles d'hystérésis mesurés (a) pour des couches minces polycristallines et (b) pour des couches épitaxiées.....	84
Figure 29 : Réponses piézoélectriques des couches minces polycristallines TTB-Eu déposées par PLD sur un substrat NSTO(100) : (a) Image AFM donnant la topographie de la surface, (b) réponse piézoélectrique hors plan et (c) réponse piézoélectrique dans le plan des couches étudiées. La région délimitée par les cercles bleus démontre clairement que les contrastes piézoélectriques n'ont pas de corrélation avec la topographie, confirmant que les contrastes sont uniquement dus à la présence d'une polarisation au niveau de la surface de l'échantillon.	87
Figure 30 : Mesure des coefficients piézoélectriques (a) hors plan (d_{zz}) et (b) dans le plan (d_{xz}) montrant le comportement ferroélectrique à l'échelle microscopique des couches minces polycristallines étudiées. (c) et (b) Représentent la réponse piézoélectrique de l'échantillon respectivement avant et après l'acquisition des cycles d'hystérésis (d_{zz} vs. V et d_{xz} vs. V) démontrant la commutation de la polarisation à l'échelle locale.....	89
Figure 31 : Réponses piézoélectriques microscopiques des couches minces épitaxiées TTB-Eu/NSTO(100). (a) image AFM montrant la topographie des couches minces étudiées. (b) et (c) montrent respectivement les réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan des couches. La comparaison entre les différentes images (cercles de différentes couleurs) montre que la réponse piézoélectrique n'est pas corrélée avec la topographie de la surface de la couche. Le carré bleu en traitillés indique la configuration de la polarisation dans le cas des cercles bleus en traitillés, tandis que le carré bleu continu indique la configuration de la polarisation dans le cas des cercles bleus continus.	91
Figure 32 : Cycle d'hystérésis du coefficient piézoélectrique hors plan (d_{zz}) d'une couche épitaxiée typique de TTB-Eu déposée sur un substrat NSTO(100). Le comportement d'hystérésis déterminé pour d_{zz} atteste la présence de commutation ferroélectrique dans les couches épitaxiées.	93
Figure 33 : Courbes M-H : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique cyclique appliqué des couches minces TTB-Eu déposées sur un substrat NSTO(100) à différentes pressions d'oxygène ($P(\text{O}_2)$) allant de 1 mTorr jusqu'à 20 mTorr). Le comportement d'hystérésis qui décrit la variation de M-H atteste la présence d'un ordre magnétique et de la commutation de l'aimantation dans les couches minces étudiées. En encart, un agrandissement aux alentours de $H = 0$ Oe permettant de mieux lire les champs coercitifs pour les cycles d'hystérésis obtenus.	94
Figure 34 : Représentation schématique de la dépendance du champ coercitif H_c aux diamètres des domaines magnétiques de l'hexaferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaFO) à température ambiante [93,94]. ...	94
Figure 35 : Diffractogrammes de rayons X des couches minces TTB-Eu déposées sur un substrat Pt/Si(100) à différentes pressions d'oxygène (1 mTorr, 7,5 mTorr et 20 mTorr). [On note que pour 1 mTorr le pic du Si (400) n'est pas présent, probablement à cause d'un alignement de l'échantillon imparfait lors de la prise de mesure, ce qui est sans conséquence, puisque la couche est polycristalline].	97
Figure 36 : (a) Section transversale, (b) topographie et (c) diffractogramme de rayons X des couches minces TTB-Eu sur Pt/Si(100) déposées dans les conditions optimales (température de substrat = 750 °C et pression d'oxygène = 1 mTorr). L'encart de la figure (c) montre le pic (400) de la contribution orientée de la phase TTB-Eu – obtenu à l'aide de la diffraction dans le plan –, qui est utilisé pour estimer les paramètres de maille dans le plan de cette contribution.....	98

Figure 37 : Propriétés électromécaniques microscopiques des couches minces TTB-Eu/Pt/Si(100) d'épaisseur 460 nm. Ces trois images représentent respectivement la topographie de la surface de la couche ainsi que leurs réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan.	101
Figure 38 : Cycles d'hystérésis représentant la variation des coefficients piézoélectriques des couches minces de TTB-Eu/Pt/Si(100). (a) et (b) correspondent respectivement aux coefficients piézoélectriques hors plan (d_{zz}) et dans le plan (d_{xz}). (c) Cycles d'hystérésis d_{zz} -V mesurés successivement dans la même place montrant l'augmentation de la valeur à saturation ainsi que la diminution du décalage des courbes d'hystérésis vers des valeurs négatives (imprint).	102
Figure 39 : Cycles d'hystérésis P-E démontrant la ferroélectricité à température ambiante dans les couches minces TTB-Eu/Pt/Si(100) d'épaisseur 460 nm. Ces mesures ont été réalisées à une fréquence de 2 kHz pour différentes amplitudes du champ électrique.	103
Figure 40 : Étude de la fatigue ferroélectrique : (a) Cycles d'hystérésis mesurés à différents instants après un certain nombre de commutations successives de la polarisation avec le champ électrique appliqué démontrant la faible dégradation de la ferroélectricité dans les couches minces TTB-Eu synthétisées par PLD. (b) Variation de la polarisation rémanente en fonction du nombre de cycles de commutation.	106
Figure 41 : Cycles d'hystérésis magnétiques (M-H) des couches minces composites pour deux épaisseurs 460 nm et 800 nm. L'encart représente un zoom au voisinage de l'origine permettant une meilleure lecture du champ coercitif magnétique ainsi que l'aimantation rémanente.	107
Figure 42 : Images MEB de la section transversale de couches minces TTB-Ln/Pt/Si(100) pour Ln = Eu ³⁺ , Sm ³⁺ et Nd ³⁺ . Ces couches minces sont caractérisées par des épaisseurs estimées aux alentours à 480 nm, 500 nm et 580 nm (± 10 nm) pour les ions lanthanides Ln = Eu ³⁺ , Sm ³⁺ et Nd ³⁺ , respectivement.	110
Figure 43 : Images AFM montrant la microstructure des couches minces en fonction de la nature des ions lanthanides (a) TTB-Nd, (b) TTB-Sm et (c) TTB-Eu, respectivement.	112
Figure 44 : (a) Diffractogrammes des rayons X des couches minces TTB-Nd, TTB-Sm et TTB-Eu permettant d'étudier la structure en fonction de la nature de l'ion lanthanide. Les pics de diffraction des phases TTB-Nd, TTB-Sm, TTB-Eu et BaFO ont été identifiés en utilisant respectivement les fiches PDF de référence JCPDS 00-058-0647, JCPDS 00-059-0425, JCPDS 00-058-0648 et JCPDS 00-007-0276. (b) Diffractogramme des rayons X des couches minces TTB-Nd pris comme exemple pour montrer l'identification des deux phases TTB-Nd (lignes bleues) et BaFO (lignes rouges) selon les fiches de référence. (c) Fit de la région qui se situe entre 31,6° et 32,7° montrant le chevauchement des deux pics TTB-Nd (311) et BaFO(107).	113
Figure 45 : (a) Figures de pôles donnant une idée sur l'orientation dans le plan de la structure des couches minces TTB-Nd, TTB-Sm et TTB-Eu orientées parallèlement à l'axe c. (b) Illustration schématisée simplifiée de l'orientation de la maille élémentaire "quadratique" de la structure des couches minces TTB-Ln observée selon et perpendiculairement à l'axe c (comme le montrent les axes cristallographiques). .	117
Figure 46 : Cycles d'hystérésis P-E mesurés dans des couches minces TTB-Ln démontrant la présence des propriétés ferroélectriques macroscopiques ainsi que l'effet des ions lanthanides sur ces propriétés.	118
Figure 47 : Cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E et évolution de la polarisation rémanente en fonction du nombre de cycles du champ électrique pour des couches minces de TTB-Nd, TTB-Eu et TTB-Sm sur substrat Pt/Si(100), respectivement.	121
Figure 48 : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique appliqué M-H des couches minces TTB-Ln en fonction de la nature de l'ion lanthanide. Le comportement d'hystérésis qui décrit la variation de l'aimantation confirme la présence des propriétés magnétiques dans les couches minces TTB-	

Ln étudiées. En encart, un agrandissement autour de l'origine permettant de mieux visualiser les champs coercitifs pour les cycles d'hystérésis obtenus.....	123
Figure 49 : Diffractogrammes des rayons X démontrant l'effet de la pression d'oxygène (1 mTorr, 10 mTorr) sur la structure cristalline et la croissance des couches minces orientées TTB-Nd/Pt/Si(100). L'encart de cette Figure est caractéristique de la présence du pic (107) de l'hexaferrite de baryum (BaFO) qui chevauche le pic (311) de la phase principale TTB-Nd.	126
Figure 50 : Cycles d'hystérésis P-E des couches minces TTB-Nd déposées sur des substrats Pt/Si(100) à deux pressions d'oxygène, montrant l'effet de la croissance orientée sur les propriétés ferroélectriques mesurées dans la configuration " condensateur plan ".	129
Figure 51 : Images obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) contenant la morphologie de la surface des couches minces TTB-Nd munies d'électrodes supérieures en platine. Les électrodes détériorées, désignées par les cercles rouges, montrent l'effet de l'application d'une tension trop élevée (supérieure à 15 V).....	130
Figure 52 : Étude de la fatigue ferroélectrique en fonction de la pression partielle d'oxygène (nature de la croissance) dans la chambre de dépôt (1 mTorr (couches orientées) et 10 mTorr (couches polycristallines)). (a) et (c) cycles d'hystérésis de P-E en fonction du nombre de mesures montrant la fatigue ferroélectrique des couches minces TTB-Nd déposées par PLD respectivement à 1 mTorr et 10 mTorr. (b) et (d) variations de la polarisation rémanente en fonction du nombre de mesures cycliques de la polarisation pour des couches déposées respectivement à 1 mTorr et 10 mTorr.	131
Figure 53 : Étude locale de la piézoélectricité dans les couches minces TTB-Nd/Pt/Si synthétisées à 10 mTorr : (a) Topographie de la surface des couches minces étudiées, (b) et (c) représentent respectivement la réponse piézoélectrique hors plan et dans le plan.....	134
Figure 54 : Étude du comportement de commutation de la polarisation à l'échelle locale dans les couches minces TTB-Nd/Pt/Si(100). Les images (1-1) et (2-1) représentent la topographie de la surface de la couche respectivement avant et après l'écriture des domaines ferroélectriques. L'image (1-2) et l'image (2-2) représentent respectivement la réponse piézoélectrique hors plan après avoir balayé ("écrit") les régions ferroélectriques à l'aide d'une tension de ± 15 V ; pendant que la région de contraste claire ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$) est balayée à l'aide d'une tension positive de +15 V, la région de contraste foncé ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) est balayée à l'aide de la tension négative -15 V.....	135
Figure 55 : Cycle d'hystérésis représentant la variation du coefficient piézoélectrique hors plan (d_{zz}) en fonction d'une excitation électrique cyclique localement appliquée pour une couche mince de TTB-Nd/Pt/Si(100).....	137
Figure 56 : Cycles d'hystérésis magnétiques M-H représentant la variation de l'aimantation des couches TTB-Nd synthétisées à pressions d'oxygène de 1 mTorr (hautement orientée) et de 10 mTorr (polyorientées).....	138
Figure 57 : Mesures par PFM de la réponse piézoélectrique des couches minces TTB-Eu en absence et en présence d'un champ magnétique appliqué. (a), (b) et (c) représentent respectivement la topographie des couches mesurées ainsi que leurs réponses piézoélectriques hors plan en présence et en absence du champ magnétique appliqué ($H \approx 270$ mT).	140
Figure 58 : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique appliqué pour des couches minces TTB-Eu/BaFO (courbe noire) et des bicouches minces TTB-Eu//BaFO (courbe rouge).	142
Figure 59 : Propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des bicouches TTB-Eu//BaFO déposées par PLD : (a), (b), (c) et (d) représentent respectivement la topographie, les réponses piézoélectriques hors	

plan et dans le plan ainsi que la variation de la polarisation et le courant de commutation à l'échelle macroscopique en fonction d'un cycle du champ électrique appliqué.....	143
Figure 60 : Propriétés optiques des couches minces épitaxiées TTB-Eu sur MgO(100) : Variation de (a) la transmittance et (b) l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour deux couches d'épaisseurs 200 nm et 300 nm. (c) Variation de $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie (E) (où $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption) utilisé pour déterminer la largeur de la bande interdite E_g (énergie de gap). Encart de la Figure 60(b) montre une comparaison entre l'absorbance déterminée expérimentalement (courbe noire continue) et l'absorbance déduite de la transmittance à l'aide de la loi de Beer–Lambert (courbe rouge désignée par les triangles), attestant la consistance de nos mesures.....	145
Figure 61 : Diagramme représentatif des propriétés polaires qui peuvent être présentes dans les différentes classes cristallines.....	162
Figure 62 :Variation de la polarisation et de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température dans le cas d'une transition ferroélectrique-paraélectrique (a) de premier ordre et (b) de second ordre [90].....	164
Figure 63 : Cycle d'hystérésis représentatif de l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un matériau ferroélectrique. Les encarts représentent une illustration schématique simplifiée d'une configuration possible des domaines ferroélectriques ainsi que des parois de domaines associées. Les grandeurs caractéristiques d'un cycle d'hystérésis ferroélectrique sont notées : P_s , P_r et E_c , représentant respectivement la polarisation à saturation, la polarisation rémanente, c'est-à-dire la polarisation qui reste présente lorsque le champ électrique n'est plus présent, ainsi que le champ coercitif, qui est le champ électrique "additionnel" nécessaire pour "annuler" la polarisation rémanente.	166
Figure 64 : (a) Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence de mesure pour un matériau relaxeur typique. L'encart de cette figure donne une illustration possible de l'origine de la relaxation qui est due à la présence des domaines microscopiques polaires dont les propriétés diélectriques sont dépendantes de la fréquence. (b) cycle d'hystérésis ferroélectrique représentant la variation de la polarisation en fonction d'un champ électrique pour un matériau relaxeur : Le cycle d'hystérésis est caractérisé par une polarisation rémanente et un champ coercitif réduits par rapport aux matériaux ferroélectriques classiques. (c) Variation de la polarisation en fonction de la température pour un matériau relaxeur où T_m est la température de maximum de permittivité.....	167
Figure 65 : Représentation schématique simplifiée de l'arrangement des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique (a), antiferromagnétique (b) et ferrimagnétique (c).	172
Figure 66 : Schéma des relations entre les matériaux ferroélectriques et magnétiques comme sous-ensemble des matériaux qui présentent une polarisation et une aimantation spontanée dont la présence simultanée donne lieu aux propriétés multiferroïques et magnétoélectriques.....	174
Figure 67 : Illustration schématique montrant la différence entre un couplage magnétoélectrique direct (flèche continue) et un couplage magnétoélectrique indirect (flèches interrompues). Le couplage indirect se passe à travers la déformation du matériau par effet piézoélectrique (électrostrictif) ou piézo magnétique (magnétostrictif).....	174

Liste des tableaux

Tableau 1 : Données cristallographiques de la structure $\text{Sr}_2\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ déterminées dans la référence [30] à l'aide de l'affinement de "Rietveld" du patron de diffraction des rayons X à haute température dans le système quadratique de groupe d'espace P4/mbm avec des paramètres de maille $a \approx b \approx 12,3051 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,8674 \text{ \AA}$.	8
Tableau 2 : Température de Curie T_C de quelques matériaux céramiques de structure TTB les plus connus dans la littérature.	13
Tableau 3 : Coordonnées atomiques du composé $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ utilisées pour construire la structure des TTB niobates représentée dans la Figure 4 [1].	15
Tableau 4 : Propriétés diélectriques des niobates TTB-Ln en fonction de la nature de l'ion lanthanide [1].	18
Tableau 5 : Récapitulatif des paramètres de maille $a = b$ et c , volumes élémentaires V et la taille des cristallites D pour les céramiques TTB-Eu, TTB-Sm et TTB-Nd. R_{Ln} représente le rayon ionique des ions lanthanides $Ln = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ et Nd^{3+} .	52
Tableau 6 : Variation de l'aimantation rémanente et de l'aimantation à saturation en fonction de la température de chamottage du composé $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$.	62
Tableau 7 : Paramètres de maille et volume de la maille élémentaire des céramiques $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ en fonction du taux de substitution $x = 0, 1$ et 2 .	64
Tableau 8 : Pourcentages atomiques de baryum, d'europium et de fer déterminés expérimentalement pour des couches minces ainsi que pour les céramiques en utilisant une analyse EDX. Ces pourcentages, approximatifs en raison de la précision de l'appareil de mesure ($> 5\%$), sont cependant suffisants pour permettre une comparaison de la composition chimique entre les couches minces et les céramiques.	81
Tableau 9 : Coefficients piézoélectriques à saturation, rémanents et tensions coercitives associées aux cycles d'hystérésis des coefficients piézoélectriques hors plan et dans le plan (d_{ZZ} et d_{XZ}).	89
Tableau 10 : Récapitulation des données de la microstructure (rugosité, taille des grains D_G et taille des cristallites D_C) et de la structure cristalline (paramètres de maille et volumes des mailles élémentaires) des couches minces TTB-Ln ($Ln = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ and Nd^{3+}).	114
Tableau 11 : Tableau récapitulatif répertoriant l'aimantation à saturation et le champ coercitif en fonction de la nature de l'ion lanthanide dans les couches TTB-Ln, indiquant l'effet de l'ion Ln sur les propriétés magnétiques dans les couches minces.	123
Tableau 12 : Paramètres de maille et volume de la maille élémentaire de la structure TTB-Nd en fonction de la pression d'oxygène.	126
Tableau 13 : Tableau récapitulatif des valeurs de la polarisation rémanente (P_r) en fonction du nombre de cycles pour les couches minces TTB-Nd synthétisées à différentes pressions d'oxygène.	132
Tableau 14 : Récapitulation des valeurs de l'aimantation à saturation (M_s) et du champ coercitif (H_C) déterminées dans des couches minces TTB-Nd synthétisées à pressions d'oxygène de 1 mTorr (hautement orientée) et de 10 mTorr (polyorientées).	138
Tableau 15 : Paramètres de maille (a et c) et composante de modulation (α) de quelques composés TTB qui présentent une modulation incommensurable lorsque $\alpha = \beta$ et que la modulation est dans la direction (a^*+b^*) [135,138,139].	161

Introduction générale

Les propriétés fonctionnelles de la matière sont à l'origine de nombreuses applications importantes. En particulier, un matériau ferroélectrique, possédant une polarisation électrique spontanée qui peut être inversée au moyen d'un champ électrique appliqué, est nécessairement aussi pyroélectrique¹ et piézoélectrique². Ce type de matériaux peut donc être utilisé dans de nombreuses applications parmi lesquelles nous pouvons citer les thermodétecteurs pyroélectriques IR, les capteurs et les mémoires non-volatiles. En plus, les matériaux qui présentent une aimantation spontanée (qui sont en général ferromagnétiques ou ferrimagnétiques) que l'on peut contrôler par un champ magnétique sont couramment employés dans les systèmes de stockage de l'information, comme les disques durs des ordinateurs. Ces deux propriétés, chacune étant intéressante du point de vue des applications, ne sont généralement pas présentes simultanément, sauf dans de rares cas où elles peuvent coexister. Un tel matériau est alors qualifié de multiferroïque. Il est également possible que ces propriétés soient couplées, ce couplage s'appelle couplage "magnétoélectrique", et par extension un tel matériau multiferroïque est alors dit magnétoélectrique. Au cours des dernières années plusieurs types de matériaux de différentes structures ont été largement étudiés pour leurs propriétés multiferroïques et magnétoélectriques [2]. L'intérêt particulier porté aux multiferroïques est justifié par la richesse de leurs propriétés physiques ainsi que par la possibilité qu'ils offrent d'imaginer de nouveaux dispositifs intégrés de haute performance. En particulier, plusieurs multiferroïques ont été testés pour fabriquer des mémoires multi-états fonctionnant avec, non pas deux, mais 4 états logiques [3]. En effet, dans les mémoires actuelles l'information est stockée sous forme de bit qui ne peut prendre que 2 états, correspondant physiquement aux deux orientations différentes de l'aimantation d'un matériau magnétique (MRAM) [4] ou de la polarisation d'un matériau ferroélectrique (FeRAM) [5]. L'utilisation d'un matériau présentant à la fois une polarisation et une aimantation manipulables à l'aide d'excitations extérieures (multiferroïques) permet de développer des mémoires en principe beaucoup plus performantes (permettant de stocker plus d'information dans le même espace) fonctionnant par exemple avec des états pouvant prendre 4 valeurs différentes correspondants aux différentes orientations de la polarisation et de

¹ Il s'agit de la variation de la polarisation d'un matériau sous l'effet du changement de la température.

² C'est la propriété d'un matériau qui se polarise électriquement quand il est sous contrainte mécanique ou inversement de se déformer lorsqu'il est soumis à un champ électrique.

l'aimantation. Un autre exemple d'application des matériaux multiferroïques-magnétoélectriques est constitué par les mémoires MERAM [4]. Dans ce type de mémoires l'information est stockée magnétiquement, mais "écrite" à l'aide d'un champ électrique via le couplage magnétoélectrique, et elle est lue ensuite magnétiquement à l'aide d'une tête de lecture à magnétorésistance géante communément utilisée de nos jours pour la lecture d'information magnétique [4,6]. L'utilisation du champ électrique pour manipuler l'aimantation (effet magnétoélectrique) permet de remédier à plusieurs problèmes que rencontrent les mémoires actuelles, comme par exemple la nécessité d'utiliser une forte densité de courant pour générer le champ magnétique qui sert à écrire l'information dans les mémoires magnétiques MRAM. Ce dernier processus consomme beaucoup de courant et génère beaucoup d'échauffement néfaste pour les circuits intégrés. En outre, les mémoires MERAM ne souffrent pas des problèmes de fatigue ferroélectrique qui peuvent affecter les mémoires à base des matériaux ferroélectriques FeRAM [5,7]. Le développement des mémoires en utilisant des matériaux multiferroïques-magnétoélectriques ne représente en réalité qu'un exemple des applications qui peuvent profiter de la richesse des propriétés physiques de ces matériaux [8]. D'un autre côté, pour qu'ils puissent être utilisés dans les applications, les matériaux doivent impérativement être multiferroïques à température ambiante. Dans le but de surmonter le problème de la rareté des matériaux multiferroïques à température ambiante dans la nature, plusieurs stratégies ont été adoptées. Une de ces stratégies est de modifier un matériau connu pour être multiferroïque à basse température afin de ramener sa température de transition au-dessus de la température ambiante. À titre d'exemple, cette stratégie a été adoptée par *Sanchez et al* qui ont étudié des solutions solides de pérovskites monophasées de formulation $(\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3) (1-x) - (\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3) x$ (PZT-PFT) [9]. Une autre stratégie consiste à créer une distorsion polaire dans la structure d'un matériau déjà magnétique à température ambiante afin d'induire la piézoélectricité ou éventuellement la ferroélectricité. Nous pouvons citer ici l'exemple des couches minces multiferroïques d' AlFeO_3 [10]. Une troisième stratégie consiste à élaborer un composite formé par un composant ferroélectrique et un composant ferromagnétique à température ambiante. En réalité cette dernière stratégie est la plus prometteuse, particulièrement en raison de la diversité qu'elle offre et la possibilité de combiner de bons matériaux ferroélectriques et de bons matériaux ferromagnétiques, dans des conditions bien déterminées, pour donner naissance à des composites de bonnes propriétés multiferroïques. Plusieurs études rapportées dans la littérature ont en effet montré qu'il est judicieux d'adopter

cette stratégie pour synthétiser des composites multiferroïques vraiment utilisables dans des applications [11].

Les céramiques appartenant à la famille des bronzes de tungstène quadratiques (tetragonal tungsten bronze : TTB) de formulation $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ (TTB-Ln : Ln = Sm^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} ...) sont des matériaux particulièrement intéressants. En effet, ces céramiques ont été largement étudiées pour leurs propriétés ferroélectriques ainsi que la possibilité de la formation spontanée d'une phase secondaire magnétique d'hexaferrite de baryum $BaFe_{12}O_{19}$ (BaFO). En effet, la phase magnétique (BaFO) se forme au sein de la matrice ferroélectrique (TTB-Ln) pendant les processus de synthèse de la céramique donnant lieu à un matériau composite qui est globalement à la fois ferroélectrique et magnétique, donc multiferroïque, à température ambiante. Il a aussi été démontré que les propriétés multiferroïques de ces céramiques dépendent de leur composition chimique, en particulier de la nature de l'ion lanthanide (Ln). De façon plus détaillée, les céramiques TTB-Ln exhibent des propriétés ferroélectriques classiques pour Ln = Sm^{3+} , Eu^{3+} ou Nd^{3+} et sont des matériaux dits relaxeurs³ pour Ln = La^{3+} , Pr^{3+} ou Gd^{3+} . En ce qui concerne la composante magnétique, il a été démontré que l'aimantation diminue quand le rayon de l'ion Ln augmente, pour disparaître pour Ln = La^{3+} . Ce comportement a été relié à l'incorporation partielle des ions Ln de rayon ionique faible dans les sites carrés du réseau TTB-Ln, ce qui cause une distorsion du réseau sur ces sites et induit la formation des phases secondaires, en particulier la phase magnétique BaFO. Les mécanismes qui sont à la base des propriétés fonctionnelles intéressantes des composites spontanés TTB-Ln/BaFO sont expliqués plus en détails dans le premier chapitre de la thèse ainsi que dans certaines références s'y rapportant [1,12].

Problématique et présentation du sujet

La problématique principale de cette thèse est de déterminer si des couches minces à base des TTB-Ln se comportent de la même manière et présentent les mêmes propriétés que les matériaux céramiques ayant la même stœchiométrie, particulièrement des propriétés multiferroïques à température ambiante. Il s'agit de comprendre si l'on observe l'apparition des mêmes phases secondaires – notamment la phase magnétique d'hexaferrite de baryum – au cours du dépôt des couches minces, que lors de la synthèse des céramiques. Par conséquent, notre travail consiste à produire des couches minces de ces matériaux et à étudier en détail leurs propriétés

³ Expliqué de façon détaillée dans l'annexe IV

multiferroïques en fonction des conditions de synthèse. Ensuite, nous tentons de trouver les conditions expérimentales qui permettent de maximiser les propriétés ferroélectriques ainsi que la formation de la phase magnétique d'hexaferrite de baryum afin d'obtenir des couches minces composites multiferroïques et/ou magnétoélectriques à température ambiante, ayant les meilleures propriétés possibles.

Objectifs et méthodologie

L'objectif principal de ce travail est la synthèse et l'étude des couches minces (potentiellement multiferroïques) de TTB-Ln de formule $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = Nd^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}$). Cette étude permet de comprendre l'effet de la technique de dépôt ainsi que de la nature des lanthanides choisis (en particulier leurs rayons ioniques) sur les propriétés recherchées. Ceci est dans le but (i) de produire des composites qui se forment spontanément sous forme de couches minces et (ii) qui possèdent les meilleures propriétés multiferroïques possibles à la température ambiante.

La réalisation de l'objectif principal de ce travail s'est faite en plusieurs étapes selon une méthodologie bien définie. Dans un premier temps, nous avons commencé par le dépôt des couches minces de TTB-Ln par ablation laser pulsé. Le but de cette étape était de déterminer les conditions de synthèse qui permettent d'aboutir à la meilleure cristallisation du matériau et de comprendre les effets des divers paramètres sur la formation des phases recherchées. Étant donné que la ferroélectricité est causée par la phase TTB-Ln qui est la phase principale dans notre matériau, nous avons commencé par l'examen de cette propriété. Ensuite, nous nous sommes concentrés sur la recherche de la phase magnétique qui est l'hexaferrite de baryum. Enfin, nous avons recherché les conditions pour qu'il y ait existence de la ferroélectricité et du ferromagnétisme simultanément, dans le but de fabriquer un matériau multiferroïque-magnétoélectrique à température ambiante sous forme de couches minces et ainsi atteindre notre but final. Étant donné que les TTB-Ln sont très peu étudiées, même sous forme de céramiques, nous avons décidé de fabriquer aussi quelques céramiques. La synthèse des céramiques nous a aidé (i) à mieux comprendre le mécanisme de formation des différentes phases au sein de la structure, et (ii) nous a permis de fabriquer des cibles qui contiennent plus d'hexaferrite de baryum pour nos dépôts par ablation laser pulsé, qui mène donc à la production de couches minces exhibant plus de magnétisme.

Le présent manuscrit est organisé en chapitres qui discutent les différentes étapes suivies afin de réaliser l'objectif de la thèse. **Le premier chapitre** est consacré à l'introduction des structures synthétisées et caractérisées dans le cadre de ce travail ainsi que de leurs propriétés importantes. **Le deuxième chapitre** introduit les méthodes de synthèse utilisées pour fabriquer les céramiques et les couches minces, ainsi que les techniques de caractérisation exploitées pour étudier leurs propriétés. Dans **le troisième chapitre** nous discutons quelques études faites sur les céramiques à base des bronzes de tungstène quadratiques. Dans ce chapitre nous exposons quelques exemples des propriétés structurales et fonctionnelles des céramiques TTB-Sm. Ensuite, nous discutons l'effet de la substitution en site A du baryum par le strontium sur les propriétés de ces céramiques. Dans **le chapitre quatre**, nous traitons et examinons les propriétés structurales et fonctionnelles des couches minces TTB-Ln (Ln = Eu^{3+} , Nd^{3+} et Sm^{3+}). Nous nous intéressons à la croissance épitaxiée de couches minces de ces matériaux sur des substrats monocristallins $\text{SrTiO}_3(100)$ dopé avec le niobium (NSTO(100)). Ensuite, nous discutons les propriétés multiferroïques (ferroélectriques et ferromagnétiques) et nous démontrons donc la synthèse de couches minces composites de TTB-Ln/BaFO qui sont multiferroïques à température ambiante. Dans ce chapitre nous exposons également les résultats de l'étude des couches minces TTB-Ln sur des substrats à base de silicium. Ces couches sont hautement orientées parallèlement à l'axe c et possèdent de bonnes propriétés multiferroïques. **Après une conclusion générale**, nous finissons par la discussion de quelques perspectives concernant l'amélioration du magnétisme, le couplage magnétoélectrique ainsi que les propriétés optiques des couches minces à base des structures TTB-Eu.

Chapitre I – Les bronzes quadratiques ferroélectriques et multiferroïques

I. Les bronzes de tungstène quadratiques

1. La structure des bronzes de tungstène quadratiques

Historiquement, la structure cristalline des bronzes de tungstène quadratiques (« *tetragonal tungsten bronze* » : TTB) a été déterminée pour la première fois par Magnéli à partir des oxydes monocristallins de $K_{0,57}WO_3$ et de $Na_{0,57}WO_3$ [13,14]. Ensuite plusieurs composés de cette famille basés sur cette structure ont été étudiés avec différents ions alcalins (K^+ , Na^+ , Cs^+ et Rb^+) [15–18]. En 1824 le chimiste allemand Friedrich Wöhler a attribué le nom « bronze » aux composés contenant des alcalins et riches en sodium après avoir remarqué que ces matériaux présentent une couleur intense et un éclat métallique.

La structure des TTB est illustrée dans la **Figure 1(a)** et **1(b)**. Cette structure peut être décrite par un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres formant le réseau anionique. Ces octaèdres sont dans le cas le plus général formés par des ions d'oxygène et le site octaédrique en leur centre étant occupé par des cations métalliques (MO_6) (avec M est un métal de transition). Néanmoins, d'autres possibilités sont présentes dans la littérature, et les octaèdres peuvent être formés par des ions de fluor [19–21]. Par ailleurs, les centres des octaèdres peuvent être occupés par une grande variété d'ions métalliques (Ta^{5+} , Fe^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} ...) [22–24]. Ces octaèdres sont connectés par leurs sommets et constituent le squelette de la structure. Cet arrangement fait apparaître des tunnels de sections pentagonales, carrées et triangulaires de coordinences 15, 12 et 9 respectivement. Les sites pentagonaux peuvent être occupés par des ions de grande taille (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ...) [25,26]. Les sites carrés peuvent être occupés par des cations de taille moyenne ou grande (en général des terre-rares ou des lanthanides) [27,28]. Les sites triangulaires peuvent être occupés par des cations de petite taille comme le lithium (Li^+) [25,29] comme ils peuvent être vides [1].

La structure TTB se distingue des autres structures qui permettent l'insertion des ions dans leurs réseaux comme les pérovskites par la grande diversité de leurs sites cristallographiques. Ainsi, un grand nombre de possibilités de substitution et d'insertion cationiques sont possibles. Cette flexibilité permet à la fois de synthétiser un grand éventail de phases ayant la structure TTB et de contrôler leurs propriétés structurales et fonctionnelles.

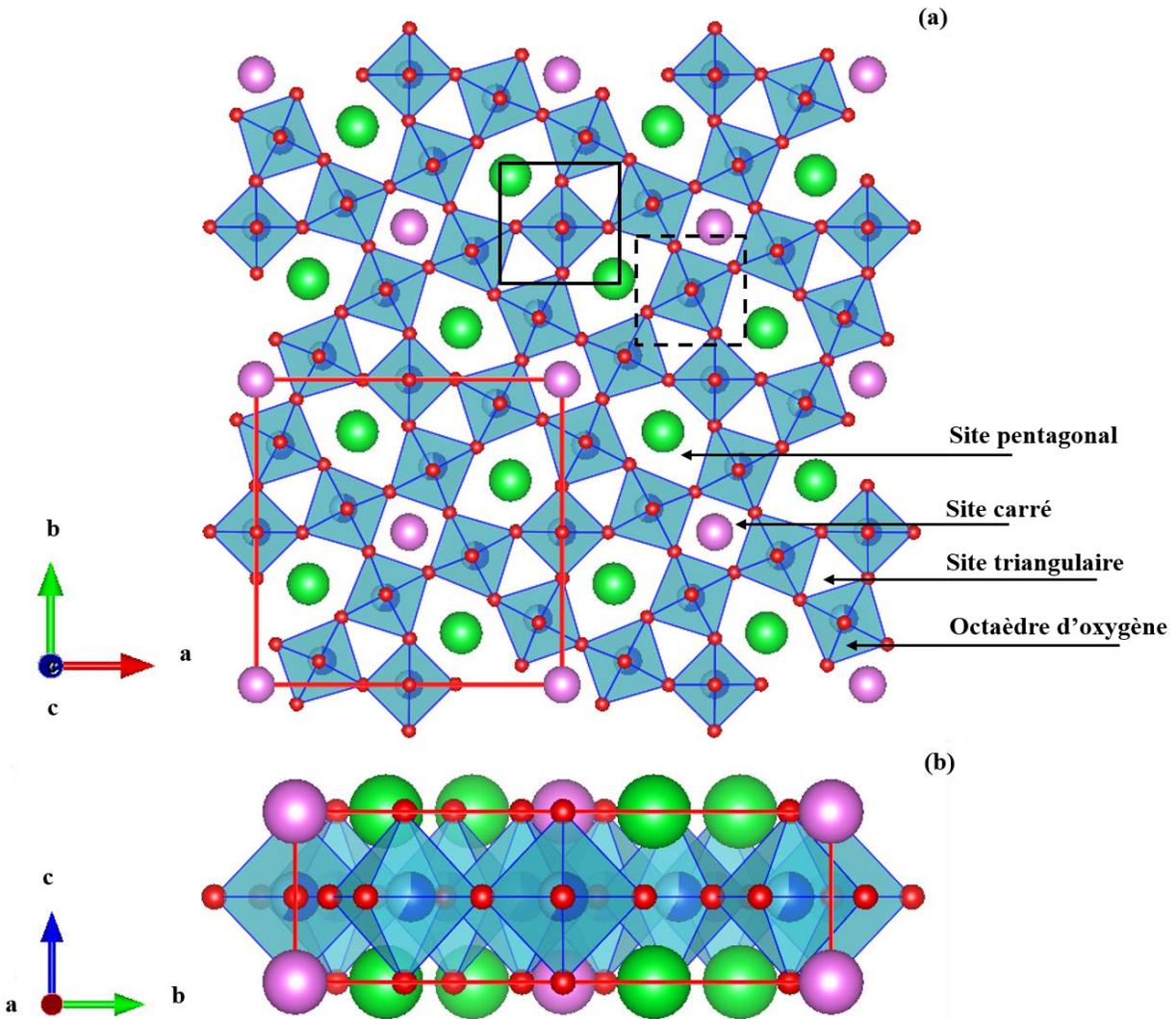


Figure 1 : Représentation schématique de la structure des bronzes de tungstène quadratiques de formule générale $A_2BC_2M_5O_{15}$; (a) perpendiculairement à l'axe c et (b) perpendiculairement à l'axe a . Cette structure a été obtenue en utilisant les données cristallographiques de la structure $Sr_2LaTi_2Nb_3O_{15}$.

- Les carrés dessinés avec des lignes rouges continues représentent la maille élémentaire de la structure.
- Le carré dessiné avec une ligne noire continue représente un exemple des octaèdres d'oxygène qui sont entourés uniquement par deux types de sites cristallographiques (dans ce cas des sites pentagonaux et triangulaires).

- Le carré dessiné avec une ligne noire pointillée représente un exemple des octaèdres d'oxygène qui sont entourés par les trois types de sites cristallographiques (pentagonaux, carrés et triangulaires).

Tableau 1 : Données cristallographiques de la structure $\text{Sr}_2\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ déterminées dans la référence [30] à l'aide de l'affinement de "Rietveld" du patron de diffraction des rayons X à haute température dans le système quadratique de groupe d'espace $P4/\text{mbm}$ avec des paramètres de maille $a \approx b \approx 12,3051 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,8674 \text{ \AA}$.

Atome	Coordonnées atomiques dans la cellule unitaire			Position de Wyckoff	Occupation
	x	y	z		
Sr	0,1697	0,3303	0	4g	1
La	0	0	0	2a	1
Ti ₁	0,2155	0,0781	0,5	8j	0,4
Ti ₂	0,5	0	0,5	2c	0,4
Nb ₁	0,2155	0,0781	0,5	8j	0,6
Nb ₂	0,5	0	0,5	2c	0,6
O ₁	0,204	0,077	0	8j	1
O ₂	0,5	0	0	2d	1
O ₃	0,279	0,221	0,5	4h	1
O ₄	0,151	0,499	0,5	8j	1
O ₅	0,064	0,132	0,5	8j	1

De façon générale, les TTB discutés dans cette thèse sont décrits par la formulation $\text{A}_2\text{BC}_2\text{M}_5\text{O}_{15}$. La maille élémentaire de ces structures est composée de 46 ions. Le paramètre de maille perpendiculaire au plan est de l'ordre de $c \approx 4 \text{ \AA}$ ce qui correspond à la hauteur des octaèdres d'oxygène. Les paramètres de maille dans le plan sont peu différents et ils sont de l'ordre de $a \approx b \approx 12,5 \text{ \AA}$. Dans les structures TTB les ions sont disposés par couches : - Les cations qui occupent les différents sites (triangulaires, carrés et pentagonaux) se trouvent au même niveau que les oxygènes apicaux en $z = 0$. - En $z = 1/2$ nous trouvons les ions métalliques qui se situent au centre des octaèdres ainsi que les oxygènes équatoriaux.

À haute température, les bronzes de tungstène quadratiques cristallisent dans le groupe d'espace $P4/mbm$ n°127 ou le groupe d'espace $P-4b2$ n° 117 [22,31]. Le premier est centrosymétrique et non-polaire alors que le deuxième est non-centrosymétrique et non-polaire. Ces deux groupes d'espace sont compatibles avec un comportement paraélectrique à haute température. Quand la température diminue ($T < T_C$, T_C étant la température de Curie de la transition paraélectrique-ferroélectrique), une transition de phase structurale vers le groupe d'espace non-centrosymétrique et polaire $P4bm$ n°100 peut se produire et le matériau se trouve alors dans sa phase ferroélectrique [22,26,27,31]. Dans certains cas et à des températures très inférieures à T_C ($T \ll T_C$), la structure subit une seconde transition vers une phase orthorhombique et la structure basse-température est alors décrite par le groupe d'espace $Bbm2$ [25,32].

Dans le groupe d'espace $P4/mbm$ qui est le plus utilisé pour décrire la structure TTB à haute température, les octaèdres d'oxygène sont divisés en deux catégories : (i) La première catégorie est constituée par les octaèdres qui contiennent un cation métallique situé en leurs centres. Ces cations occupent la position de Wyckoff $2c$ et ils sont entourés uniquement par deux types de sites. Nous montrons dans la **Figure 1(a)** l'octaèdre entouré par le carré dessiné avec une ligne noire continue et qui est entouré par des sites pentagonaux et triangulaires uniquement. (ii) La deuxième catégorie est formée par les octaèdres qui contiennent des cations métalliques dont la position est décalée par rapport à leurs centres. Ces octaèdres occupent la position de Wyckoff $8j$ et ils sont entourés par les trois différents types de sites (pentagonaux, carrés et triangulaires). Cette situation est illustrée par l'octaèdre qui est entouré par le carré dessiné avec une ligne noire pointillée dans la **Figure 1(a)**. Le déplacement des cations métalliques par rapport aux centres des octaèdres d'oxygène peut s'effectuer de deux façons : (i) L'octaèdre d'oxygène subit un tilt par rapport à l'axe vertical (ou l'axe c) lorsque l'angle $O_2-M_5-O_2$ selon l'axe c est maintenu identique à 180° . (ii) L'octaèdre subit une distorsion lorsque l'angle $O_2-M_5-O_2$ est différent de 180° . La **Figure 2** donne une illustration schématique des octaèdres réguliers (en vert) et des octaèdres distordus (en bleu).

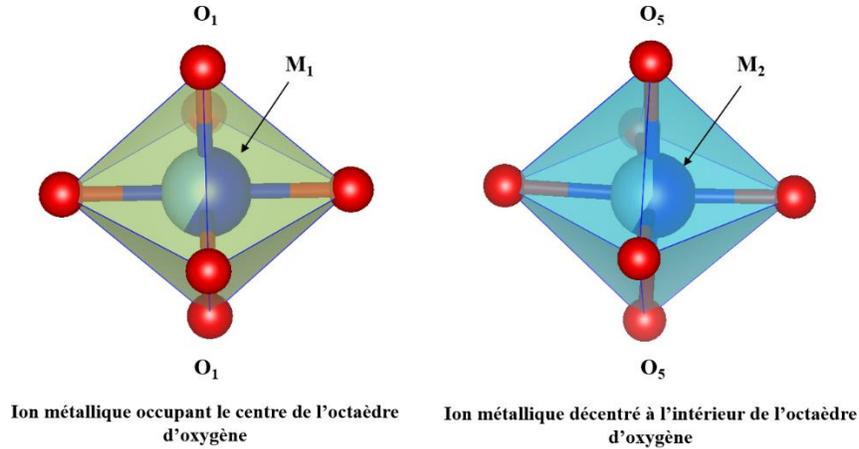


Figure 2 : Octaèdres d'oxygène réguliers (en vert) et non-réguliers (en bleu). La présence de l'ion métallique dans une position décentrée engendre une distorsion ou inclinaison de l'octaèdre quand l'angle O-M-O est différent ou égale à 180° , respectivement.

2. Filiation entre la structure TTb et la structure pérovskite

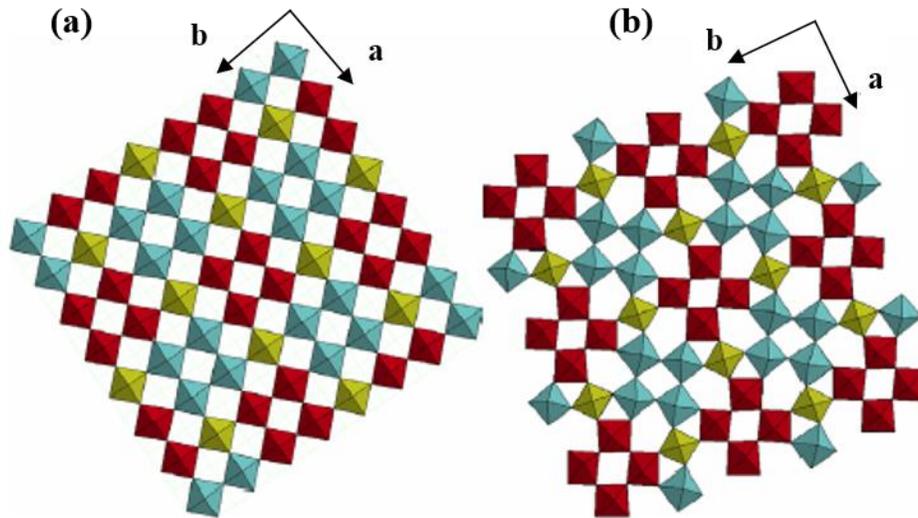


Figure 3 : Filiation entre la structure pérovskite (a) et la structure TTb (b) : la structure TTb peut être obtenue par rotation de 45° des colonnes pérovskites colorées en rouge (Figure tirée de la référence [12] après autorisation de la part de l'auteur).

La structure TTb peut être déduite de la structure pérovskite par la rotation des colonnes pérovskites – formées par 4 colonnes d'octaèdres – d'un angle de 45° autour de l'axe c (les blocs d'octaèdres colorés en rouge dans la **Figure 3**) [33,34]. Le passage de la structure pérovskite vers la structure TTb est illustré schématiquement dans la **Figure 3(a)** et **(b)**. Ainsi, cette opération est à l'origine de l'apparition des deux différents sites cristallographiques (pentagonaux et triangulaires) qui s'ajoutent aux sites carrés. Les tunnels de sections carrées constituent l'élément

commun entre la structure TTB et la structure pérovskite. Des insertions et substitutions cationiques sont très fréquentes dans ces tunnels. Particulièrement la substitution des ions lanthanides (qui sont insérées dans les tunnels carrés) les uns par les autres a été très couramment utilisée pour contrôler les propriétés diélectriques dans les TTB niobates [35]. Afin de garantir l'intégrité structurale du réseau anionique, c'est à dire pour que les octaèdres d'oxygène restent connectés par leurs sommets, la structure TTB peut subir des distorsions et les octaèdres eux-mêmes peuvent se réorienter.

Plusieurs études ont tenté de classer les TTB en utilisant une approche de facteur de tolérance géométrique (t) semblable à celle utilisée pour les pérovskites [36]. Le facteur de tolérance joue un rôle important pour prescrire la stabilité des structures tant dans le cas des TTB que dans le cas des pérovskites [37]. De façon similaire aux pérovskites, *Wakiya et al* ont suggéré des facteurs de tolérance individuels relativement aux sites pentagonaux et aux sites carrés notés respectivement A et B dans la formule $A_2BC_2M_5O_{15}$ de la structure TTB [28,38]:

$$t_A = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{23 - 12\sqrt{3}}(r_M + r_O)} \text{ et } t_B = \frac{r_B + r_O}{\sqrt{2}(r_M + r_O)} \quad (1)$$

Dans ce cas, r_A et r_B sont les rayons des ions qui occupent les sites pentagonaux et carrés, respectivement. r_M et r_O sont respectivement les rayons des ions métalliques et des ions d'oxygène. Les cations qui occupent les sites carrés (B) sont de coordinance 12 ce qui est équivalent à celui des pérovskites. Cela permet alors de définir un facteur de tolérance (t_B) relativement à ces sites qui est équivalent à celui des structures pérovskites. Par ailleurs, les cations qui occupent les sites pentagonaux (A) sont de coordinance 15 ce qui nécessite – en se basant sur des considérations géométriques plus complexes – de définir un facteur de tolérance bien adapté à cette situation (t_A). Ainsi, le facteur de tolérance qui décrit les structures TTB est la combinaison des facteurs t_A et t_B et il est donné par la formule :

$$t_{TTB} = \frac{2t_A + t_B}{3} \quad (2)$$

t_{TTB} fournit une métrique pour définir si la structure TTB est susceptible de se produire pour un ensemble donné d'ions. Au final, pour qu'une composition puisse aboutir à une structure TTB stable, il faut que le facteur de tolérance soit de l'ordre de 1 [35].

II. Les bronzes de tungstène quadratiques ferroélectriques

Quoique les structures TTB fussent étudiées depuis les années 1950 pour leurs propriétés ferroélectriques, la compréhension de l'origine de cette propriété physique reste toujours incertaine. Parmi les TTB ferroélectriques, les PbNb_2O_6 ont été étudiées depuis 1953 [39]. L'explication usuelle de la ferroélectricité dans ce matériaux est basée sur la supposition que la présence d'une polarisation spontanée dans ces structures est due principalement à la présence des cations métalliques dans des positions décentrées au sein du réseau anionique octaédrique [40]. À haute température la symétrie des structures TTB est en général décrite par le groupe d'espace centrosymétrique $P4/\text{mbm}$. Les cations métalliques décalés par rapport au centre des octaèdres d'oxygène donnent lieu à des dipôles microscopiques qui sont alignés selon la direction $[110]$ [41]. L'axe quaternaire du groupe $P4/\text{mbm}$ interdit cependant pour des raisons de symétrie l'apparition d'une polarisation macroscopique. L'abaissement de la température est accompagné d'une transition de phase structurale vers le groupe d'espace $P4\text{bm}$ [42]. Ce groupe d'espace est non-centrosymétrique et polaire, ce qui permet l'apparition d'un ordre polaire à longue distance. Dans cette approche la ferroélectricité est le résultat du changement de la symétrie de la structure. L'existence d'une modulation⁴ structurale a été identifiée comme étant une autre façon de décrire le comportement diélectrique dans les structures TTB permettant d'expliquer la présence d'une polarisation spontanée et donc de la ferroélectricité. En effet, la nature de la modulation – commensurable ou incommensurable – est liée à la nature diélectrique – ferroélectrique ou relaxeur – de la phase TTB [43].

- (i) Modulation incommensurable : la structure TTB est perturbée par l'apparition des ions M décentrés dans certains octaèdres d'oxygène donnant lieu à des dipôles locaux qui sont associées à ces cations dans leur cage anionique. D'autre part, l'incommensurabilité de la modulation permet l'alignement corrélé de ces dipôles qui s'additionnent pour engendrer une polarisation macroscopique, comme dans le cas des TTB ferroélectriques SBN ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) [44,45] et BNN ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) [46].
- (ii) Modulation commensurable : dans ce cas de modulation la perturbation de la structure qui est reliée à la distorsion du réseau anionique est périodique, tout déplacement d'un cation dans une direction étant compensée par un déplacement dans la direction

⁴ La notion de modulation structurale est discutée en détail dans l'annexe III

opposée au sein même de la structure du matériau TTB. Par conséquent, cette modulation a pour effet d'empêcher la présence d'une polarisation macroscopique malgré la présence de dipôles locaux. Toutefois, un ordre polaire à courte distance peut être maintenu et donne lieu à un comportement relaxeur.

Un bon exemple de la dépendance des propriétés diélectriques de la nature de l'ion lanthanide est le comportement diélectrique de la phase TTB de formulation $A_2BC_2M_5O_{15}$ où les ions lanthanides sont contenus dans les sites carrés (B). La variation du rayon ionique de l'ion lanthanide est souvent identifiée comme le facteur le plus important influençant les propriétés fonctionnelles et structurales des structures TTB. La nature de la modulation étant étroitement reliée à la nature de l'ion lanthanide, les propriétés diélectriques (ferroélectrique ou relaxeur) varient donc en fonction de la nature de celui-ci. Par conséquent, il est possible de contrôler les propriétés diélectriques des structures TTB en choisissant l'ion lanthanide qui se trouve dans les sites carrés. Pour illustrer ce comportement, nous considérons le composé céramique $Ba_2LnTi_2Nb_3O_{15}$ ($Ln = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$ and Gd^{3+}). La structure des solutions solides qui contiennent les ions Bi^{3+} et La^{3+} est décrite à l'aide d'une modulation commensurable avec un comportement diélectrique relaxeur. Par contre, l'introduction des ions Nd^{3+} , Sm^{3+} et Gd^{3+} fait apparaître une transition vers une modulation incommensurable qui donne lieu à un comportement ferroélectrique [43]. Ce même mécanisme pourrait être à l'origine du comportement diélectrique dans les niobates de formulation $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ qui font l'objet de cette thèse [47].

Tableau 2 : Température de Curie T_C de quelques matériaux céramiques de structure TTB les plus connus dans la littérature.

Composé	Température de transition T_C (K)	Références
$Ca_{0,28}Ba_{0,72}Nb_2O_6$; CBN 28	553	[48,49]
$Sr_{0,60}Ba_{0,40}Nb_2O_6$; SBN 60	313	[50,51]
$Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$; SBN 75	353	[50,51]
$Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN)	833	[25,52]
$Ba_2KNb_5O_{15}$	513	[53]
$LaK_2Nb_5O_{15}$	640	[54]

III. Les bronzes quadratiques multiferroïques – la structure $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln = ions lanthanides)

1. Introduction de la structure $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$

C'est en 1960 que P. H. Fang et R. S. Roth ont discuté pour la première fois le comportement ferroélectrique et ferrimagnétique (donc multiferroïque) des niobates $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (TTB-Ln) sans fournir des données expérimentales [55]. Dans cette étude les propriétés ferroélectriques et l'ordre magnétique ont été attribués à une seule phase, les auteurs suggérant la nécessité d'une étude plus approfondie des propriétés de ces structures. Depuis, plusieurs niobates TTB-Ln où Ln est un ion lanthanide (Ln = La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) ont été élaborés sous forme de céramiques et intensivement investigués en raison de leurs propriétés structurales et fonctionnelles intéressantes. Ce n'est cependant qu'en 2009 que *Josse et al* ont publié le premier article qui discute en détail les origines de l'ordre ferroélectrique et de l'ordre magnétique, en mettant en évidence le caractère composite de ces matériaux [1].

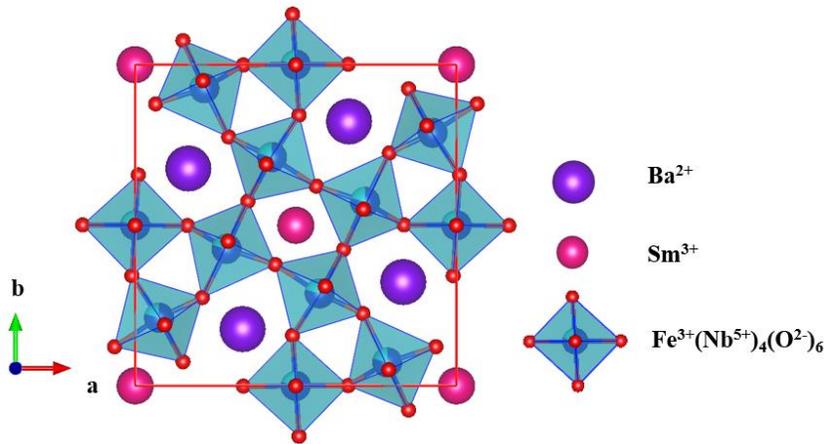


Figure 4 : Section selon le plan (a, b) de la maille élémentaire des niobates ($\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$) montrant la distorsion du site carré en raison de l'introduction des ions lanthanides Sm^{3+} .

Tableau 3 : Coordonnées atomiques du composé $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ utilisées pour construire la structure des TTB niobates représentée dans la **Figure 4** [1].

Atome	Coordonnées atomique			Position Wyckoff	Occupation
	x	y	z		
Ba	0,1656	0,6768	0,3510	4c	1
Sm	0	0	0,3480	2a	1
Nb ₁	0	0,5	0,7813	2b	0,8
Fe ₁	0	0,5	0,8713	2b	0,2
Nb ₂	0,2847	0,4267	0,8555	4c	0,8
Fe ₂	0,2847	0,4267	0,8555	4c	0,2
Nb ₃	0,5741	0,2878	0,8510	4c	0,8
Fe ₃	0,5741	0,2878	0,8510	4c	0,2
O ₁	0,163	0,499	0,753	4c	1
O ₂	0,490	0,157	0,850	4c	1
O ₃	0,291	0,775	0,813	4c	1
O ₄	0,351	0,575	0,733	4c	1
O ₅	0,436	0,378	0,885	4c	1
O ₆	0,211	0,950	0,358	4c	1
O ₇	0,092	0,190	0,403	4c	1
O ₈	0	0,5	0,346	2b	1

Les niobates TTB-Ln cristallisent dans un système quadratique de groupe d'espace $P4bm$, possédant des paramètres de maille qui varient en fonction de la nature de l'ion lanthanide, **Figure 5**. Dans cette structure les ions de baryum Ba^{2+} occupent les sites pentagonaux, les ions Ln sont contenus dans les sites carrés (et y induisent de fortes distorsions), pendant que les sites triangulaires sont gardés vides. En ce qui concerne le réseau octaédrique, les ions métalliques Fe^{3+} et Nb^{5+} (dans une proportion de 1 Fe pour 4 Nb) sont statistiquement repartis au sein des octaèdres d'oxygène. La **Figure 4** représente le schéma d'une maille élémentaire de niobates TTB-Sm vu selon l'axe c, montrant la distorsion des sites carrés en raison de l'introduction des ions lanthanides dans ceux-ci. En effet, l'étude de la structure a montré que la variation du

volume de la maille élémentaire n'est pas directement reliée à la taille des ions lanthanides introduits dans la structure. Ceci, a permis de diviser les TTB-Ln en deux catégories en fonction de la nature de l'ion lanthanide. La première catégorie est formée par les niobates contenant des ions de petite taille $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$. Dans ces matériaux une phase secondaire de fergusonite de formulation LnNbO_4 est toujours détectée en quantité significative ($> 1\%$) [12]. La présence de cette phase atteste que l'accommodation des ions lanthanides de petite taille dans la structure TTB est partielle. Ce résultat montre que la distorsion de la structure TTB pour accommoder les ions lanthanides de petit rayon est limitée. Dans la deuxième catégorie, pour les ions lanthanide de plus grande taille $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$, l'accommodation des ions lanthanide est totale ou quasi-totale donnant une structure considérablement moins distordue.

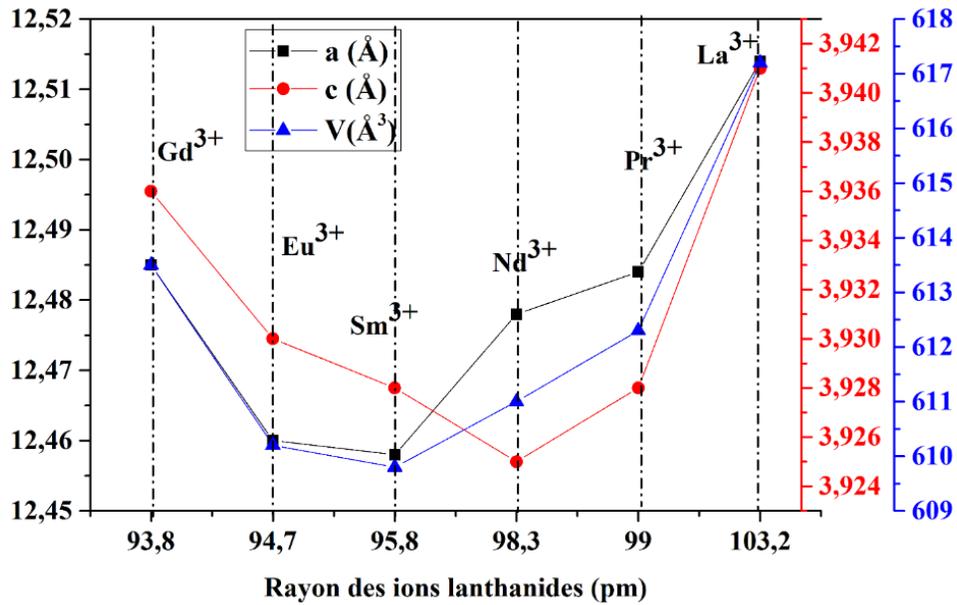


Figure 5 : Variation des paramètres de maille dans le plan ($a \approx b$) et hors plan (c) ainsi que du volume (V) de la maille élémentaire en fonction du rayon des ions lanthanides du composé TTB-Ln ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) [1].

2. Propriétés diélectriques du composé $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$

La température d'ordre diélectrique⁵ varie en fonction de la nature de l'ion Ln montrant que les propriétés diélectriques sont étroitement liées à ce paramètre. La nature diélectrique des niobates TTB-Ln dépend également de l'ion Ln puisque on obtient - en dessous de cette température - un

⁵ La température à laquelle une anomalie diélectrique est observée, indiquant la présence d'une transition de phase.

comportement ferroélectrique pour Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} et un comportement relaxeur pour La^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} .

- Les bronzes de tungstène (TTB-Ln) quadratiques ferroélectriques

L'étude des propriétés ferroélectriques des solutions solides TTB-Ln ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$, Sm^{3+} , Eu^{3+}) a montré qu'elles sont caractérisées par des températures de Curie (T_C) supérieures à la température ambiante comme le montre le **tableau 4**. D'après les études structurales réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X et de l'affinement Rietveld dans la référence [1], et selon la référence [12], la ferroélectricité dans ces structures a été attribuée au positionnement décentré des ions Nb^{5+} au sein des octaèdres d'oxygène. Des études plus récentes ont attribué une contribution importante de la ferroélectricité dans ces structures à la distorsion des octaèdres d'oxygène [47]. Néanmoins, ces solutions solides sont caractérisées par des polarisations spontanées faibles ($< 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [1,38]. Ces polarisations sont nettement plus petites que les polarisations qui sont obtenues en général pour les bronzes quadratiques ($5 \text{ à } 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [23,27,56–58]. La réduction de la polarisation peut être principalement attribuée à la distorsion du réseau octaédrique, causée par l'introduction des ions lanthanides de petite taille [12].

D'autre côté, la présence d'une modulation incommensurable de la structure des niobates TTB-Ln n'est pas exclue. De façon similaire au composé prototype des bronzes quadratiques BNN [59], les anomalies diélectriques dans les niobates TTB-Ln peuvent aussi être le résultat d'une modulation incommensurable qui affecte principalement le réseau anionique. En se basant sur la croissance et l'étude des monocristaux TTB-Ln [60,61], des modulations similaires aux cas des BNN ont bel et bien été observées [47,62]. Les TTB-Nd ferroélectriques présentent une anomalie diélectrique additionnelle à basse température. Cette anomalie est caractérisée par un pic de la permittivité diélectrique très large qui ne dépend sensiblement pas de la fréquence de mesure [47]. Ce comportement diélectrique est observé à une température d'environ 170 K. L'étude de la diffraction neutronique en fonction de la température montre que dans cette gamme de température le patron de diffraction présente une modification significative, suggérant la présence d'une modulation incommensurable. Ces résultats confirment que les anomalies diélectriques observées pourraient être reliées à des modulations incommensurables qui affectent la structure des niobates TTB-Ln (en particulier pour $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$). Les études réalisées dans ce sujet étant encore limitées, la nécessité de réaliser d'avantage d'études sur les niobates TTB-Ln

ferroélectriques est manifeste, mettant par là même en évidence à la fois la valeur et l'originalité de notre sujet d'étude et la richesse de ces matériaux aussi bien au niveau de la flexibilité de leurs structures qu'au niveau de leurs propriétés fonctionnelles.

- Les bronzes de tungstène quadratiques TTB-Ln relaxeurs

Comme indiqué plus haut, et contrairement au cas des ions lanthanides de petite taille, pour les ions $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$, ces matériaux présentent un comportement relaxeurs. Ce comportement est traduit par un pic de la permittivité diélectrique très large et dont le maximum change de position dépendamment de la fréquence de mesure. L'apparition d'un comportement relaxeur dans ces structures, qui pourtant subissent moins de distorsions, est attribué à la répartition statistique des ions Fe^{3+} et Nb^{5+} au sein des octaèdres d'oxygène [12]. En outre, la nature d'une possible modulation de la structure (qui serait dans ce cas commensurable) pourrait également expliquer le changement du comportement diélectrique dépendamment de la nature de l'ion lanthanide. Un tel comportement a en effet été observé et étudié dans les céramiques de formulation $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ and Gd^{3+}) [43], discuté plus haut. Le **tableau 4** donne un résumé des valeurs caractéristiques des propriétés diélectriques des niobates TTB-Ln en fonction de la nature de l'ion lanthanide.

Tableau 4 : Propriétés diélectriques des niobates TTB-Ln en fonction de la nature de l'ion lanthanide [1].

	T_c ou T_m (K)	ϵ'_{\max}	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
La³⁺		178	-
Pr³⁺	170	186	-
Nd³⁺	323	206	0,53
Sm³⁺	405	266	1,08
Eu³⁺	440	731	0,59
Gd³⁺	300	137	-

- Effet de la composition chimique sur les propriétés diélectriques : « crossover » ferroélectrique-relaxeur

Les solutions solides TTB-Ln sont caractérisées par un comportement diélectrique tout particulier qui peut être qualifié d'inattendu. En effet, en profitant de la flexibilité de la structure TTB-Ln, un grand nombre de substitutions chimiques dans différents sites cristallographiques ont été réalisées. Ces études ont confirmé la possibilité de contrôler les propriétés diélectriques de ces structures à l'aide de la réalisation des substitutions adéquates. Principalement deux solutions solides ont été étudiées en fonction de la substitution cationique. Le premier composé est caractérisé par un « crossover » ferroélectrique-relaxeur en fonction de la température alors que pour le deuxième composé le « crossover » apparaît en fonction de la substitution.

La substitution en site carré des ions Nd^{3+} par des ions Pr^{3+} a été utilisée dans le but d'étudier le passage d'un matériau ferroélectrique TTB-Nd à un matériau relaxeur TTB-Pr. L'originalité du composé $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ réside dans le fait qu'il présente simultanément un comportement ferroélectrique et un comportement relaxeur [63]. Pendant que pour $x = 0$ et $x = 1$ la solution solide est ferroélectrique et relaxeur respectivement, pour des taux de substitution intermédiaires le composé présente un comportement ferroélectrique qui se transforme graduellement en comportement relaxeur lorsque la température de mesure diminue [64–66]. Le comportement inattendu dans ces composés vient du fait que l'ordre polaire à longue distance disparaît en profit d'un ordre polaire à courte distance lorsque la température baisse. L'étude de la structure a montré que celle-ci ne subit pas des modifications significatives, attestant de sa stabilité [64]. Il a également été montré que l'augmentation de la teneur en Pr^{3+} n'affecte pas considérablement la température de transition ferroélectrique [41]. Ainsi, la synthèse de ce composé a permis d'évaluer l'effet de la substitution cationique en sites carrés sur les propriétés diélectriques et de mettre en évidence un « crossover » ferroélectrique-relaxeur qui apparaît en fonction de la température.

L'apparition d'un « crossover » ferroélectrique-relaxeur en fonction du taux de substitution cationique a été démontré en étudiant le composé $\text{Ba}_{6-2x}\text{Ln}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$. L'étude de ce composé revêt une importance particulière car en plus du fait qu'il permet d'évaluer le « crossover » ferroélectrique-relaxeur [12], il permet en même temps de confirmer le mécanisme responsable de la formation des phases secondaires [12], ce qui va être discuté en détail dans la section suivante. Ainsi, l'optimisation du taux de substitution est à l'origine de l'élaboration d'une solution solide dérivant de la famille des niobates TTB-Ln caractérisée par un remplissage

parfait de tous les sites carrés, les ions de baryum et de lanthanide y étant statistiquement répartis. Cette composition optimale ($x < 0,8$) garantit aussi la synthèse des composés qui sont dépourvus de phases secondaires [67]. En parallèle, la neutralité électrique est assurée par le réajustement de la concentration des ions de niobium et de fer dans le composé. Au final, le « crossover » ferroélectrique-relaxeur dans ces composés peut être expliqué soit par le désordre Ba^{2+} et Eu^{3+} dans les sites carrés ou encore par une répartition non-statistique des ions Fe^{3+} et Nb^{5+} dans le réseau anionique [12,67].

3. Composites multiferroïques à base de la structure $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$

Nous nous sommes concentrés sur les composés de formulation $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ afin de diversifier les structures qui possèdent des propriétés multiferroïques à température ambiante. En effet, la plus grande partie des publications qui discutent des matériaux multiferroïques à température ambiante portent sur des matériaux de structure pérovskite, particulièrement les composés de formulation $BiFeO_3$ et ses dérivés [68]. L'étude des niobates TTB-Ln de formule chimique $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ (Ln est un ion lanthanide différent de La^{3+}) sous forme de céramique montre que ces matériaux peuvent également posséder simultanément des propriétés ferroélectriques et magnétique à température ambiante. En effet, ces céramiques ferroélectriques peuvent contenir des phases secondaires magnétiques dépendamment du processus de préparation. L'étude des niobates TTB-Ln en fonction des conditions de synthèse, notamment en fonction de la température et de la durée de chamottage, montre dans certaines conditions la formation de deux phases secondaires qui sont ; la fergusonite $LnNbO_4$ et l'hexaferrite de baryum $BaFe_{12}O_{19}$ [41,67]. Les fergusonites $LnNbO_4$ sont des minéraux qui ne présentent ni un ordre polaire ni un ordre magnétique à température ambiante [1], mais leur formation est une étape nécessaire pour activer le mécanisme qui est responsable à la formation de la phase magnétique d'hexaferrite de baryum. Cette dernière est connue comme un matériau ferromagnétique dur et l'une des phases magnétiques la plus étudiée à la fois pour son magnétisme dur à température ambiante ainsi que pour son utilité dans diverses applications [69–72]. Par conséquent, c'est la formation de l'hexaferrite de baryum comme phase magnétique dans la matrice ferroélectrique TTB-Ln qui donne toute sa valeur à cette classe de composites multiferroïques.

Le mécanisme responsable de la formation des différentes phases secondaires dans les TTB-Ln, a été étudié en se basant sur des considérations cristallographiques ainsi que sur la neutralité électrique. Cette étude a mis en valeur l'importance fondamentale des ions lanthanides pour

déclencher ce mécanisme. Comme mentionné brièvement auparavant, les ions lanthanides, qui ont généralement un environnement de coordinance 9 ou 8, occupent les sites carrés de coordinance 12 dans les TTB-Ln. Par conséquent, la structure TTB subit une distorsion et les octaèdres d'oxygène se réarrangent pour accommoder les ions lanthanides. Puisque la distorsion possible du réseau TTB est limitée, l'accommodation des ions lanthanides est partielle ou quasi-partielle à l'exception du composé où $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$. Les ions lanthanides non-accommodés interagissent alors avec les ions de niobium qui se trouvent au sein des octaèdres d'oxygène pour former la phase fergusonite de formulation LnNbO_4 . Cela libère une petite quantité d'ions de fer, préalablement contenue dans un environnement octaédrique, qui interagit ensuite avec des ions de baryum pour former la phase d'hexaferrite de baryum, qui est une phase fortement magnétique. Au final, la neutralité électrique est assurée par l'intermédiaire de l'ajustement du rapport cationique $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ (ce rapport a été estimé à aux alentours 1/4,8 pour $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ au lieu de 1/4 pour le composé nominal) [12,41]. La formation *in-situ* de l'hexaferrite de baryum au sein de la matrice TTB-Ln qui présente un ordre polaire donne donc à ce composite un comportement multiferroïque à température ambiante.

En plus du fait que la teneur en phase magnétique dépend des conditions de synthèse et de la nature de l'ion lanthanide, il est possible de contrôler la formation de la phase BaFO en ajoutant une quantité supplémentaire d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cette expérience peut être vue comme une confirmation du mécanisme de formation de la phase magnétique décrit plus haut. En effet, l'ajout d'oxyde de fer aux composés TTB-Eu et TTB-La a permis d'améliorer la réponse magnétique dans le premier cas et d'induire une aimantation spontanée préalablement inexistante dans le deuxième cas [73]. La réponse magnétique qui apparaît dans le composé avec $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$ est la réponse caractéristique de l'hexaferrite de baryum, validant ainsi le mécanisme de formation de la phase BaFO [12]. En effet, lorsque l'on ajoute $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la matrice TTB-Ln est forcée de libérer une faible quantité de baryum qui interagit avec l'hématite ajoutée pour former de l'hexaferrite de baryum [12]. Dans le cas du composé qui contient l'euporium, l'ajout de l'hématite a pour effet d'activer le mécanisme de formation de la phase BaFO pour en augmenter la teneur, et donc augmenter sa réponse magnétique dans le composé déjà multiferroïque [12,41]. Ce résultat est d'une extrême importance car il montre qu'il est possible d'améliorer et de contrôler la réponse magnétique du composite multiferroïque TTB-Ln/BaFO sans changer la nature chimique de la phase magnétique ou de la phase TTB. Il est aussi important de mentionner

que ces expériences démontrent aussi l'effet de la nature de l'ion lanthanide (plus précisément de son rayon ionique) puisque la réponse magnétique du composé qui contient l'euporium reste toujours plus importante que celle du composé contenant le lanthane abstraction faite de la quantité d'hématite ajoutée [12]. D'autre part, la détection d'une aimantation dans la solution solide avec $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$ suggère que ce matériau contient probablement de l'hexaferrite de baryum même avant d'ajouter l'hématite, mais en quantité réduite, de sorte que sa réponse est en dessous de la limite de détection des appareils de mesure.

En ce qui concerne le comportement diélectrique, la transition ferroélectrique du composé qui contient l'euporium reste pratiquement inchangée abstraction faite de la quantité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ajoutée [41]. Par contre, la valeur de la partie réelle de la permittivité diélectrique oscille entre approximativement 250 et 350 en fonction de la quantité d'hématite ajoutée. En examinant la variation de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique du même composé, *Castel et al* ont montré le régime de conductivité s'établit à température de plus en plus faible quand la teneur en hématite augmente. Particulièrement, le régime de conduction s'établit à des température plus faible que 250K quand la concentration de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dépasse 5%, ce qui perturbe remarquablement les propriétés diélectriques de la solution solide [41]. Au final, l'ajout de l'hématite en quantité raisonnable ($< 5\%$) dans le composite multiferroïque TTB-Eu/BaFO n'altère pratiquement pas le comportement diélectrique tout en améliorant la réponse magnétique. Ainsi, cette approche améliore le magnétisme et atteste la stabilité du composite multiferroïque étudié.

En conclusion, les TTB-Ln sont donc des matériaux ferroélectriques dont la structure permet la formation d'une phase magnétique donnant lieu à un composite multiferroïque à température ambiante. Néanmoins, ces composites sont caractérisés par une polarisation très réduite. Comme les structures BNN ferroélectriques possèdent une polarisation nettement plus importante (~ 10 fois plus élevée), des tentatives de déclenchement du mécanisme de formation de la phase magnétique BaFO dans des solutions solides de BNN en ajoutant une quantité additionnelle de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été réalisées. Il s'agissait de profiter à la fois des propriétés ferroélectriques intéressantes de la phase BNN ainsi que de la réponse magnétique de la phase BaFO. Néanmoins, les solutions solides obtenues se décomposent rapidement en phases secondaires sans aucune chance de détection de la phase BaFO, démontrant ainsi l'importance et la spécificité des

niobates TTB-Ln pour donner lieu à un composite multiferroïque à la température la plus utile pour l'application (la température ambiante et au-dessus) [47].

Chapitre II – Techniques de synthèse et de caractérisation

I. Techniques de synthèse

1. Procédé solide-solide pour la synthèse des céramiques

Le but principal de cette thèse est d'étudier des couches minces synthétisées par ablation laser pulsé (voir introduction générale). Pour ce faire, nous avons besoin de synthétiser d'abord un matériau massif (la cible céramique dense) contenant les phases que nous désirons obtenir sous forme de couches minces tout en respectant la stœchiométrie des éléments souhaités. Les céramiques de TTB-Ln utilisées dans cette étude sont (i) soit fournies dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) (ii) soit synthétisées dans nos laboratoires à l'INRS-ÉMT. Néanmoins, pour ces deux cas, la synthèse des cibles céramiques est effectuée suivant le même procédé, à savoir la réaction à l'état solide (« solid state reaction » en anglais) entre différentes poudres de compositions simples et connues, dans notre cas généralement des oxydes. Cette technique se résume en une succession de plusieurs cycles de broyage des poudres de précurseurs, de traitements thermiques (recuit) et de mise en forme (pastillage) afin d'obtenir des cibles composées des phases désirées suffisamment denses pour être utilisée lors du dépôt des couches minces.

Tout d'abord, les précurseurs de haute pureté (> 99%) sont séchés à température de 300 °C à 400 °C (pour les déshydrater) avant d'être pesés et mélangés dans des proportions stœchiométriques. Ensuite, le mélange réactionnel est chauffé à une température de l'ordre de 700 °C pendant 12 heures. Au cours de cette étape (la calcination), les gaz de décomposition (dioxygène, dioxyde de carbone ...etc.) sont évacués alors que la phase désirée n'est pas encore formée. Toutefois, on doit veiller à réussir cette étape car un dégagement des gaz de décomposition, même en faible proportion, pendant la formation de la phase recherchée peut agir de manière néfaste sur leur microstructure. La poudre obtenue est par la suite finement broyée, puis elle est mise en pastille sous une pression axiale de l'ordre de 3,5 à 4 tonnes/cm². Des petites pastilles de diamètre de l'ordre de 1 cm et d'épaisseur de l'ordre de 0,1 cm sont ainsi obtenues afin d'être utilisées comme échantillons et analysées pour optimiser leurs conditions de synthèse. Par la suite, les pastilles sont placées dans des creusets en alumine et recuites sous air dans un four à une température comprise entre 1000 °C et 1400 °C pendant une durée de 4 heures ; cette étape est

appelée le chamottage. Elle consiste à stimuler le mécanisme réactionnel favorisant l'obtention de la céramique à l'état solide. Finalement, lorsque la phase recherchée est obtenue, nous synthétisons des céramiques de dimensions adaptées à notre système de dépôt des couches minces par pressage et frittage. Ces céramiques doivent alors avoir un diamètre $d \geq 2,5$ cm et une épaisseur $e \approx 0,3$ cm.

2. Dépôt des couches minces par ablation laser pulsé

a. Implémentation physique et mode de fonctionnement

Le dépôt par ablation laser pulsé (« pulsed laser deposition : PLD » en anglais) est un processus de dépôt physique en phase vapeur, qui a lieu dans une enceinte sous vide. Le dépôt des couches minces par PLD est fondé sur l'interaction entre une cible formée par la matière que l'on souhaite déposer et un faisceau laser pulsé de forte densité énergétique. Au cours du processus, chaque impulsion laser qui ablate la cible arrache une petite quantité de matière pour créer " une plume " de plasma très directionnel. Le plasma interagit lui-même avec le laser avant la fin de l'impulsion et se détend ensuite très rapidement entre les impulsions de sorte que le matériau constituant le plasma est éjecté à très grande vitesse pour se déposer sur un substrat placé vis-à-vis de la cible, qui sert de support à la couche mince en formation désirée.

L'implémentation physique de la PLD est illustrée dans la **Figure 6**. La présence d'une cible contenant la matière à déposer est nécessaire. Le choix de la cible joue un rôle important pour l'obtention de la phase recherchée sous forme de couche mince. Comme principal critère, la cible doit avoir un bon coefficient d'absorption optique pour la longueur d'onde du laser utilisé. La cible doit également avoir une densité suffisamment élevée pour éviter la formation de particules de grande taille (gouttelettes) pendant le processus d'ablation. En effet, lors de l'ablation d'une cible de faible densité, chaque impulsion laser peut arracher une grande quantité de matière, ce qui peut se déposer sur le substrat sous forme de gouttelettes de diamètre caractéristique variant entre $0,5 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$. Pour le dépôt des couches minces des matériaux comprenant plusieurs éléments (plus particulièrement plusieurs cations), la cible – en plus d'être dense – a besoin d'avoir au minimum la bonne stœchiométrie cationique de la phase recherchée. Les anions nécessaires pour la formation de la phase peuvent être introduits sous forme gazeuse dans la chambre au cours du dépôt. Le gaz formant l'atmosphère ambiante va interagir avec la plume du plasma dans la chambre de PLD et permettre d'obtenir la stœchiométrie désirée.

Une fois que la cible est mise en place, un laser bien spécifique est nécessaire pour la faire ablater et pour donner lieu à la création du plasma. Pour une ablation efficace, la cible doit être excitée de manière très rapide à des températures bien supérieures à celle requise pour l'évaporation de ses constituants de manière à se trouver dans un régime fortement hors-équilibre. Pour satisfaire cette condition, le laser doit être caractérisé par une courte durée d'impulsion (0,1 à 20 ns) résultant en une densité énergétique élevée ($0,1$ à 10 J/cm^2) et doit être fortement absorbé par la cible. Pour le dépôt des matériaux céramiques, ces conditions peuvent être remplies en utilisant un laser de courte longueur d'onde fonctionnant dans le domaine de l'ultraviolet. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un laser à excimer (KrF^*) de longueur d'onde 248 nm, de durée de pulse d'une quinzaine de nanosecondes et d'énergie allant jusqu'à 400 mJ par pulse.

Le système utilisé dans le cadre de ce travail est également doté d'un porte-substrat rotatif avec une vitesse de rotation ajustable pour assurer une meilleure homogénéité des couches déposées. Le porte-substrat contient aussi un élément chauffant qui permet de chauffer le substrat jusqu'à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. L'ensemble cible-substrat est placé dans une chambre à vide afin de pouvoir contrôler la pression de l'atmosphère dans laquelle le dépôt se fait et ainsi assurer une meilleure qualité de la couche. La chambre peut être pompée jusqu'à une pression de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. Le vide peut être atteint à l'aide d'un système de pompage formé par deux pompes (une pompe mécanique couplée avec une pompe turbo-moléculaire). Enfin, un système de valves permet d'introduire un gaz ou un mélange de deux gaz dans la chambre de dépôt. Dans notre cas, nous utilisons O_2 gazeux afin d'éviter la formation de lacunes d'oxygène lors du dépôt et permettre de contrôler la cinétique de croissance. La remise à l'air de l'enceinte après chaque dépôt s'effectue par l'introduction de N_2 gazeux sec pour minimiser les interactions avec l'air ambiant humide, particulièrement durant le refroidissement de la couche et du substrat.

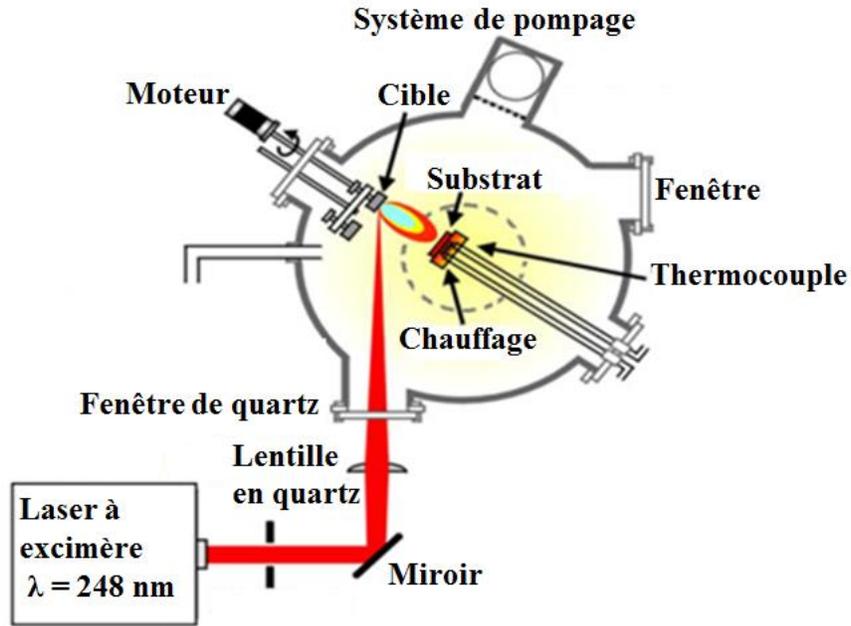


Figure 6 : Schéma de principe du système de dépôt par ablation laser pulsé utilisé à l'INRS-ÉMT (PLD-IPEX). Plusieurs améliorations (système de chauffage, porte-substrat rotatif ...) ont été introduites afin de rendre le système plus adéquat pour le dépôt de matériaux complexes tels que les structures TTB.

b. Avantages et inconvénients

La PLD est considérée comme l'une des techniques les plus versatiles et les plus performantes pour le dépôt des couches minces. Une des caractéristiques les plus importantes de la PLD est sa capacité de préserver dans les couches minces de matériaux déposés la stœchiométrie de la cible, même lorsque celle-ci est très complexe. Ceci provient de la nature hors-équilibre du processus d'ablation lui-même, qui est dû à l'absorption d'une haute densité d'énergie laser par un faible volume de matière. L'interaction entre le laser de haute énergie et la matière de la cible provoque une sursaturation de la matière ablatée dans le plasma, qui a la même stœchiométrie que celle de la cible.

Un autre avantage est – comme dans toute technique de dépôt sous vide – la possibilité d'introduire un gaz ou un mélange de gaz dans la chambre de dépôt selon les besoins. Le gaz introduit dans la chambre de la PLD et qui constitue l'atmosphère ambiante durant le dépôt, améliore les conditions de dépôt pour plusieurs raisons. Le dépôt des couches des matériaux multicationiques nécessite souvent un gaz réactif (par exemple, l'utilisation d'O₂ gazeux lors du dépôt des oxydes). Ainsi, l'interaction d'un gaz réactif avec les éléments chimiques ablatés produit souvent des espèces moléculaires dans la plume, qui facilitent la formation des phases

complexes multicationiques voulues. En plus de sa participation active à la chimie de la croissance des couches, le gaz introduit dans la chambre peut également être utilisé pour réduire les énergies cinétiques des espèces d'ablation et ralentir l'expansion de la plume, modifiant ainsi aussi la cinétique de croissance des couches.

Quoiqu'il soit possible de contrôler l'épaisseur des couches minces dans presque toutes les techniques de dépôt, la PLD permet de réaliser un contrôle plus précis en raison du grand nombre de paramètres ajustables (énergie et taux de répétition laser, pression de gaz ...). En PLD, l'épaisseur des couches minces dépend d'un paramètre important appelé : le taux de dépôt. Ce paramètre est défini comme l'épaisseur déposée sur le substrat par une impulsion laser et est généralement exprimé en Å/pulse. Parmi les facteurs qui permettent d'ajuster le taux de dépôt nous pouvons citer la distance qui sépare la cible et le substrat, la pression du gaz utilisé dans la chambre, la taille du spot laser ainsi que la densité d'énergie de celui-ci. Dépendamment de la combinaison des facteurs ainsi cités, l'épaisseur de la couche peut être finement contrôlée et le taux de dépôt peut typiquement être varié entre 0,001 Å/pulse et 1 Å/pulse.

Bien que la PLD soit une des méthodes " phares " pour le dépôt des couches minces en raison de ses nombreux avantages, cette technique présente malgré tout quelques inconvénients. Néanmoins, ces inconvénients peuvent être aisément corrigés dans la plupart des cas pour permettre à la PLD de garder son intérêt et de rester une technique prometteuse pour le dépôt des couches minces.

Un des problèmes majeurs de la PLD est la non-uniformité des épaisseurs des couches minces déposées. Cet inconvénient est principalement causé par la haute directivité de la plume de plasma. Il y a toutefois différentes façons de remédier à ce problème. Il est possible de mouvoir le substrat ou/et la cible pour donner plus d'homogénéité aux régions ablatées sur la cible et surtout au dépôt. L'utilisation d'un gaz formant une atmosphère ambiante de base dans la chambre de dépôt, précédemment évoqué, peut aussi aider à l'obtention d'épaisseurs plus uniformes. En effet, les collisions entre les particules du gaz et les particules transportées avec la plume vers le substrat peuvent réarranger leur distribution et la rendre plus homogène. Ce phénomène s'appelle la thermalisation et introduit des effets sur le taux de dépôt des couches synthétisées. À haute pression du gaz le taux de dépôt diminue considérablement et la PLD se comporte dans ce cas comme d'autres techniques de dépôt comme la pulvérisation cathodique.

Un autre inconvénient de la PLD est engendré par la haute énergie cinétique des particules d'ablation. Ces énergies cinétiques peuvent varier entre quelques dizaines et plusieurs centaines d'électronvolts (eV). Les particules énergétiques vont avoir tendance à s'implanter sous la surface de la couche mince. Cette implantation interstitielle peut créer des contraintes compressives dans la couche de plusieurs gigapascals. Ce phénomène est particulièrement critique dans le cas des oxydes. En effet l'interaction entre la couche et les particules énergétiques du plasma peut être à l'origine de la ré-pulvérisation des atomes d'oxygène qui résident en surface créant par conséquent des défauts d'oxygène. Ce phénomène dépend intimement de l'énergie du laser et de la pression du gaz (d'oxygène) dans la chambre de dépôt. Le bon ajustement de ces deux paramètres permet donc de limiter efficacement les effets négatifs des particules énergétiques incidentes.

Une autre limitation de la PLD est l'éjection des particules de taille micrométrique pendant le processus d'ablation. Ce phénomène peut se produire quand la profondeur de pénétration du laser dans la cible est importante. Ceci se produit généralement lorsque la densité de la cible n'est pas suffisamment élevée et/ou la longueur d'onde du laser n'est pas appropriée. En outre, la formation des microparticules peut aussi avoir lieu quand la pression du gaz introduit pendant le dépôt est suffisamment élevée pour induire une nucléation hétérogène et la croissance des particules micrométriques au sein de la plume.

c. Dépôt des couches minces épitaxiées

Le terme épitaxie provient de deux mots grecs « épi/taxis » ce qui signifie en français « sur/arrangement ». Par conséquent, une croissance épitaxiée (ou épitaxiale) est une croissance pour laquelle la structure du matériau déposé (la couche déposée) peut être vue comme une continuation de la structure de substrat utilisé. En général deux types de croissance épitaxiée peuvent être distingués. Le premier type est la croissance homoépitaxiée et le deuxième et la croissance hétéroépitaxiée. Alors que la croissance homoépitaxiée est obtenue lorsque le matériau déposé et le substrat sont identiques (au niveau de la structure ainsi qu'au niveau de la composition chimique), la croissance hétéroépitaxiée est obtenue plutôt lorsque le matériau déposé et le substrat sont de nature différente mais de structure semblable. Pour cela, le choix du substrat est l'un des facteurs primordiaux pour l'obtention de l'épitaxie. Dans le cas idéal, pour avoir une croissance épitaxiée parfaite, les paramètres de maille du substrat doivent coïncider avec ceux de la couche recherchée. Néanmoins, il a été montré que – dépendant du système – le

désaccord de maille (f) peut aller jusqu'à $\pm 5\%$ et la croissance épitaxiée est toujours réalisable. Le désaccord de maille (f) peut être calculé en utilisant la relation suivante :

$$f = \frac{\Delta a}{a_{substrat}} = \frac{a_{couche} - a_{substrat}}{a_{substrat}} \quad (3)$$

Où a_{couche} et $a_{substrat}$ sont les paramètres de maille de la couche mince et du substrat respectivement. Le choix du substrat est un des facteurs les plus importants qui peut être utilisé pour contrôler les contraintes appliquées sur la couche. Dans le cas où a_{couche} est supérieur à $a_{substrat}$ ($f > 0$) la structure de la couche est contractée et la couche mince est soumise à des contraintes en compression dans le plan, pendant que dans le cas opposé ($f < 0$) la structure de la couche est dilatée et la couche soumise à des contraintes en tension dans le plan.

En présence du désaccord de maille (f) et des contraintes qui en résultent, le réseau cristallin des couches épitaxiées se déforme élastiquement afin de coïncider le mieux possible avec celui du substrat. Dans la plupart des cas, la croissance épitaxiée parfaite (où la couche se développe selon un arrangement bien défini imposé par le substrat) ne se produit qu'en deçà d'une certaine épaisseur critique, généralement aux alentours de 1 à 5 monocouches, dépendant de la nature chimique du substrat et du matériau déposé ainsi que de la différence entre leurs paramètres de maille. Lorsque l'épaisseur des couches déposées dépasse cette valeur critique l'énergie élastique de déformation devient trop grande pour maintenir la cohérence des deux réseaux cristallins et la structure relaxe, en général par la formation de dislocations.

Pourquoi des couches épitaxiées ?

L'incessant effort fourni par les chercheurs en science des matériaux pour synthétiser des couches minces épitaxiées de bonne qualité est motivée par plusieurs facteurs : (i) La croissance épitaxiée permet, par définition, d'obtenir des couches caractérisées par une bonne qualité structurale, aussi bien au niveau de leur cristallinité, qu'au niveau de l'absence de défauts dans leur structure. (ii) Cette croissance permet également de contrôler l'orientation géométrique des couches aussi bien dans le plan qu'hors du plan, permettant ainsi de bénéficier des propriétés fonctionnelles anisotropes des matériaux synthétisés, sélectionnant une direction particulière où une propriété donnée est particulièrement intéressante. En particulier, la croissance épitaxiée de matériaux ferroélectriques est souvent utilisée pour maximiser la composante de la polarisation perpendiculairement à la surface de la couche. À titre d'exemple, nous pouvons citer les couches

minces ferroélectriques $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) synthétisées épitaixialement avec leur axe c hors plan. La polarisation à saturation mesurée dans ces couches est de l'ordre de $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ce qui est nettement plus important que celle des couches polycristallines estimée à aux alentours $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [74]. Au niveau des matériaux magnétiques, nous pouvons citer l'exemple des couches minces d'hexaferrite de baryum ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) épitaixiées avec leur axe c hors plan. Cette croissance impose à l'aimantation de ces couches minces d'être orientée hors plan [75]. (iii) Cette approche a aussi permis de synthétiser de nouveaux matériaux hétérostructurés multiferroïques. En effet, il a été démontré qu'il est possible de synthétiser des multicouches épitaixiées de matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques. Dans ce cas, la croissance épitaixiée permet de maximiser le couplage élastique entre les matériaux, donnant naissance à de nouveaux matériaux hétérostructurés multiferroïques et magnétoélectriques sous forme de couches minces [76].

La croissance épitaixiée des couches minces de TTB-Ln dans cette thèse est adoptée pour plusieurs raisons : citons par exemple : (i) le contrôle de l'orientation des couches ainsi que les contraintes qui leur sont appliquées. (ii) L'amélioration des propriétés fonctionnelles désirées qui sont fortement dépendantes de la direction cristalline (la ferroélectricité et le ferromagnétisme). L'effet bénéfique de l'épitaixie sur les propriétés des couches minces de TTB-Ln sera en effet discuté en détail dans le chapitre suivant.

Pourquoi la PLD pour la croissance des couches épitaixiées ?

Bien que plusieurs techniques aient été utilisées pour synthétiser des couches minces épitaixiées, la PLD, en raison de quelques-unes de ses caractéristiques importantes, est une technique avantageuse et efficace pour obtenir l'épitaixie, particulièrement pour des matériaux complexes. En effet, comme nous l'avons discuté plus haut, la PLD permet de bien transférer la stœchiométrie des matériaux ablatés aux couches minces synthétisées. En plus, il est possible de contrôler efficacement la cinétique des particules ablatées en raison du nombre important des paramètres ajustables pour ce faire (énergie laser, taux de répétition, dimensions du spot laser ...). Ceci permet, dans certaines conditions, de favoriser la croissance monocouche par monocouche ce qui est désirable et favorable pour obtenir des couches épitaixiées. Parmi les structures les plus complexes qui ont été déposées épitaixialement en utilisant la PLD, nous trouvons l'oxyde ferromagnétique de formule $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, avec un paramètre de maille de

43,4 Å [77]. Un autre exemple est la synthèse de couches épitaxiées du nouveau matériau multiferroïques de formulation $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ [78].

Dans cette thèse nous montrons la capacité de la PLD à synthétiser également des matériaux multiferroïques possédant la structure complexe des bronzes de tungstène quadratiques de formulation $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, et ceci sur différents substrats monocristallins tels que $\text{SrTiO}_3(100)$ et $\text{MgO}(100)$.

Choix et préparation des substrats

Afin de pouvoir synthétiser des couches minces épitaxiées, nous devons choisir des substrats qui possèdent une structure cristalline compatible avec celle du matériau étudié. Généralement, des substrats avec un paramètre de maille proche de celui des couches minces déposées, mais d'autres configurations moins immédiates peuvent aussi exister. C'est dans ce contexte que nous avons choisi des substrats $\text{SrTiO}_3(100)$ (STO(100)) de structure cubique. En effet, le paramètre de maille de ce type de substrat $a_{\text{substrat}} = 3,905 \text{ \AA}$ est du même ordre de grandeur que le paramètre de maille hors plan de la structure TTB-Ln étudiée dans le cadre de cette thèse $c_{\text{TTB-Ln}} \approx 3,9278 \text{ \AA}$. Dans cette situation, le désaccord de maille estimé – en utilisant l'équation (3) – est $\approx 0,58 \%$, ce qui est suffisamment faible pour permettre la possibilité d'obtenir une croissance épitaxiée. D'un autre côté, quand il est dopé avec du niobium (Nb) ce type de substrats devient conducteur, ce qui permet son utilisation comme électrode inférieure pour les mesures ferroélectriques macroscopiques et microscopiques.

Les substrats commerciaux monocristaux (Nb: $\text{SrTiO}_3(100)$ (NSTO(100))) de la compagnie "Crystec GmbH Kristall Technologie" ont été nettoyés dans un bain ultrasonique à l'aide de l'acétone puis de méthanol pendant une durée de 15 minutes dans chaque cas. Ensuite, les substrats nettoyés ont été recuits à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sous oxygène afin d'assurer une bonne qualité de leur surface, ce qui est nécessaire pour obtenir l'épitaxie.

En raison de l'importance fondamentale du silicium dans l'industrie de la microélectronique pour les dispositifs intégrés, nous avons décidé de déposer et d'étudier des couches minces de TTB-Ln sur des substrats de silicium. Afin de pouvoir réaliser les mesures ferroélectriques macroscopiques et microscopiques nécessaires, des couches minces de platine ont ensuite été déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats monocristallins de $\text{Si}(100)$, qui vont

servir ensuite comme électrode inférieure. Les couches de platine utilisées possèdent une épaisseur ≈ 150 nm. Entre le substrat de silicium et la couche de platine, une fine couche d'accrochage de titane (Ti) de 20 nm d'épaisseur a aussi été déposée par pulvérisation cathodique. Par conséquent, pendant ces expériences nous avons utilisé des substrats Pt/Ti/Si(100) pour le dépôt des couches minces TTB-Eu. De plus, le dépôt des électrodes supérieures en platine permet de réaliser les mesures ferroélectriques macroscopiques dans une configuration symétrique Pt/couche/Pt/Si, ce qui est très souhaitable pour ce type de mesures.

II. Techniques de caractérisation

1. Techniques d'analyse de la microstructure des surfaces

a. *Microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires*

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour « scanning electron microscopy » en anglais) est une des techniques les plus utilisées pour l'étude de la morphologie des surfaces à l'échelle microscopique. Le fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électrons incident (électrons primaires) et la surface de l'échantillon analysé. Cette interaction est à l'origine de l'émission de plusieurs types de particules et de rayonnement tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons auger et les rayons X. Seuls les électrons secondaires (et quelquefois les électrons rétrodiffusés) sont utilisés pour connaître la morphologie de surface. En effet, d'énergie relativement faible (<50 eV), ces électrons proviennent des couches superficielles et sont donc très sensibles aux variations topographiques de la surface. De plus, il est très facile de les dévier avec un faible potentiel. Ainsi, en synchronisant le balayage du faisceau primaire avec le signal du détecteur d'électrons secondaires, nous pouvons reconstruire la topographie de la surface de l'échantillon : Si le faisceau tombe sur une surface normale au faisceau incident, le nombre d'électrons secondaires détecté est réduit, ce qui se traduit par un contraste sombre dans l'image topographique reconstruite. Si par contre le faisceau tombe sur une surface inclinée, sur une arête ou une pointe un nombre important d'électrons secondaires est produit et détecté. Ceci est représenté par un contraste clair dans l'image obtenue. De plus, les effets d'ombrage – auxquels nous sommes habitués dans la vie courante - améliorent encore notre visualisation de la topographie de surface.

Le MEB utilisé lors de nos études est un microscope électronique à balayage (FEG-SEM) de la compagnie Jeol (JSM-6300F) permettant d'atteindre une résolution latérale de 10 nm. Durant nos expériences, nous travaillons en général dans les conditions suivantes : distance de travail (WD)

≈ 10 mm et la tension d'accélération des électrons 5 kV. La distance de travail adoptée permet d'obtenir une résolution meilleure en étant suffisamment proche de la surface de l'échantillon. La tension d'accélération de 5 kV permet de réduire l'accumulation de charges au niveau de la surface des échantillons diélectriques ferroélectriques visualisés.

b. Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique est une autre puissante technique qui est utilisée pour étudier la topographie des surfaces, cette fois à une échelle submicroscopique. Un microscope à force atomique (« atomic force microscope : AFM » en anglais) peut permettre dans des conditions bien particulières (dans tous les cas, un échantillon avec une structure parfaite et une surface parfaitement plane, et souvent dans l'ultravide) d'atteindre une résolution atomique. Cependant, dans des conditions normales d'utilisation, à l'ambiante avec des échantillons qui ont une certaine rugosité (des conditions similaires à ce que nous avons utilisé), des résolutions latérales de l'ordre de 5 à 10 nm et une résolution verticale de l'ordre de 0,1 nm [79] sont obtenues, beaucoup plus importantes que la résolution du MEB. Un schéma de principe d'un AFM est présent à la **Figure 7** avec ses composantes de détection et de contrôle, dans le cas d'une détection optique. Cette technique consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine dont le rayon de courbure est d'environ 30 nm et qui est attachée à l'extrémité d'un levier appelé « cantilevier ».

Le principe de fonctionnement d'un AFM est basé sur la détection très précise de la hauteur de la pointe, que l'on met en relation avec la position (connue) de l'échantillon afin de générer une cartographie de la surface de celui-ci. Il y a principalement trois modes de fonctionnement de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact et le mode tapping ou mode contact-intermittent. Dans le mode contact, comme son nom l'indique, la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon, c'est-à-dire qu'à l'échelle microscopique, la pointe subit les interactions répulsives de courte portée exercées par la surface de l'échantillon (conséquences du principe d'exclusion de Pauli). Ces forces diminuent très rapidement en fonction de la distance. L'imagerie dans ce mode consiste à suivre la hauteur de la pointe qui balaye la surface de l'échantillon étudié. Dans ce cas, la pointe est toujours en contact avec la surface de l'échantillon à une hauteur précise dite "setpoint"⁶. À cette hauteur, la pointe est soumise à des forces répulsives causant une déflexion du cantilevier. Pendant le balayage de la surface, la pointe risque de passer par des régions de

⁶ Une position de la pointe où les forces qui lui sont appliquées (donc sa déflexion) sont connues.

hauteurs différentes induisant le changement des forces qui sont appliquées sur le cantilevier. Par conséquent, la déflexion de ce dernier change, causant un changement de la hauteur de la pointe. Ensuite, la boucle de réaction ajuste la hauteur de la pointe afin de garder la déflexion du cantilevier constante. Au final, la variation de la hauteur de la pointe est utilisée pour reconstruire la topographie de la surface étudiée. L'inconvénient majeur de ce mode se manifeste au niveau de la possibilité d'endommager les surfaces des échantillons fragiles puisque la pointe est en contact avec la surface. Dans le cas de l'étude des surfaces rigides, c'est la pointe qui risque de subir des endommagements. Quant à lui, le mode non-contact peut se produire quand la pointe interagit avec les forces de longue portée exercées par la surface de l'échantillon. Ces forces sont principalement des forces de Van der Waals⁷, mais comprennent tout autre type de forces attractives. Le mode non-contact utilise le même principe d'imagerie que le mode précédent sauf que dans ce cas la pointe est soumise à des forces attractives. Par conséquent, c'est le mécanisme opposé qui est plutôt appliqué dans cette situation. Ce mode est le moins utilisé dû principalement au fait que les forces d'interaction dans ce mode sont considérablement plus faibles que dans le cas du mode contact. Ce mode de fonctionnement est donc assez difficile à réaliser et très facile à déstabiliser.

D'un autre côté, le mode tapping peut être vu comme un mode à mi-chemin entre le mode contact et mode non-contact. Ce mode consiste à placer alternativement la pointe en contact avec la surface (pour une courte durée) pour fournir une haute résolution puis l'éloigner pour éviter de la faire traîner à travers la surface. Dans ce mode, le cantilevier (par conséquent la pointe) est maintenu constamment en mouvement oscillatoire à sa fréquence de résonance au tour de la "setpoint" à l'aide d'un élément piézoélectrique. Celui-ci impose à la pointe un mouvement oscillatoire d'une amplitude relativement importante (généralement supérieure à 20 nm) lorsque celle-ci n'est pas en contact avec la surface. Pendant le balayage, la pointe oscille entre en contact alternatif avec la surface et se dégage. En effet, au fur et à mesure que la pointe oscillante commence à entrer en contact par intermittence avec la surface, son oscillation est nécessairement réduite en raison de la perte d'énergie provoquée par son interaction avec la surface. Pendant l'opération du mode tapping, l'amplitude d'oscillation du cantilevier est maintenue constante par la boucle de réaction. Ceci s'effectue de la façon suivante : lorsque la pointe passe sur une bosse dans la surface, le cantilevier a moins de place pour osciller et

⁷ Désigne les forces d'attraction intermoléculaires comme les forces d'interaction dipôle-dipôle.

l'amplitude de l'oscillation diminue. À l'inverse, lorsque la pointe passe sur une dépression, le cantilevier a plus de place pour osciller et l'amplitude augmente (approche de l'amplitude maximale de l'air libre). À l'aide de la boucle de réaction, la hauteur de la pointe est ajustée pour que l'amplitude de vibration du cantilevier reste constante et la variation de la hauteur est ensuite utilisée pour reconstruire l'image de la topographie de la surface étudiée. Ce mode d'imagerie est du loin le plus utilisé comparé aux deux autres modes pour plusieurs facteurs : (i) le contact intermittent (pour une courte durée) de la pointe avec la surface permet d'éviter les interactions nocives (pour la pointe et/ou pour la surface) qui peuvent se produire dans le mode contact. (ii) Le mode tapping permet à la pointe de rentrer en contact (intermittent) avec la surface étudiée ce qui offre une résolution meilleure que le mode non-contact. Au final, le mode tapping permet de profiter des avantages du mode contact et d'éviter les inconvénients du mode non-contact.

L'AFM utilisé pour l'étude de la topographie des surfaces des échantillons (céramiques et couches minces) dans le cadre de ce travail est un système EnviroScope de DI (pour Digital Instruments, racheté par « Veeco instruments » et aujourd'hui partie de « Bruker »). Finalement, L'AFM est particulièrement utile lorsqu'on s'intéresse à l'étude de la microstructure des surfaces des matériaux diélectriques (comme dans le cas de l'étude réalisées dans le cadre de cette thèse). En effet, l'utilisation du MEB pour étudier la morphologie des surfaces peut rencontrer plusieurs difficultés. Parmi lesquelles, l'accumulation des charges dans le cas de l'étude des matériaux diélectriques en raison de leur faible conductivité. Ce problème " majeur " peut être efficacement évité en utilisant un AFM, vu que dans ce cas la détermination de la topographie est basée sur l'interaction mécanique de l'échantillon avec une pointe généralement en silicium.

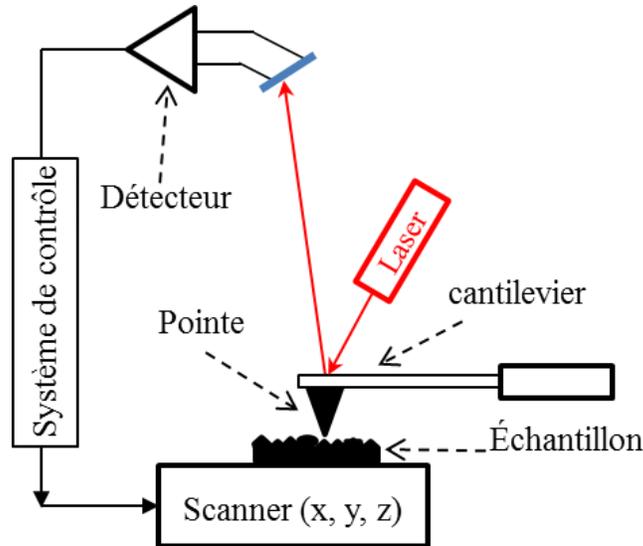


Figure 7 : Schéma de principe montrant les principales composantes d'un AFM avec un système de détection optique. La boucle de réaction est constituée par la pointe, le faisceau laser, le détecteur, l'électronique de contrôle et le scanner, qui contrôle la position de l'échantillon.

2. Techniques de caractérisation de la composition chimique

a. Caractérisation de la composition chimique à l'aide du MEB

Par électrons rétrodiffusés :

Comme expliqué dans la **partie II.1.a**, l'interaction entre les électrons primaires du MEB et les atomes de l'échantillon donne lieu à l'émission de plusieurs types de rayonnement ainsi que de particules dont les électrons rétrodiffusés. Ces électrons proviennent d'une collision quasi-élastique du faisceau électronique primaire sur le noyau des atomes composant la surface de l'échantillon et sont ré-émis avec une énergie proche de celle des électrons incidents (dans toutes les directions, mais principalement normalement à la surface de l'échantillon). Dû au fait que les électrons rétrodiffusés interagissent avec les noyaux, ceux-ci sont sensibles au numéro atomique Z des atomes constituant l'échantillon. Par conséquent, les atomes les plus lourds (Z important) réémettent plus d'électrons que les atomes plus légers (Z faible) et apparaîtront plus brillantes que les zones formées par des atomes ayant un Z faible. Deux détecteurs (A et B) en forme de demi-lune placés à l'extrémité de la colonne du MEB vont collecter les électrons rétrodiffusés par l'échantillon. Comme les deux détecteurs fournissent la même information chimique, si l'on soustrait les signaux provenant de A et B, on obtient une information reliée à la topographie. Par soustraction ou par addition du signal provenant de chaque détecteur, il est donc possible d'obtenir une information soit topographique (A-B : mode « TOPO ») soit de composition

(A+B : mode « COMPO »). Ainsi l'utilisation des électrons rétrodiffusés en mode « COMPO » permet de déterminer l'inhomogénéité chimique de l'échantillon étudié pour peu que les numéros atomiques de celui-ci soient très différents. La résolution latérale pour ce contraste chimique avoisine plusieurs dizaines de nm.

Par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie :

Un dispositif de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est communément couplé directement au microscope électronique à balayage. Dans notre cas (microscope JSM-6300F de Jeol), il s'agit du système Link ISIS de la compagnie Oxford Instrument ayant une résolution en énergie de 138 eV à 5,9 keV. Le principe de cette méthode repose encore une fois sur l'interaction entre les électrons primaires et la matière contenue dans l'échantillon. Dans ce cas précis, l'impact des électrons du faisceau incident sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'analyse permet ainsi de déterminer la composition élémentaire (mesure qualitative et semi-quantitative) d'une zone définie ou de dresser une cartographie des éléments de cette même région. La résolution latérale de cette mesure est du même ordre de grandeur que la profondeur d'émission de ces rayons X (qui est de quelques μm).

b. Spectroscopie de photoémission des rayons X

La spectroscopie de photoémission des rayons X (« X-ray photoelectron spectroscopy : XPS » en anglais) permet d'analyser la composition élémentaire et chimique de la surface de l'échantillon de manière non-destructive dans une chambre maintenue sous ultrahaut vide ($\text{UHV} \approx 10^{-10}$ mbar). Cette méthode d'analyse de surface (3 nm à 10 nm de profondeur) consiste à irradier l'échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X, puis à mesurer l'énergie cinétique (E_c) des électrons de cœur émis par processus photoélectrique (photoélectrons), illustré dans la **Figure 8**. Connaissant l'énergie incidente du faisceau de rayons X ($h\nu$: h est la constante de Planck et ν est la fréquence des rayons X employés), il est ainsi possible après soustraction de l'énergie cinétique (E_c) de l'électron détecté, d'obtenir l'énergie de liaison (E_L) de ce même électron lié à l'orbitale atomique de l'élément cherché. Ceci peut se résumer par l'équation suivante :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (4)$$

Le phénomène photoélectrique peut quant à lui se schématiser de la façon suivante :

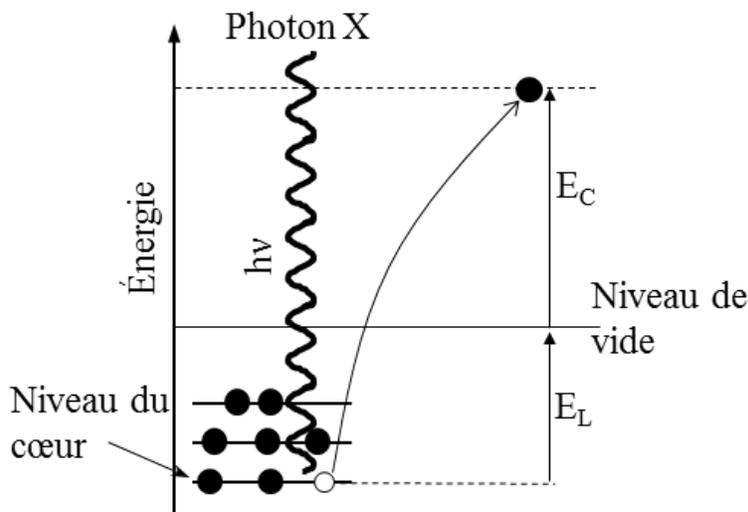


Figure 8 : Représentation schématique du diagramme énergétique de la photo émission.

Les résultats obtenus sont des spectres d'émission X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon analysé. Chaque atome est caractérisé par un ensemble d'énergie de liaison spécifique de ses électrons de cœur. Par conséquent, la détermination des positions des pics d'un spectre d'émission X permet l'identification des éléments chimiques présents dans l'échantillon. En outre, quand l'atome n'est pas un atome libre mais fait partie d'un composé chimique, l'énergie de liaison des niveaux du cœur sont influencés par leur environnement chimique. Ceci se traduit par un déplacement, de 0,1 eV à quelques eV, des pics caractérisant l'atome en question. Par conséquent, la détermination de la position exacte des pics d'un spectre XPS permet non seulement d'identifier un élément chimique, mais aussi de caractériser l'état chimique dans lequel il se trouve (identification du composé, détermination de degré d'oxydation, etc). Le pourcentage atomique (stœchiométrie) des éléments peut être déterminé en intégrant l'aire sous les pics.

L'appareil XPS utilisé dans le cadre de ces travaux est un Escalab 220i XL de la compagnie VG. Il est muni d'une source monochromatique d'Al ($h\nu = 1486,6\text{eV}$) et d'une source double polychromatique Al/Mg ($h\nu = 1486,6\text{eV}$ et $1253,6\text{eV}$). L'analyse des données XPS a été réalisée avec le logiciel CasaXPS. Il s'agit d'un logiciel scientifique gratuit qui peut être téléchargé sur internet et qui est utilisé pour traitement des données obtenues à l'aide de l'XPS.

3. Techniques d'analyse de la structure par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive d'analyse de la structure cristalline d'un matériau. Cette méthode consiste à utiliser un rayonnement X dont la longueur d'onde est

du même ordre de grandeur que la distance entre les atomes du réseau cristallin. Les plans formés par plusieurs atomes du réseau et désignés par les indices de Miller (hkl) sont séparés par des distances appelées distances interréticulaires d_{hkl} spécifiques à chaque matériau dans une structure cristalline donnée (**Figure 9**). Suite à l'interaction avec l'échantillon, les rayons diffractés par les atomes du réseau vont interférer entre eux pour former une figure de diffraction. Lorsque l'on a une interférence constructive, c'est-à-dire quand les rayons diffractés par tous les atomes de la structure cristalline sont en phase, leurs intensités s'ajoutent ce qui se traduit dans le diffractogramme de rayons X par l'émergence d'un pic à un angle de diffraction noté 2θ .

Les directions pour lesquelles les interférences sont constructives, sont données par la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (5)$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire entre les plans de la famille (hkl), θ est l'angle de Bragg ou demi-angle de déviation (avec 2θ représentant l'angle entre la direction du détecteur et la direction du faisceau incident), n représente un entier définissant l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du rayonnement X incident.

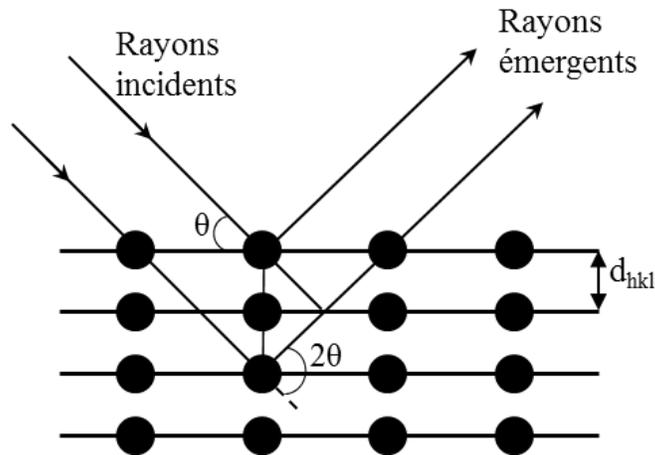


Figure 9 : Réflexion des rayons X par une famille de plans interréticulaires espacés d'une distance interréticulaires d_{hkl} .

Chaque composé possède un diffractogramme de rayons X (ou patron de diffraction X) qui lui est propre. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon ainsi que d'obtenir des informations à la fois sur leurs structures (paramètres de

maille, gradient de déformations, etc.) et sur la microstructure de celles-ci (taille des cristallites, contraintes résiduelles, forme des cristaux, densité de dislocations, etc.).

Pour mener nos études structurales, nous avons utilisé le diffractomètre X'Pert PRO MRD de la compagnie PANalytical muni d'une source de rayons X au cuivre ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) et d'un berceau d'Euler à 4 cercles dont les axes de rotation sont schématisés sur la **Figure 10**. Ce type de diffractomètre offre un grand nombre de degrés de liberté qui permettent d'extraire le maximum d'information sur la cristallisation et la microstructure de l'échantillon étudié. Dans le cas le plus général, l'orientation de l'échantillon et la configuration du diffractomètre peuvent être définies à l'aide des 4 angles suivants :

- 2θ est l'angle entre la direction du rayon incident et la direction du rayon diffracté, **Figure 9** et **Figure 10**.
- ω est l'angle entre la surface de l'échantillon et le rayon incident. 2θ et ω sont contenu dans le plan d'incidence (plan formé par le rayon incident et la normale à la surface de l'échantillon).
- χ et ϕ décrivent respectivement l'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'horizontal et la rotation de l'échantillon autour de la normale à sa surface.

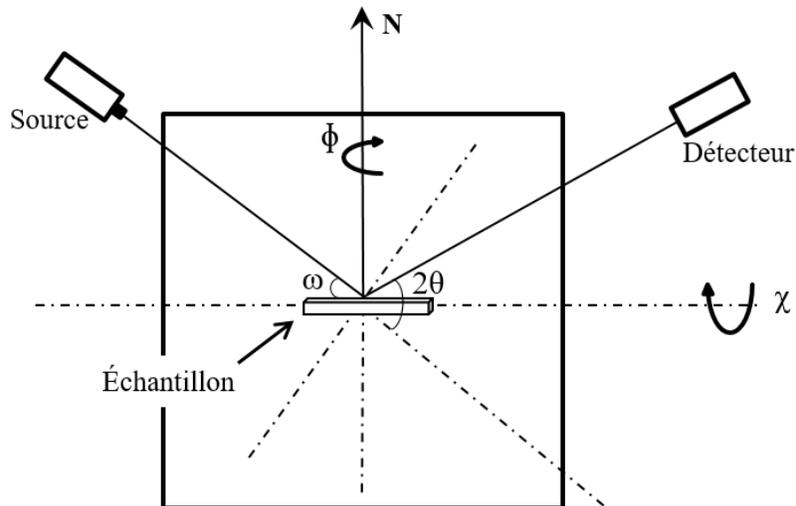


Figure 10 : Représentation schématique de la géométrie et les angles d'un diffractomètre à quatre cercles.

a. Diffraction de rayons X en mode Bragg-Brentano

Dans la diffraction de rayons X en mode Bragg-Brentano (connu aussi sous le nom de $\theta/2\theta$) l'angle entre la surface de l'échantillon et le rayon incident est égal à l'angle entre la surface de l'échantillon et le rayon diffracté ($\theta = \omega$). Ainsi les angles 2θ et ω varient de façon couplée (avec un facteur 2) tout au long de la mesure. Dans cette configuration de mesure les angles χ et ϕ restent fixes. Les positions des pics (hkl) obtenus dans ce mode de mesure sont données par les angles de diffraction 2θ . Ces angles nous renseignent sur les distances interréticulaires entre les plans de diffraction (hkl) et donne une information qualitative sur les paramètres de maille du matériau étudié. La largeur à mi-hauteur (ou FWHM pour « full width at half maximum » en anglais) des pics de diffraction permet de déterminer la taille des cristallites grâce à la formule de Scherrer qui s'écrit de la façon suivante :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (6)$$

Où θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayons X utilisé ($\lambda_{Cu} \approx 1,5418 \text{ \AA}$) et β est définie tel que :

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (7)$$

Ici β_{exp} est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et β_{inst} est la contribution instrumentale estimée avec des monocristaux de silicium orientés 100, 111 et 110. Les différentes phases cristallines présentes au sein des échantillons étudiés ainsi que les indices (hkl) des pics de diffraction correspondants ont été identifiés principalement à partir des patrons de référence répertoriées par l'ICDD « international center for diffraction data ». Les fiches qui correspondent aux phases cristallines étudiées dans le cadre de cette thèse sont présentées dans l'annexe I.

b. Diffraction de rayons X en mode ϕ -scan

La mesure en mode ϕ -scan est utilisée afin de vérifier l'orientation dans le plan de la croissance de la maille élémentaire de la couche épitaxiée par rapport à celle du substrat. Pour mener une mesure en mode ϕ -scan, l'échantillon doit être placé dans une position angulaire (définie par les angles 2θ et ω) vérifiant la loi de Bragg pour une famille de plans (hkl) donnée. L'angle entre la surface de la couche et la famille de plans spécifiques (à calculer) définira la valeur de l'angle χ du goniomètre durant cette mesure. Ensuite, en effectuant une rotation complète (de 360°) de l'échantillon suivant l'axe ϕ , nous vérifions la position des pics de diffraction de la famille de

plans (hkl) étudiée. En comparant ensuite la position des pics obtenus avec la position des pics de la même famille de plan d'un monocristal (ayant souvent une certaine périodicité, définie par la symétrie de la structure cristalline du matériau étudié) nous déterminerons le nombre de domaines présents dans le volume sondé de la couche mince étudiée. Enfin, en comparant la position des pics de la couche obtenus avec la position des pics provenant du substrat monocristallin (choisi selon le type d'épitaxie et/ou de contraintes que nous désirons obtenir), nous pourrions déterminer l'orientation de ces différents domaines par rapport à la structure du substrat.

4. Techniques de caractérisation des propriétés fonctionnelles

a. *Mesure macroscopique de la ferroélectricité*

La caractérisation de la ferroélectricité dans le cadre de ce travail a été effectuée en premier lieu à l'échelle macroscopique. Ce type de mesure consiste à évaluer la variation de la polarisation (P) macroscopique en fonction d'un champ électrique appliqué (E), ou ce qui est équivalent si d est l'épaisseur du matériau ferroélectrique étudié, en fonction d'une tension excitatrice appliquée (V), avec $V = E \times d$. Par conséquent, l'obtention des cycles d'hystérésis qui représentent la variation de la polarisation lorsque l'on cycle l'excitation entre 2 valeurs minimales et maximales est la preuve de la nature ferroélectrique des échantillons mesurés (c'est-à-dire entre autre de la commutation de la polarisation). La méthode de mesure des cycles d'hystérésis ferroélectriques (P-E ou P-V) est basée sur le principe du circuit Sawyer-Tower, **Figure 11(a)**. L'échantillon, qui est placé entre deux électrodes, est assimilé à un condensateur plan de capacité (C_F), **Figure 11(b)**. Ce "condensateur" est monté en parallèle avec un condensateur de référence de capacité (C_0) connue (avec $C_0 \gg C_F$). La tension aux bornes d'un condensateur plan est donnée par :

$$V = \frac{Q}{C} \quad (8)$$

La charge emmagasinée par deux condensateurs montés en série est identique :

$$Q = C_0 \times V_0 = C_F \times V_F \quad (9)$$

De plus, la densité totale de charge D pour un milieu diélectrique (ferroélectrique) est donnée par :

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (10)$$

Où P est la polarisation du matériau, E est le champ électrique et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m). De point de vu des ordres de grandeurs $\epsilon_0 E$ est négligeable devant P . Par conséquent, la densité totale de charge peut s'écrire de la façon suivante :

$$D \approx P = \frac{Q}{S} \quad (11)$$

Où S est la surface des armatures du condensateur de capacité C_F (de l'échantillon "ferroélectrique" mesuré), ce qui correspond à la surface des plots des électrodes supérieures dans le cas des couches minces mesurées dans cette étude. Ainsi, la polarisation peut s'écrire comme suit :

$$P = \frac{C_0 \times V_0}{S} = \frac{C_F \times V_F}{S} \quad (12)$$

Les paramètres C_0 et S étant connus, la mesure de la tension V_0 donne donc accès à la polarisation.

En outre, puisque $C_0 \gg C_F \Rightarrow V_0 \ll V_F \Rightarrow$ la tension aux bornes du matériau ferroélectrique est largement plus importante que la tension aux bornes du condensateur C_0 , c'est-à-dire qu'elle est du même ordre de grandeur que la tension totale :

$$V = V_0 + V_F \approx V_F \quad (13)$$

C'est pourquoi, lorsque la tension V est balayée de V_{\max} à $V_{\min} = -V_{\max}$, on peut considérer que c'est V_F qui balaie la même plage de valeurs. La valeur de la polarisation ainsi mesurée est représentée par un cycle d'hystérésis pour les matériaux ferroélectriques.

En pratique, la charge Q qui est proportionnelle à la polarisation est établie par l'intégration du courant de commutation I qui traverse l'échantillon ferroélectrique mesuré.

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{1}{S} \int I dt \quad (14)$$

En particulier, les mesures macroscopiques des propriétés ferroélectriques ont été réalisées à l'aide d'un testeur ferroélectrique TF Analyzer (TFA) 2000 de « aixACCT GmbH ». Cette technique de mesure est adaptée pour investiguer les couches minces tout en offrant une tension électrique excitatrice maximale de 25 V et une fréquence de mesure maximale de 2 kHz.

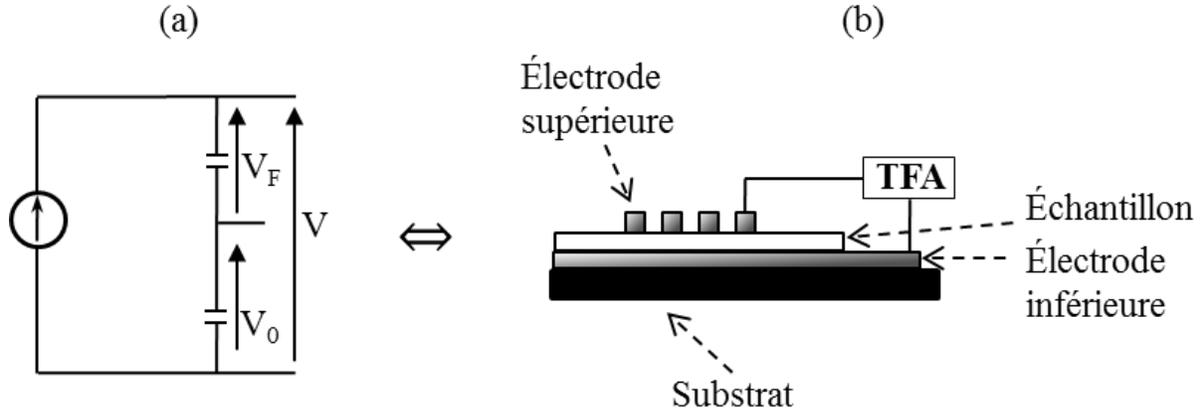


Figure 11 : Géométrie standard permettant la mesure de la polarisation macroscopique d'un matériau ferroélectrique. (a) montage Sawyer-Tower utilisé pour la mesure des cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E et (b) représentation schématique d'une hétérostructure capacité ferroélectrique.

b. Caractérisation microscopique des propriétés électromécaniques

Les propriétés électromécaniques des échantillons (céramiques et couche minces) synthétisés ont été étudiées à l'échelle microscopique, à l'aide de la microscopie à force piézoélectrique (« piezoelectric force microscopy » en anglais). Cette technique consiste à étudier les propriétés piézoélectriques de la couche mince en y appliquant une tension électrique et en mesurant – à l'aide d'un AFM – le déplacement induit de la surface de l'échantillon (effet piézoélectrique inverse). Il est également possible d'étudier les propriétés ferroélectriques à l'échelle microscopique en utilisant un microscope à force piézoélectrique (ou piezoresponse force microscope ou PFM en anglais). Nous pouvons ainsi manipuler la polarisation à l'échelle locale à l'aide de la pointe du PFM afin de visualiser les domaines ferroélectriques lorsque l'on balaie l'échantillon, ce qui permet de réaliser une cartographie du signal piézoélectrique enregistré ou d'enregistrer des cycles d'hystérésis lorsque la pointe reste fixe à l'endroit que l'on veut étudier. Les cycles d'hystérésis obtenus à l'aide de cette technique représentent la variation des coefficients piézoélectriques en fonction d'une excitation électrique appliquée. Il est généralement supposé que le changement de signe du signal piézoélectrique, reflétant le changement de signe de la constante piézoélectrique à cet endroit, signifie une commutation de la polarisation ferroélectrique.

En ce qui concerne le dispositif expérimental, un PFM peut être vu comme une modification du microscope à force atomique (AFM) dans lequel la pointe de silicium est remplacée par une

pointe conductrice, en général des pointes couvertes avec du Co/Cr ou avec du platine (Pt). La pointe conductrice, qui est utilisée comme une électrode supérieure mobile, permet l'application de l'excitation électrique entre cette dernière et une électrode inférieure sur laquelle la couche mince étudiée est déposée, donc à travers l'épaisseur de celle-ci. Par opposition à l'étude de la topographie (que l'on effectue généralement en mode tapping, en raison de la plus grande résolution de ce mode), les mesures PFM nécessitent que la pointe soit en contact avec la couche mince. En outre, vu que les déplacements de la surface de la couche mince induit par effet piézoélectrique inverse sont très faibles (de l'ordre du pm), il est nécessaire d'appliquer une tension alternative de fréquence connue et d'utiliser une détection synchrone (« lock-in detection » en anglais) afin d'amplifier et d'extraire le signal utile du bruit. Une représentation schématique du système PFM est illustrée dans la **Figure 12**.

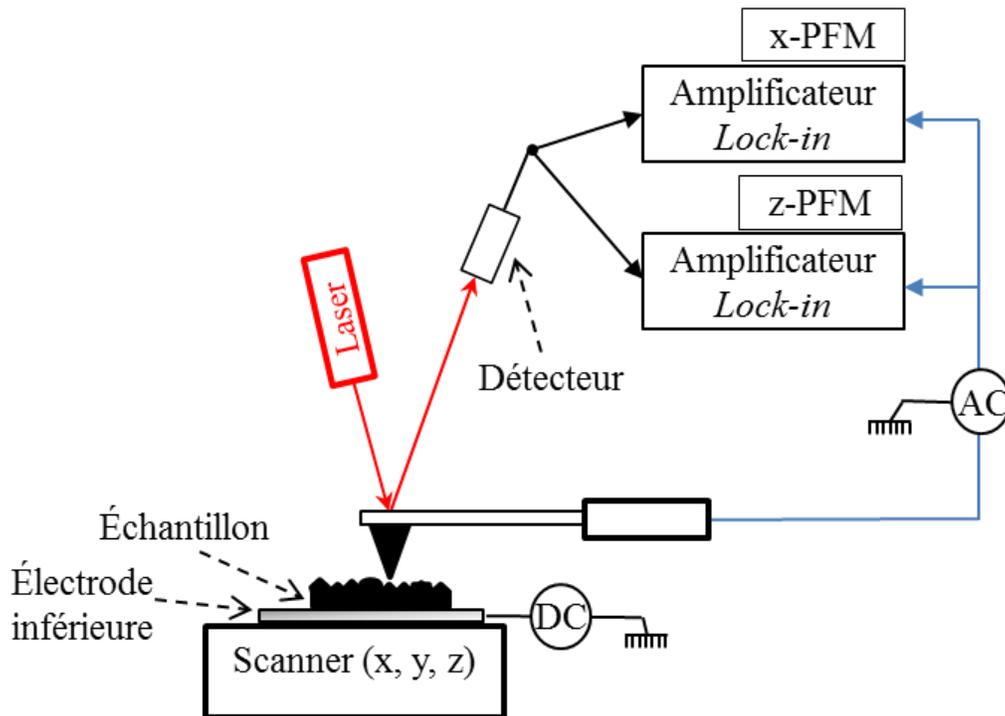


Figure 12 : Représentation schématique d'un microscope à force piézoélectrique.

Sur le plan pratique, une tension alternative (AC) d'amplitude de l'ordre de 1 V et de fréquence de 20 kHz est appliquée entre la pointe conductrice et l'électrode inférieure. Dans le cadre de ce travail les électrodes inférieures utilisées sont soit un substrat conducteur soit un substrat couvert avec une fine couche métallique (de platine par exemple). Pendant que la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon, celle-ci vibre mécaniquement, par effet piézoélectrique inverse, à

la même fréquence que la tension AC appliquée. Par conséquent, le cantilevier oscille à son tour sous l'effet de la vibration piézoélectrique de la surface de l'échantillon. La vibration du cantilevier est ensuite détectée optiquement à l'aide de la photodiode et elle est convertie en signal électrique. Étant donné que l'amplitude du déplacement piézoélectrique est beaucoup plus faible que le déplacement du cantilevier due à la topographie, l'utilisation d'un amplificateur *lock-in* est nécessaire afin d'extraire le signal de la vibration piézoélectrique du bruit et du signal généré par la topographie. En effet, ce dernier permet de détecter spécifiquement le signal qui a la même fréquence que la tension AC d'excitation et donc qui correspond à la vibration piézoélectrique de la surface de l'échantillon et filtre ainsi toute autre type de signal n'ayant pas cette fréquence.

En résumé, la vibration de la pointe AFM (et du cantilevier) à la fréquence de la tension excitatrice AC correspond à la réponse piézoélectrique. L'utilisation d'un PFM permet de détecter les vibrations piézoélectriques des matériaux étudiés hors plan (c'est-à-dire dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon) et les vibrations piézoélectriques latérales dans le plan de la surface. Le signal piézoélectrique hors plan est associé à la déflexion verticale du cantilevier et le signal piézoélectrique dans le plan est associé au mouvement de torsion (« shear mode » ou « lateral mode » en anglais) du cantilevier (utilisé en microscopie AFM pour détecter les forces de frottements).

Le PFM permet également – pour les matériaux ferroélectriques – d'enregistrer en un point précis de l'échantillon des cycles d'hystérésis piézoélectriques. Pour cela, une tension "continue" (DC) de l'ordre de 1 V à 60 V est superposée à la tension AC de faible amplitude (1 V) utilisée pour exciter la vibration piézoélectrique de la surface de l'échantillon. Cette tension DC est ensuite variée par pas de 0,5 V de $-V_{\max}$ à $+V_{\max}$ et la réponse piézoélectrique enregistrée pour chaque pas, donnant lieu à des cycles d'hystérésis qui représentent la variation des coefficients piézoélectriques en fonction de la tension DC appliquée. Ces cycles d'hystérésis mettent en évidence les changements de signe du coefficient piézoélectrique, que l'on considère être relié à la commutation de la polarisation ferroélectrique et constituent donc une preuve de la nature ferroélectrique des matériaux étudiés.

En général le PFM est très utile lorsque les échantillons ferroélectriques étudiés présentent une contribution importante du courant de fuite. Dans ce cas la mise en évidence de la présence d'une

polarisation ferroélectrique est quasi impossible par l'intermédiaire des mesures macroscopiques. En permettant de manipuler la polarisation à l'échelle locale et de mesurer la réponse piézoélectrique, il est possible d'éviter les effets du courant de fuite en utilisant un PFM pour investiguer les propriétés ferroélectriques.

c. Caractérisation des propriétés magnétiques

Durant ces travaux, les propriétés magnétiques des matériaux étudiés ont été caractérisées à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'échelle microscopique. Alors que la caractérisation des propriétés magnétiques macroscopiques a été effectuée par l'intermédiaire d'un magnétomètre à échantillon vibrant (« vibrating sample magnetometer : VSM » en anglais) la caractérisation des propriétés magnétiques à l'échelle locale a été réalisée à l'aide d'un microscope à force magnétique (« magnetic force microscope : MFM » en anglais).

Le principe de fonctionnement du VSM est basé sur la loi d'induction de Faraday. Selon cette loi, le changement d'un champ magnétique peut induire un champ électrique qui peut être mesuré et fournir de l'information sur le champ magnétique lui-même. En effet, un échantillon (supposé magnétique) est placé dans un champ magnétique uniforme engendré par deux électroaimants. Le champ magnétique utilisé sert à aimanter l'échantillon. On impose ensuite à l'échantillon (assimilé à un petit aimant) un mouvement de vibration vertical (selon l'axe z). En raison de la variation du flux magnétique causé par le mouvement de l'échantillon, un courant électrique est mesuré dans les bobines de détection placées de part et d'autre de l'échantillon. La mesure de ce courant permet de remonter à l'aimantation de l'échantillon étudié. Dans le cas de nos expériences, nous avons mesuré des cycles d'hystérésis magnétiques qui représentent la variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique cyclé entre ± 20 kOe. Nous avons mesuré dans cette thèse les propriétés magnétiques à température ambiante des couches minces ainsi que des matériaux céramiques. L'étude des propriétés magnétiques des matériaux céramiques est relativement simple, puisqu'il s'agit d'un matériau supposé isotrope. Concernant les couches minces, la situation est relativement plus complexe. Dans ces matériaux, la propriété physique peut dépendre des directions de l'espace (anisotropie de forme, croissance épitaxiée, etc.). Pour cela, les cycles d'hystérésis magnétiques des couches minces ont été mesurés dans le plan et hors plan de la surface de celles-ci. Cette mesure est possible en fonction de la façon dont nous plaçons l'échantillon (parallèlement ou perpendiculairement) par rapport au champ magnétique appliqué. En plus, les contributions du substrat sur lequel les couches minces sont déposées ainsi

que de la tige porte échantillon ont été mesurées (séparément) et soustraites dans le but de déterminer la réponse pure des couches minces étudiées.

Les mesures magnétiques macroscopiques ont été effectuées en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant EV9 (VSM) produit par ADE Technologies. Pour les mesures de l'hystérésis magnétique, un pas de l'ordre de 20 Oe autour de zéro ont été adoptées. Les valeurs mesurées correspondent à la moyenne de 50 mesures pour chaque point ce qui nous a permis d'atteindre une sensibilité de l'ordre de 10^{-6} uem.

La microscopie à force magnétique permet principalement de mettre en évidence la présence des moments magnétiques microscopiques (localement) au niveau de la surface de l'échantillon étudié. Cette technique permet donc de générer des images des domaines magnétiques qui sont présents au niveau des surfaces investiguées. Un microscope à force magnétique est une adaptation d'un microscope à force atomique dans lequel une pointe magnétique est utilisée. Plus précisément, lors de nos expériences des pointes en silicium couvertes d'une couche magnétique de Co et enveloppées d'une couche protectrice de Cr ont été utilisées. Au cours du balayage de la surface de l'échantillon étudié, la déflexion du cantilevier est produite par la topographie ainsi que par les interactions magnétiques entre la pointe et les moments magnétiques qui caractérisent le matériau étudié. Pendant que les effets de la topographie sur le cantilevier dominent à des distances relativement courtes, les effets magnétiques dominent à des distances relativement plus éloignées (de l'ordre de 100 nm). Pour différencier les déflexions du cantilevier dues à la topographie de celles dues aux interactions magnétiques, deux passages sont effectués lors du balayage de chaque ligne de la surface de l'échantillon. Le premier passage s'effectue en mode tapping afin d'enregistrer la topographie de la surface. Ensuite, un deuxième passage sur la même ligne s'effectue à une distance plus grande – en tenant compte la topographie enregistrée lors du premier passage – afin de mesurer la réponse magnétique. Pour cela, les mesures magnétiques à l'aide d'un MFM s'effectuent dans un mode particulier nommé par le terme anglais « lift mode ». Au final, le résultat des mesures MFM est donc une cartographie de la réponse magnétique de l'échantillon caractérisé.

Il y a deux principaux problèmes qui peuvent être rencontrés lors de l'étude magnétique par MFM : (i) Le premier se manifeste au niveau de l'analyse des couches minces magnétiques. En effet, en raison de l'anisotropie de forme, les moments magnétiques dans les couches minces sont

contraints (en général) d'être alignés dans le plan. Par conséquent, il est difficile de commuter ces moments magnétiques par l'intermédiaire de la pointe magnétique utilisée dans un MFM. (ii) le deuxième problème est relié à l'interaction entre le moment dipolaire de la pointe et l'aimantation locale de l'échantillon. Dans cette situation, la pointe magnétique peut aimanter l'échantillon ce qui risque de changer leurs propriétés magnétiques.

Chapitre III – Étude des céramiques multiferroïques $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ de structure TTB

Ce chapitre est consacré à l'étude des solutions solides $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ de structure TTB sous forme céramique. Quoique l'objectif principal de cette thèse soit d'étudier des couches minces multiferroïques à base de la structure TTB, dans ce chapitre, nous justifions le choix des céramiques TTB les plus adéquates pour réaliser notre but. En effet, ces céramiques sont utilisées comme cibles pour la synthèse par PLD des couches minces de ces mêmes matériaux, et par conséquent, il est important de connaître leurs propriétés.

Les solutions solides étudiées ont été synthétisées à l'aide du procédé solide-solide. Dans la première partie nous nous intéresserons aux céramiques TTB-Ln avec trois différents éléments lanthanide, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ et Nd^{3+} . Étant donné que ces céramiques sont les cibles utilisées pour le dépôt des couches minces, cette partie est consacrée principalement à démontrer que ces céramiques sont composées de la bonne phase cristalline. Dans un second temps, à titre d'exemple, nous caractériserons plus en détail les propriétés fonctionnelles des céramiques TTB-Sm. Les propriétés fonctionnelles étudiées et présentées sont la ferroélectricité et le ferromagnétisme. Le choix de l'étude détaillée de la solution solide TTB-Sm est justifié par le fait que ces céramiques présentent les meilleures propriétés ferroélectriques parmi les autres céramiques de la série TTB-Ln ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ et Nd^{3+}). Les résultats obtenus lors de l'étude de ces céramiques vont ensuite être utilisés pour les comparer avec les résultats obtenus au cours de l'étude des couches minces TTB-Ln (**chapitre suivant**).

Dans une troisième partie, nous présenterons les résultats de la substitution en site (A) du baryum Ba^{2+} par le strontium Sr^{2+} . En effet, étant donné que les solutions solides $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ et Nd^{3+}) sont caractérisées par des propriétés ferroélectriques modestes, avec une polarisation à saturation $P_s \leq 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [1], nous avons décidé de réaliser une substitution en site (A) du baryum Ba^{2+} par le strontium Sr^{2+} dans le but d'améliorer les propriétés ferroélectriques de ces composées. En effet, il a été démontré que l'introduction du strontium permet d'améliorer la ferroélectricité dans les couches minces de $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ où une polarisation à saturation qui atteint $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a été mesurée [80,81]. L'effet de la substitution du Ba^{2+} par du Sr^{2+} en site (A) sur les propriétés magnétiques des céramiques TTB-Ln va également être discuté. L'effet de

la substitution en site (A) sur les propriétés structurales et fonctionnelles des céramiques Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb₄O₁₅ pour trois substitutions x avec $0 \leq x \leq 2$ est présenté.

I. Étude structurale des céramiques Ba₂LnFeNb₄O₁₅ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺)

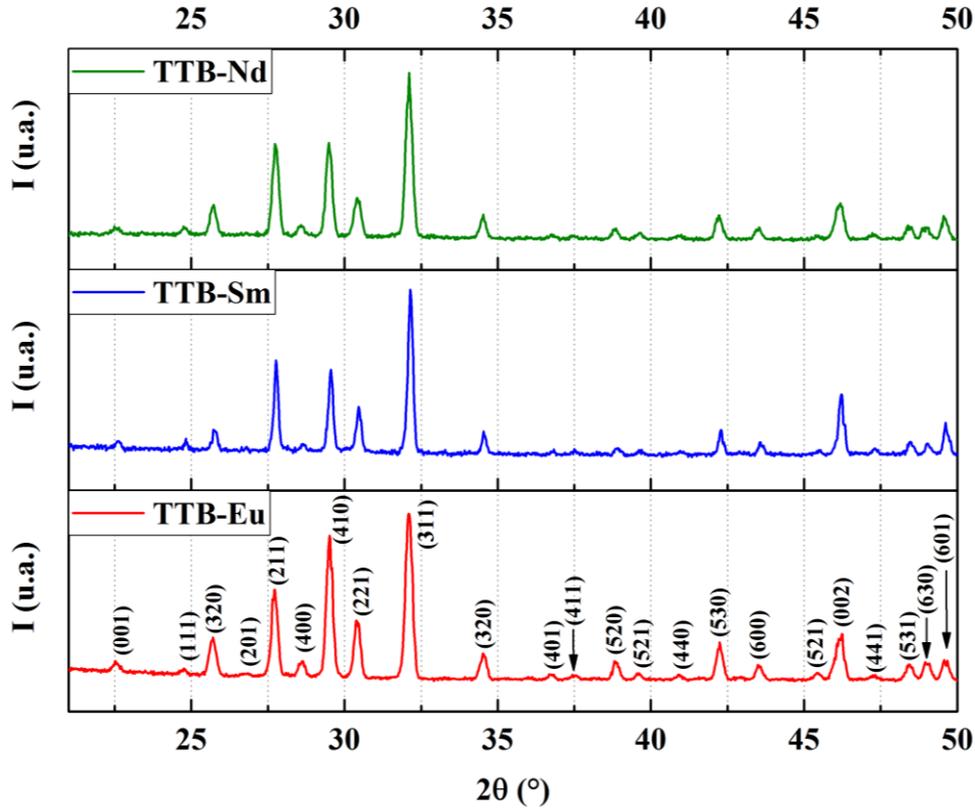


Figure 13 : Diffractogrammes de rayons X représentant les céramiques TTB-Ln (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺), confirmant la présence de la phase cristalline désirée.

Tableau 5 : Récapitulatif des paramètres de maille $a = b$ et c , volumes élémentaires V et la taille des cristallites D pour les céramiques TTB-Eu, TTB-Sm et TTB-Nd. R_{Ln} représente le rayon ionique des ions lanthanides Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺.

	TTB-Eu	TTB-Sm	TTB-Nd
R_{Ln} (pm)	94,7	95,8	98,3
$a = b$ (Å)	12,45	12,46	12,47
c (Å)	3,92	3,92	3,93
V (Å ³)	607	609	611
D (nm)	34,49	38,33	30,04

Les diffractogrammes de rayons X illustrés dans la **Figure 13** montrent que la phase TTB-Ln désirée est bien cristallisée pour les trois types de céramiques. En se basant sur les pics de diffraction, les paramètres de maille ainsi que le volume élémentaire qui caractérisent la structure de ces céramiques sont déterminés et présentés dans le **tableau 5**. Afin d'assurer la meilleure précision possible des paramètres de maille déterminés ici, nous avons utilisé les pics de diffraction situés aux grands angles de diffraction 2θ . Ensuite, nous avons déterminé les paramètres de mailles en utilisant la position de plusieurs pics, puis pris la moyenne des valeurs obtenues. Les paramètres de maille déterminés ici, compte tenu de la précision de la méthode utilisée, sont proches des paramètres de maille qui se trouvent dans les fiches de référence JCPDS de ces céramiques (voir Annexe I). Contrairement à ce qui a été observé dans la référence [1] (le volume de la maille élémentaire varie aléatoirement sans relation avec la nature du ion Ln), nous constatons que le volume de la maille élémentaire augmente quand le rayon ionique de l'ion lanthanide augmente. En outre, le **tableau 5** montre que la taille des cristallites ne semble pas dépendre de la nature de l'ion Ln. En effet, cette grandeur peut être influencée par de nombreux facteurs, y compris la cristallisation et les conditions de synthèse. Par conséquent, la faible variation de la taille des cristallites s'explique par le fait que les conditions de synthèse de ces céramiques sont presque les mêmes.

Quoiqu'il soit difficile de distinguer dans ces diffractogrammes la présence de la phase magnétique de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaFO) – principalement en raison du faible rapport signal/bruit qui empêche de distinguer les phases parasites dans ces céramiques – les mesures magnétiques (microscopiques et macroscopiques) – qui vont être présentées et discutées plus tard – mettront en évidence la présence des propriétés magnétiques dans ces céramiques, qui ne peuvent être expliquées que par la présence d'une phase secondaire magnétique.

II. Étude des propriétés fonctionnelles des céramiques $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$

Dans cette partie, nous démontrons la multiferroïcité dans les céramiques TTB-Sm. L'existence des propriétés multiferroïques a été observée pour les céramiques TTB-Eu, TTB-Sm et TTB-Nd. Cependant, elles ne sont présentées en détail que pour TTB-Sm. Par conséquent, nous examinons dans ce qui suit la présence simultanée à température ambiante d'un ordre ferroélectrique et d'un ordre ferromagnétique dans les céramiques TTB-Sm.

Les mesures des cycles d'hystérésis ferroélectriques ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un montage Sawyer-Tower adapté pour les céramiques, permettant de délivrer une tension maximale de 2 kV. Des couches d'or d'épaisseur de quelques centaines de nanomètres servant d'électrodes ont été déposées à l'aide d'un évaporateur sur les deux faces des échantillons céramiques TTB-Sm, qui ont été préparés sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et de 0,7 mm d'épaisseur.

Les **Figures 14(a)** et **14(b)** montrent respectivement la variation de la polarisation, ainsi que le courant de commutation qui lui est associé, en fonction du champ électrique appliqué. Le comportement d'hystérésis qui décrit la variation de la polarisation atteste que les céramiques TTB-Sm sont ferroélectriques à température ambiante. L'augmentation de la polarisation avec le champ électrique appliqué montre que la saturation n'est pas atteinte pour les tensions utilisées. Le maximum de la polarisation pour un champ électrique appliqué de 26 kV/cm est estimé à aux alentours $P_{\max} \approx 0,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [1]. En outre, nous constatons que le champ coercitif⁸ augmente avec le champ électrique appliqué pour atteindre la valeur de $E_c \approx 16 \text{ kV}/\text{cm}$ pour le champ électrique maximal appliqué $E_{\max} \approx 26 \text{ kV}/\text{cm}$. L'augmentation du champ coercitif peut être liée au mouvement des parois des domaines ferroélectriques, qui peuvent dépendre du champ électrique appliqué.

Dans les courbes qui représentent la variation du courant de commutation en fonction du champ électrique appliqué nous constatons la présence de deux pics antisymétriques par rapport à l'axe du courant. Ces deux pics correspondent approximativement au champ coercitif et prouvent la commutation de la polarisation ferroélectrique. De plus, la variation de la position des pics du courant avec le champ appliqué est liée à l'augmentation du champ coercitif observée dans la **Figure 14(a)**.

⁸ Expliqué plus en détail dans l'annexe IV.

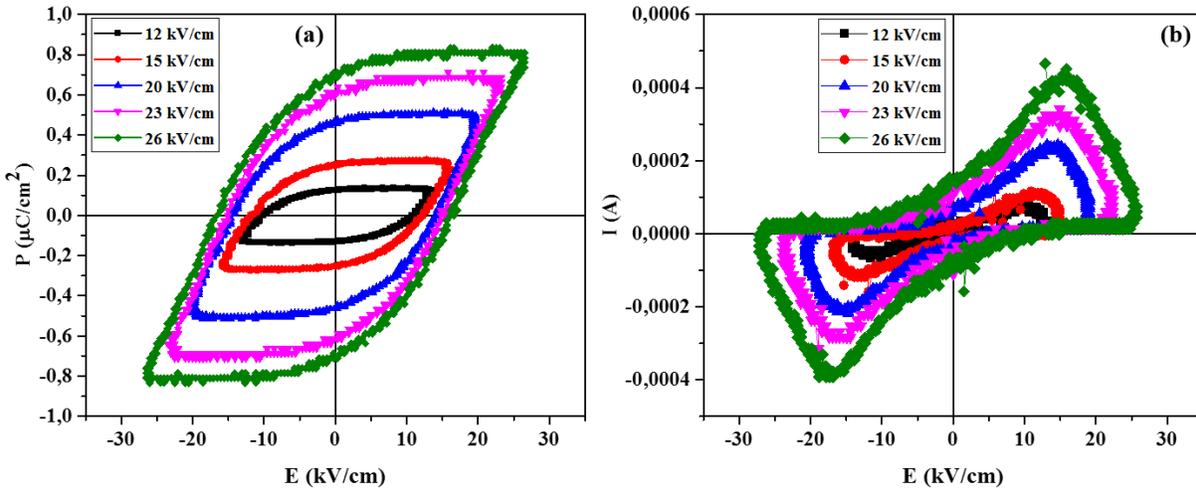


Figure 14 : Étude de la ferroélectricité dans les céramiques TTB-Sm. (a) Cycles d’hystérésis ferroélectriques mesurés pour différents champs électriques appliqués. (b) Variation du courant de commutation en fonction du champ électrique appliqué.

La caractérisation des propriétés magnétiques des céramiques TTB-Sm a été effectuée à l’échelle macroscopique ainsi qu’à l’échelle microscopique. Alors que l’étude macroscopique a été réalisée à l’aide d’un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), la caractérisation microscopique a été réalisée en utilisant la microscopie à force magnétique (MFM).

La **Figure 15(a)** montre la variation de l’aimantation de la céramique TTB-Sm en fonction du champ magnétique appliqué. Le comportement d’hystérésis M-H qui décrit la variation de l’aimantation atteste la présence d’un ordre magnétique macroscopique dans les céramiques étudiées. Cela, pris ensemble avec le comportement ferroélectrique présenté plus haut, prouve que ces céramiques sont multiferroïques à température ambiante. En outre, Le champ coercitif magnétique qui caractérise les céramiques TTB-Sm est de l’ordre de 2060 Oe ce qui correspond à la formation *in-situ* d’une phase magnétique ‘dure’ au sein de la matrice ferroélectrique TTB-Sm. Cette signature magnétique est donc parfaitement consistante avec la présence d’hexaferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaFO) que l’on s’attend à y trouver [1,82]. Le mécanisme qui réside derrière la formation de cette phase est expliqué de façon détaillée dans **le premier chapitre** ainsi que dans la référence [1]. Pour rappel, la formation de l’hexaferrite de baryum est reliée à l’accommodation partielle des ions Sm^{3+} dans les sites carrés du réseau TTB ce qui engendre des distorsions, de la formation d’une phase Fergusonite de formulation SmNbO_4 ainsi que de l’hexaferrite de baryum BaFO.

Les **Figures 15(b)** et **15(c)** représentent respectivement la topographie d'une céramique TTB-Sm ainsi que sa réponse magnétique (image MFM). L'image de la topographie montre que la microstructure de la céramique est formée par une structure de grains de dimensions latérales qui varient entre $3\ \mu\text{m}$ et $0,8\ \mu\text{m}$ avec une rugosité de l'ordre de $\text{RMS} \approx 250\ \text{nm}$. L'image de la réponse magnétique révèle la présence de domaines magnétiques au sein d'une matrice non magnétique (la matrice ferroélectrique TTB-Sm), indiqués par les cercles rouges (**Figure 15(b)** et **15(c)**). Une comparaison attentive entre l'image de la **Figure 15(b)** et l'image de la **Figure 15(c)** indique qu'il n'y a pas de corrélation entre la réponse magnétique et la topographie, attestant que les contrastes observés dans la **Figure 15(c)** sont uniquement dus à la présence des domaines magnétiques. La taille moyenne des domaines magnétiques (que nous associons à la phase BaFO) est de l'ordre de $1,38\ \mu\text{m}$, nous indiquant que probablement ces domaines sont formés par plusieurs grains.

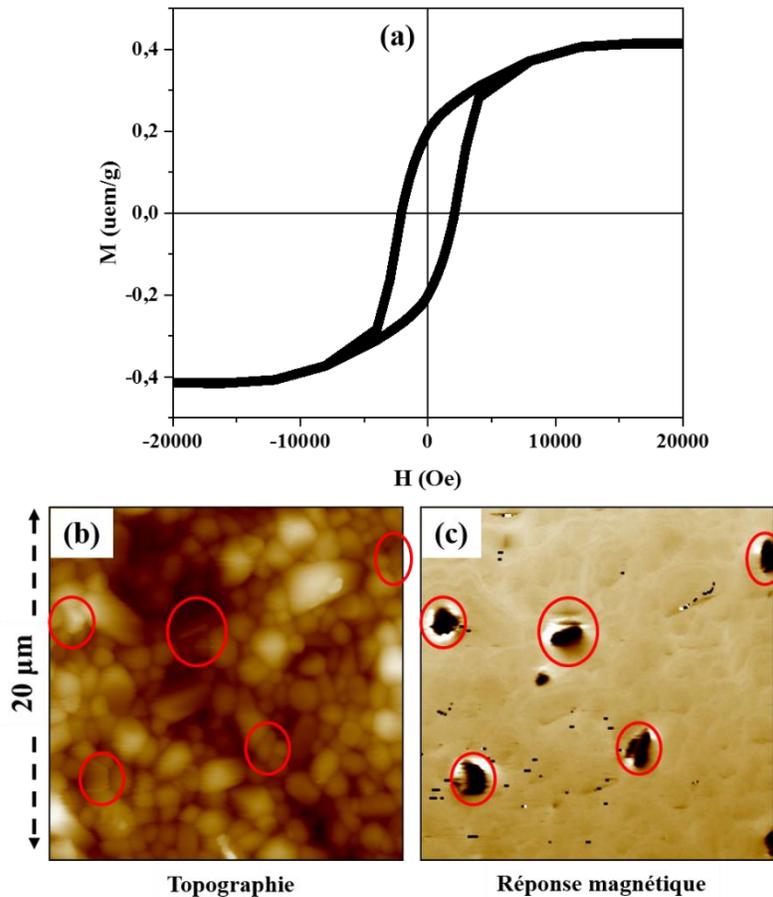
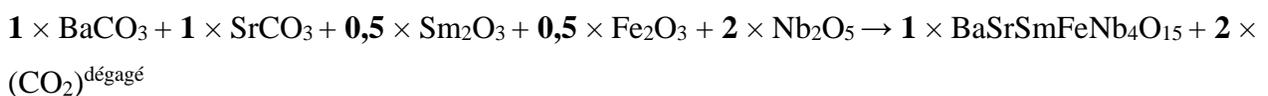


Figure 15 : Caractérisations macroscopiques et microscopiques du magnétisme dans les céramiques TTB-Sm : (a) Cycle d’hystérésis M-H représentant la variation de l’aimantation macroscopique (exprimée en unité électromagnétique par gramme : uem/g⁹) en fonction d’un champ magnétique appliqué. (b) et (c) représentent respectivement la topographie ainsi que la réponse magnétique à l’échelle microscopique (image MFM).

III. Étude de la solution solide Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb₄O₁₅ (0 ≤ x ≤ 2)

1. Étude de l’effet de la température de **chamottage** sur le composé Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb₄O₁₅ (x = 1)

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux céramiques de formule Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb₄O₁₅ avec x = 1, c’est-à-dire au composé céramique BaSrSmFeNb₄O₁₅. L’élaboration de ces céramiques consiste à mélanger des précurseurs en poudres de BaCO₃, SrCO₃, Sm₂O₃, Fe₂O₃ et Nb₂O₅, de pureté supérieure à 99,9 %, selon l’équation réactionnelle suivante :



⁹ Aimantation (A/m) = Aimantation (uem/g) × densité (g/cm³)

Les étapes de synthèse de ces céramiques ont été décrites dans le **chapitre II**. Afin d'étudier l'effet de la température de chamottage sur la formation des phases recherchées ainsi que sur leurs propriétés fonctionnelles, le mélange a subi une succession de cycles de broyages mécaniques et de recuits à des températures élevées ($1240\text{ °C} \leq \text{chamottage} \leq 1340\text{ °C}$).

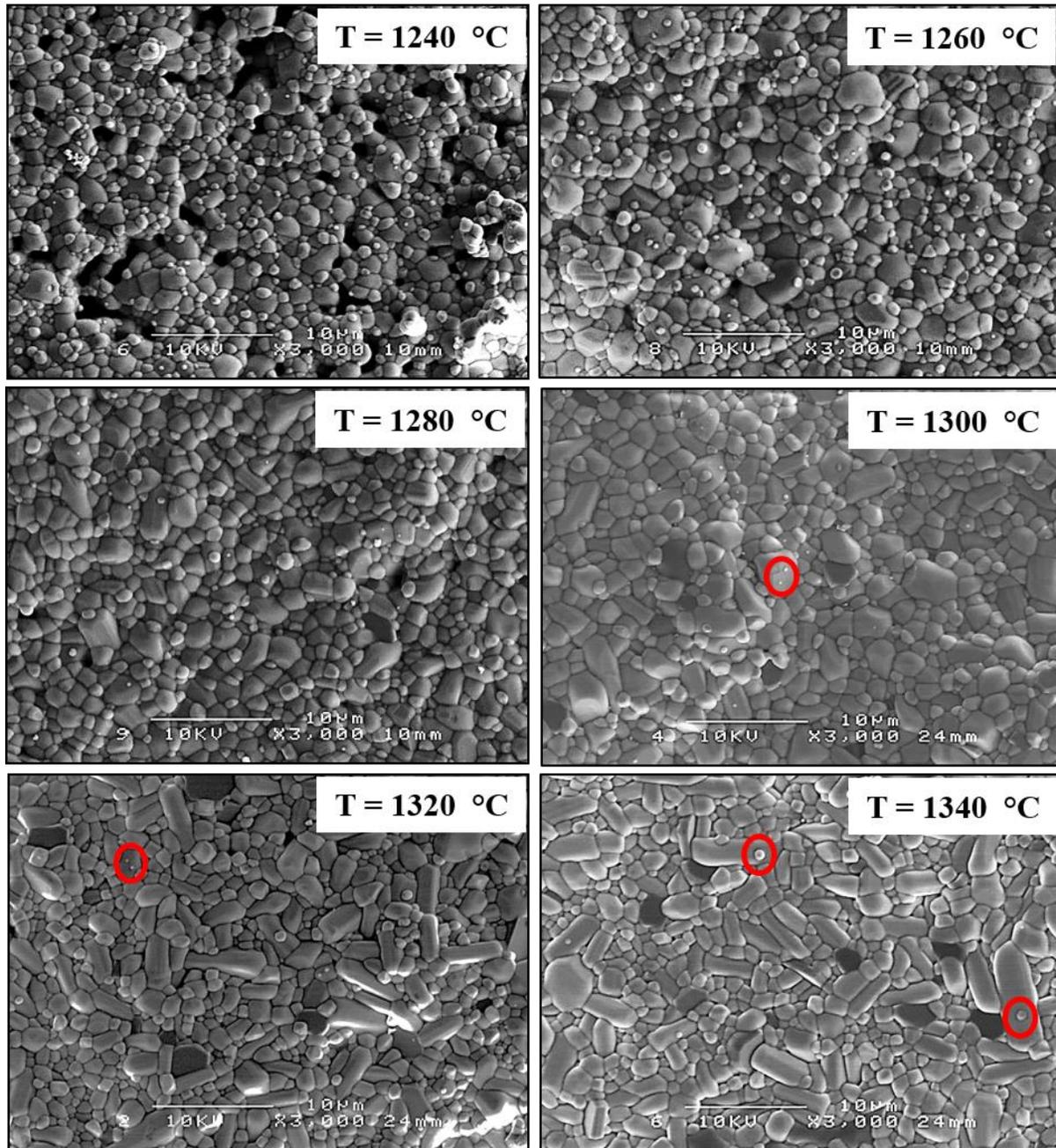


Figure 16 : Images MEB démontrant la morphologie des céramiques $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ pour 6 températures de chamottage comprises entre 1240 °C et 1340 °C .

Afin de synthétiser des céramiques denses pouvant être utilisées comme des cibles pour la PLD, nous regardons d'abord la variation de la morphologie du composé $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ en fonction de la température de chamottage. Pour cela, une poudre de $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$, qui a été calcinée à $900\text{ }^\circ\text{C}$, est divisée en échantillons de masses égales (de l'ordre de 1 g). Ensuite, ces échantillons sont pressés à la température ambiante dans une moule sous une pression¹⁰ de 4 tonnes/cm^2 pour obtenir des pastilles de dimensions de 1 cm de diamètre et de 1 mm à 2 mm d'épaisseur. L'étude en fonction de la température de chamottage consiste donc à réaliser un recuit pour chaque pastille à une température qui varie entre $1240\text{ }^\circ\text{C}$ et $1340\text{ }^\circ\text{C}$ par pas de $20\text{ }^\circ\text{C}$. La **Figure 16** présente la morphologie observée par MEB des pastilles formées par la solution solide $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ en fonction de la température de chamottage. Nous constatons d'après ces images que la compacité – au moins au niveau de la surface – des céramiques augmente avec la température de chamottage pour atteindre un maximum à une température de l'ordre de $1280\text{ }^\circ\text{C}$. En outre, nous constatons que la morphologie de tous les échantillons est formée par une structure de grains dont la taille varie en fonction de la température de synthèse. En effet, pour les températures $1240\text{ }^\circ\text{C}$, $1280\text{ }^\circ\text{C}$ (très semblable à $1260\text{ }^\circ\text{C}$) et $1300\text{ }^\circ\text{C}$ la taille moyenne des grains augmente avec la température et est estimée à approximativement $2,5\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}$ et $3,5\text{ }\mu\text{m}$, respectivement. Pour les températures les plus élevées, ($1320\text{ }^\circ\text{C}$ et $2340\text{ }^\circ\text{C}$) nous remarquons le développement des grains de forme allongée et de longueur estimée à $3,5\text{ }\mu\text{m}$ et $5,5\text{ }\mu\text{m}$, respectivement. Ces grains allongés sont semblables à ce qui est observé en général pour les matériaux céramiques TTB [83,84]. Cette morphologie peut être liée au fait que la direction préférentielle de la croissance des grains des matériaux TTB est en général le long de l'axe c [84]. Dans toutes les images de la **Figure 16**, nous distinguons la présence de petits grains circulaires de diamètre qui ne dépasse pas approximativement 500 nm (voir les grains encerclés en rouge comme exemple). Les dimensions de ces grains sont approximativement invariantes en fonction de la température de chamottage. Ceci révèle que ces grains sont très probablement dus à des phases secondaires de Fergusonite $\text{SmNb}_4\text{O}_{15}$ [83] ou d'hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Néanmoins, la densité de ces grains diminue considérablement quand la température de chamottage augmente, mettant en évidence – avec la croissance des grains allongés – la synthèse des céramiques $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ de bonne qualité.

¹⁰ Équivalent à une pression de 20 tonnes appliquée sur une pastille de diamètre de l'ordre de 2,54 cm (1 pouce)

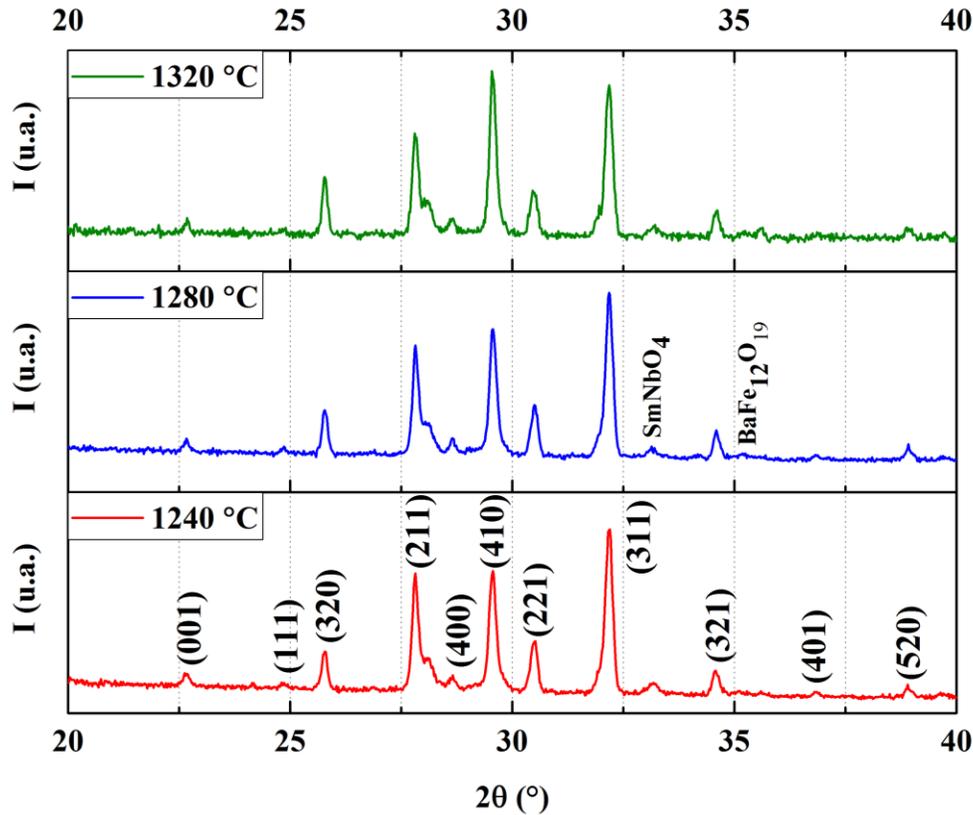


Figure 17 : Diffractogrammes des rayons X des céramiques $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ pour trois températures de chamottage. Les trois patrons de diffraction montrés dans cette figure sont représentatifs de l'évolution de la cristallisation en fonction de la température.

L'étude de la structure cristalline des céramiques de $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ a également été effectuée en fonction de la température de chamottage, celle-ci varie entre 1240 °C et 1340 °C avec un pas de 20 °C. La **Figure 17** montre les diffractogrammes de rayons X des céramiques chamottées à 1240 °C, 1280 °C et 1320 °C qui sont caractéristiques de l'effet de la température sur la structure cristalline. La phase cristalline formée correspond bien à $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ ayant la structure des bronzes quadratiques (voir les pics identifiés avec les indices des plans de diffraction correspondants), mais elle est accompagnée d'une certaine quantité de Fergusonite SmNbO_4 qui explique le pic visible à $2\theta = 33,13^\circ$ et d'une quantité plus faible de l'hexaferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaFO) qui explique la présence du pic à $2\theta = 35,27^\circ$. L'intensité du pic de diffraction qui représente la phase magnétique d'hexaferrite de baryum, qui est l'une des phases d'intérêt pour synthétiser un composite multiferroïque, est faible de sorte que l'étude de la variation quantitative de la présence cette phase en fonction de la température n'est pas possible. En ce qui concerne la phase du bronze quadratique $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ les paramètres de maille de la phase

TTB-Sm ($\text{Ba}:\text{Sr} = 1:1$) ont été estimés à $a \approx 12,45 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,92 \text{ \AA}$. La comparaison entre les diffractogrammes de $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ [1] et de $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ montre que la substitution de baryum par le strontium de plus petite taille en site (A) affecte peu la structure. Bien que les paramètres de maille ne diminuent que légèrement, cette diminution peut s'expliquer par la différence du rayon ionique entre les ions de baryum Ba^{2+} (135 pm) et les ions de strontium Sr^{2+} (118 pm).

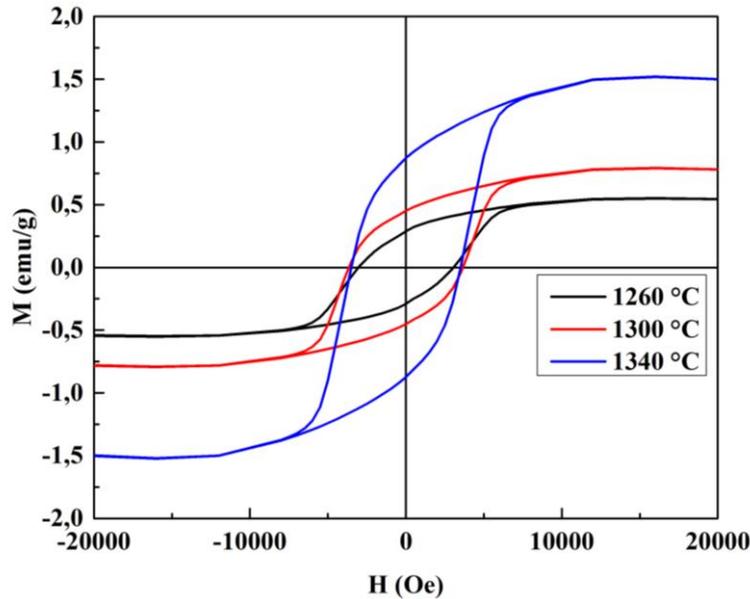


Figure 18 : Cycles d'hystérésis M-H du composé $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ en fonction de la température de préparation montrant la présence d'une aimantation spontanée commutable à l'aide du champ magnétique appliqué : ordre magnétique.

Pour étudier l'effet de la température de chamottage sur les propriétés magnétiques et donc sur la formation de l'hexaferrite de baryum, des mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont été réalisées. La **Figure 18** montre les cycles d'hystérésis magnétiques M-H en fonction de la température de chamottage. Ces mesures montrent d'abord que le matériau céramique synthétisé est bel et bien magnétique, et que le champ coercitif (H_c) ne varie presque pas et ne dépend que très peu de la température de chamottage. Ceci indique que la composition chimique de la phase qui est responsable du magnétisme dans ces céramiques est indépendante de la température de synthèse et que les différences observées proviennent d'une différence de quantité de la phase BaFO présente dans la céramique. Le champ coercitif moyen est estimé à $H_c \approx 3400 \text{ Oe}$, ce qui indique un magnétisme dur et est plus élevé que le champ coercitif caractéristique de l'hexaferrite de baryum massif ($\approx 2060 \text{ Oe}$) [82,85]. Le comportement du

champ coercitif suggère la possibilité de la formation d'une autre phase magnétique de champ coercitif plus grand (**discuté en détail plus tard**). L'augmentation de l'aimantation à saturation (M_s) et de l'aimantation rémanente (M_r) avec la température de chamottage **tableau 6** s'explique donc par le fait que la quantité de la ou des phase(s) magnétique(s) dans la matrice TTB augmente avec la température de chamottage.

Tableau 6 : Variation de l'aimantation rémanente et de l'aimantation à saturation en fonction de la température de chamottage du composé $BaSrSmFeNb_4O_{15}$.

T (°C)	Aimantation rémanente M_r (uem/g)	Aimantation à saturation M_s (uem/g)
1260	0,29	0,54
1300	0,45	0,78
1340	0,87	1,5

2. Étude de l'effet de la substitution en site (A) dans le composé $Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb_4O_{15}$ ($0 \leq x \leq 2$) pour $x = 0$, $x = 1$ et $x = 2$

a. Étude morphologique et structurale

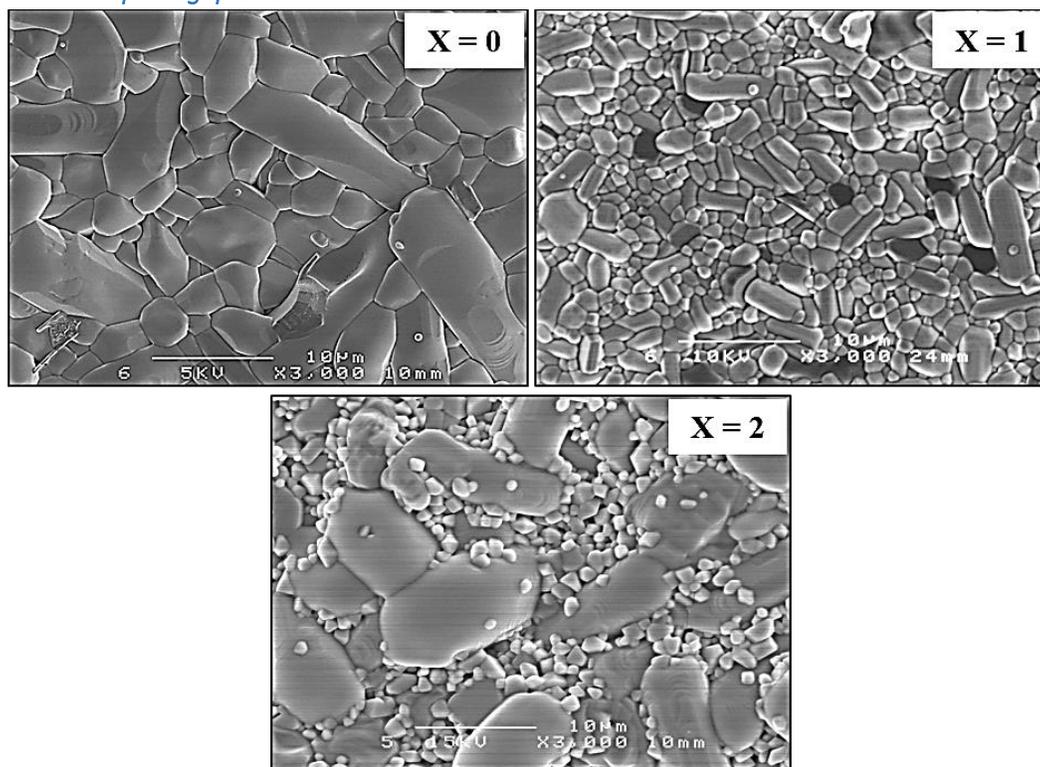


Figure 19 : Étude de la morphologie des céramiques $Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb_4O_{15}$ en fonction du taux de substitution pour $x = 0$, $x = 1$ et $x = 2$.

Les images de la **Figure 19** montrent la morphologie des solutions solides $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ pour $x = 0, 1$ et 2 . Ces images indiquent que la morphologie des céramiques varie de façon remarquable en fonction du taux de substitution. Tout d'abord, nous remarquons que la morphologie du composé $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$) est principalement formée par des grains allongés de longueur variant entre $3 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$, consistante avec la structure $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ [83]. En outre, nous distinguons la présence d'une très faible quantité de petits grains de taille de l'ordre de 500 nm . La présence de ces grains nous indiquent qu'il y a formation de phases secondaires qui sont très probablement les phases SmNbO_4 et BaFO , ce qui est en accord avec les caractérisations structurales qui seront discutées plus tard. Cependant les céramiques à $x = 0$ sont principalement formées par des grains de la phase $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$. Concernant le composé avec $x = 1$, nous constatons que la morphologie est très différente de celle des céramiques $x = 0$. Cette morphologie est formée par des grains de longueurs et largeurs nettement plus petites. La taille moyenne des grains qui constituent ces céramiques est de l'ordre de $4 \mu\text{m}$, soit 4 fois plus faible que la taille des grains qui forment les céramiques $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$, révélant ainsi la formation de la phase $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$. D'autre part, des grains de diamètre de l'ordre de 500 nm sont toujours présents, ce qui atteste dans ce cas aussi l'existence de phases secondaires. L'image MEB du composé $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($x = 2$) est plus délicate à décrire que les composés de taux de substitution plus faibles. En effet, la morphologie de la solution solide $\text{Sr}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ est formée par des grains relativement allongés de longueurs de l'ordre de $11 \mu\text{m}$, témoignant là encore de la présence d'une phase de structure TTB accompagnés de grains de diamètre variant entre $1 \mu\text{m}$ et 500 nm . Si nous admettons que les grains de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$ sont principalement dus à des phases secondaires, cette morphologie montre que la solution solide $\text{Sr}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ est moins stable et accommode moins bien les ions lanthanides (ici, les ions Sm^{3+}) dans la structure TTB que les composés de taux de substitution du Ba par Sr plus faibles. Les céramiques $\text{Sr}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($x = 2$) se décomposent alors plus facilement en différentes phases. Une telle décomposition a été également observée dans des solutions solides TTB similaires de formulation $\text{Ba}_5\text{LnMgNb}_9\text{O}_{30}$ (avec Ln est un ion lanthanide) où les gros grains ont été attribués à la phase TTB, pendant que les petits grains ont été attribués à la phase LnNbO_4 [83]. Dans notre cas, la phase magnétique $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ a été identifiée comme phase secondaire en plus de la fergusonite SmNbO_4 (**voir la caractérisation structurale suivante**).

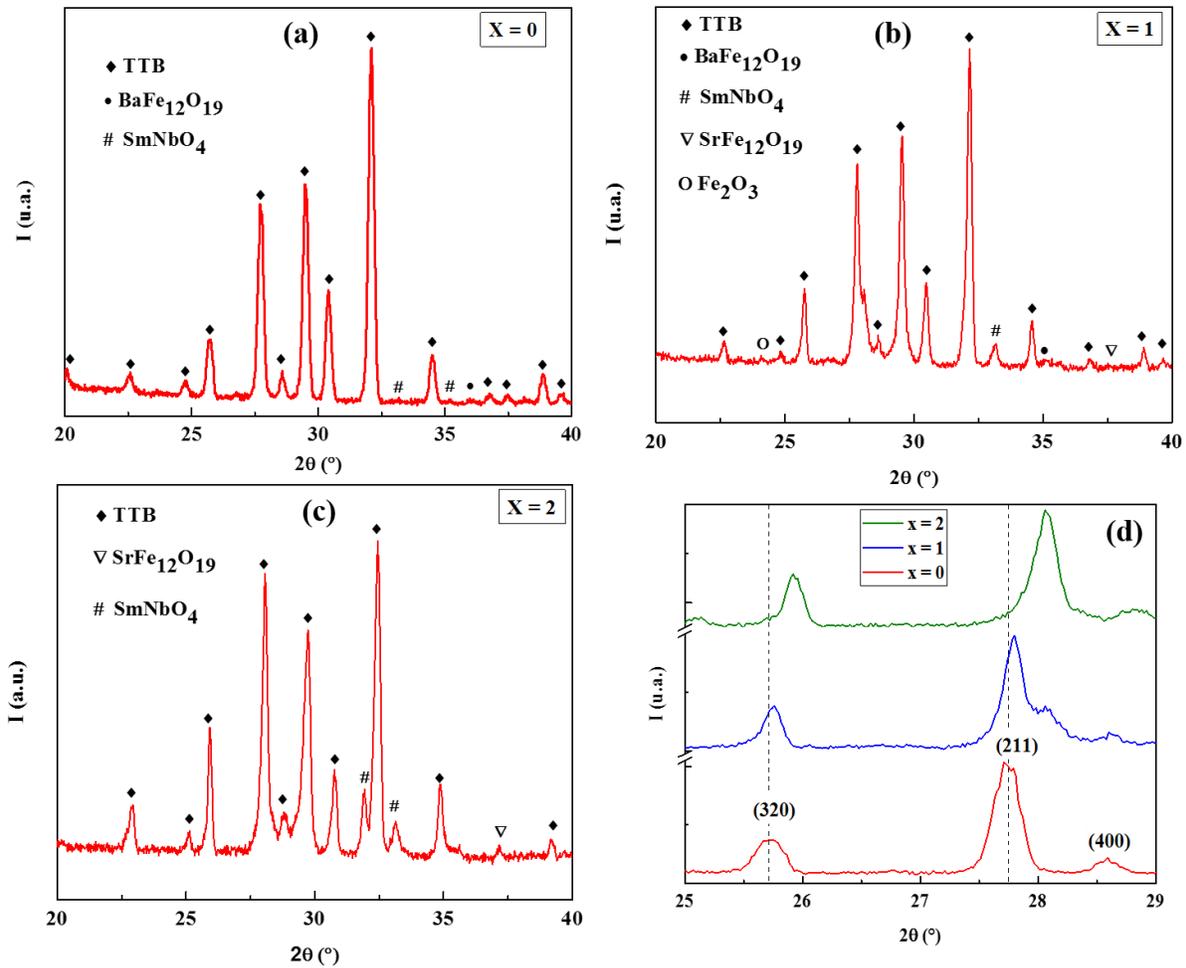


Figure 20 : (a), (b) et (c) représentent les diffractogrammes des rayons X des céramiques $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ pour $x = 0, 1$ et 2 respectivement. (d) montre une comparaison des positions des pics (320) et (211) en fonction du taux de substitution.

Tableau 7 : Paramètres de maille et volume de la maille élémentaire des céramiques $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ en fonction du taux de substitution $x = 0, 1$ et 2 .

	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$
a (Å)	12,46	12,45	12,38
c (Å)	3,92	3,92	3,88
V (Å ³)	609	608	595

Les **Figures 20(a), 20(b) et 20(c)** exhibent les patrons de diffraction des solutions solides $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ en fonction du taux de substitution $x = 0, 1$ et 2 . La **Figure 20(d)** montre une comparaison entre les pics (320) et (211) qui se situent entre 25° et 29° et qui sont

caractéristiques de l'évolution du composé en fonction de x . Ces diffractogrammes révèlent que la phase TTB est cristallisée pour toutes les céramiques discutées ici. Nous remarquons également que quand le taux de substitution augmente les pics de diffraction se déplacent vers les valeurs les plus grandes de l'angle de diffraction 2θ (**Figure 20(d)**). Ceci est la signature de la diminution des paramètres ainsi que du volume de la maille élémentaire de la phase TTB quand le taux de substitution augmente, comme le résume le **tableau 7**. L'évolution des paramètres de maille ainsi que le volume élémentaire est justifiée par la substitution de baryum (Ba^{2+}) par le strontium (Sr^{2+}) de rayon ionique plus faible. D'autre part, la taille des cristallites est estimée à aux alentours 40 nm en utilisant la formule de Scherrer [86] et la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense ; le pic (311) qui se situe à $32,15^\circ \leq 2\theta \leq 32,46^\circ$ en fonction de x .

Dans toutes les céramiques qui sont étudiées ici, nous constatons la présence de phases secondaires. En effet, pour le composé avec $x = 0$, nous distinguons la formation de la phase fergusonite SmNbO_4 ainsi que la phase magnétique d'hexaferrite de baryum BaFO en faibles quantités. Il est à noter que la présence de la phase BaFO est très désirable puisqu'elle participe, avec la phase ferroélectrique TTB, à la formation d'une céramique composite multiferroïque à température ambiante. D'autre part, la formation de la phase fergusonite est nécessaire, car sa présence est liée au mécanisme de formation de la phase magnétique (BaFO). En d'autre terme, pour synthétiser des céramiques multiferroïques (TTB-Sm/BaFO), la phase fergusonite doit se former pendant le processus de synthèse [1].

Concernant la solution solide $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$, la **Figure 20(b)** montre que cette céramique est multiphasée. En effet, en plus de la phase TTB, la phase fergusonite et la phase d'hexaferrite de baryum, nous distinguons la présence de l'oxyde de fer Fe_2O_3 ainsi que de l'hexaferrite de strontium de formulation $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrFO). Par contraste, dans le diffractogramme de la solution solide $x = 2$ nous distinguons uniquement la phase TTB, la phase fergusonite ainsi que la phase l'hexaferrite de strontium. Dans ce cas, la quantité en phases secondaires est abondante indiquant que la céramique est instable chimiquement. Nous pensons – comme expliqué dans les référence [1,83] – que le mécanisme qui est responsable à cette décomposition est relié à l'accommodation des ions Sm^{3+} dans la structure TTB. En effet, la substitution des ions Ba^{2+} par des ions Sr^{2+} (de rayon ionique plus petit que Ba^{2+}) serait à l'origine de la libération d'une quantité plus importante d'ions Sm^{3+} . Donc, cette substitution semble offrir moins de possibilité aux ions Sm^{3+} pour

s'incorporer dans la matrice TTB. Ces ions Sm^{3+} semblent participer à la formation d'une quantité plus importante de fergusonite SmNbO_4 [83] et par conséquent à la formation de plus d'hexaferrite de strontium SrFO [1,83].

Au final, la formation de plusieurs phases secondaires dans le composé $x = 1$ ainsi que la présence d'une quantité importante en phase SmNbO_4 – sans intérêt au niveau des propriétés fonctionnelles – dans le composé $x = 2$ rendent ces céramiques moins intéressantes comme cibles pour le dépôt des couches minces multiferroïques par PLD.

b. Étude des propriétés fonctionnelles

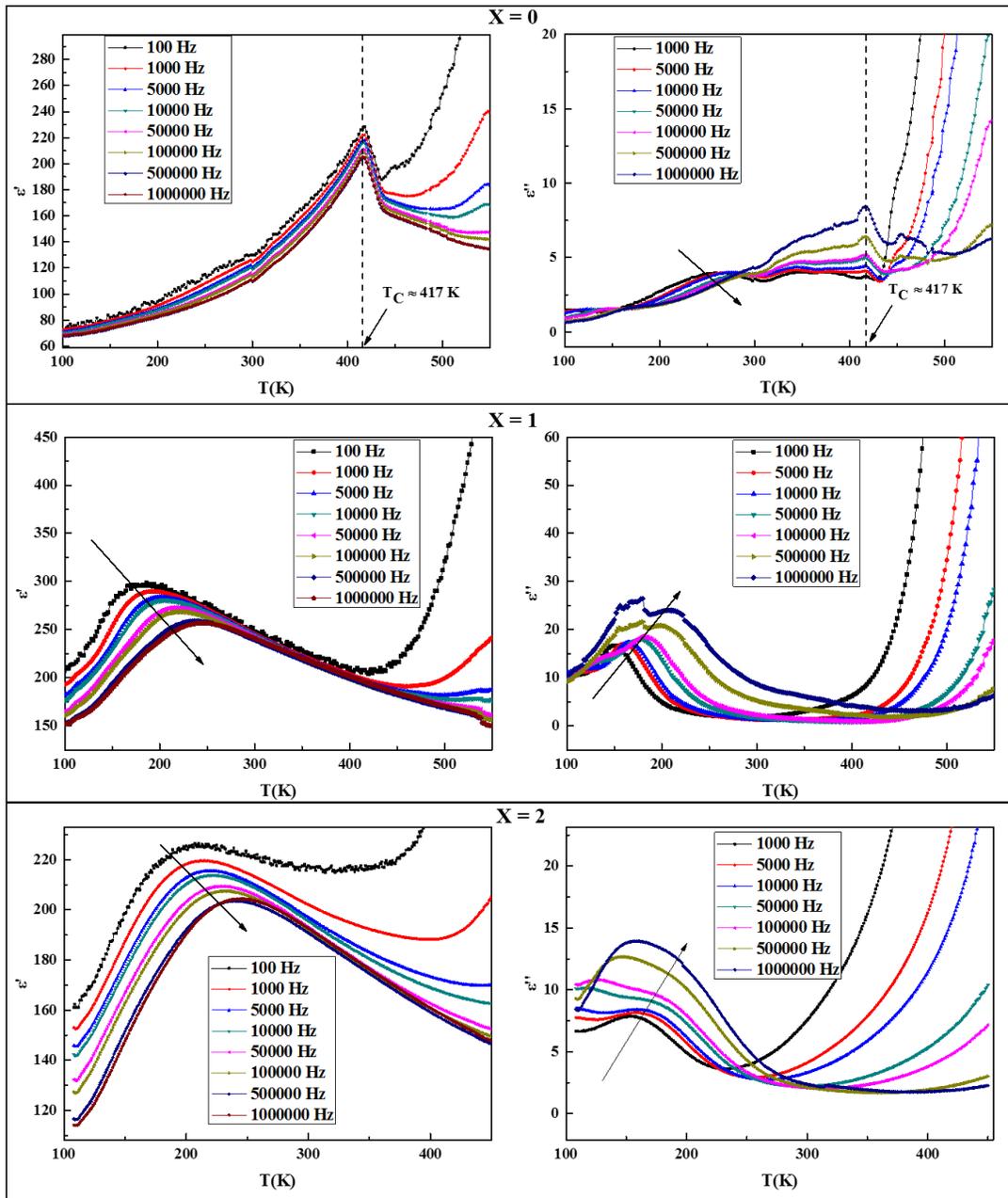


Figure 21 : Caractérisation des propriétés diélectriques des céramiques $Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb_4O_{15}$ en fonction du taux de substitution ($x = 0, 1$ et 2) : Variation de la permittivité diélectrique (réelle ϵ' et imaginaire ϵ'') en fonction de la température à différentes fréquences.

Cette partie est dédiée à l'étude des propriétés diélectriques des céramiques $Ba_{2-x}Sr_xSmFeNb_4O_{15}$ ($x = 0, 1$ et 2). La **Figure 21** montre la variation de la permittivité diélectrique (réelle ϵ' et imaginaire ϵ'') en fonction de la température à différentes fréquences de mesure. La partie réelle de la permittivité de la solution solide $Ba_2SmFeNb_4O_{15}$ ($x = 0$), présente un pic relativement étroit

qui ne dépend pas de la fréquence de mesure. Le maximum de ce pic indique que la céramique subit une transition de phase paraélectrique-ferroélectrique à aux alentours $T_C \approx 417$ K. La température de Curie déterminée ici par des mesures diélectriques est plus importante que celle déterminée par *Josse et al* [1] et dans la thèse de E. Castel [41] ($T_C \approx 405$ K) par la même méthode. Ceci peut s'expliquer par le fait que les céramiques synthétisées pendant ce travail sont relativement plus denses que celles étudiées dans [41]. Ces améliorations sont très souhaitables pour que nos céramiques soient utilisées comme des cibles pour l'ablation laser. Dans la région paraélectrique ($T > T_C$), nous constatons que l'allure de la partie réelle de la permittivité (ϵ') commence d'abord avec une chute brutale le long d'un intervalle de température qui s'étend sur environ 20 K. Ensuite, ϵ' diminue de façon relativement douce pour des températures plus élevées ($T > 437$ K). D'autre part, la partie imaginaire de la permittivité de ce composé présente également un pic à $T = T_C$ qui ne dépend pas de la fréquence. Ceci confirme le comportement ferroélectrique du composé $x = 0$ et réaffirme ce qui a été dit plus haut. En outre, nous observons à faible température ($T \approx 250$ K) la présence d'un pic très large qui subit une dispersion en fonction de la fréquence. Ce phénomène déjà observé auparavant dans la thèse de E. Castel [41] peut suggérer un comportement relaxeur à basse température. Au final, la partie imaginaire de la permittivité augmente drastiquement à températures élevées ($T > 432$ K), ce qui traduit la présence des contributions extrinsèques dues à l'établissement d'une conductivité électrique significative, comme le montre la **Figure 21** ($x = 0$). Dans tous les cas, ces mesures confirment que les céramiques TTB-Sm (et en général les céramiques TTB-Ln avec $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} et Nd^{3+}) élaborées dans le cadre de cette thèse sont ferroélectriques à température ambiante et qu'elles sont adéquates et peuvent être utilisées comme des cibles de qualité pour le dépôt des couches minces par PLD.

Les propriétés diélectriques des composés $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ avec $x = 1$ et 2 ont également été étudiées comme la montre les **Figures 21** ($x = 1$) et **21** ($x = 2$). Cette étude révèle que quand le taux de substitution augmente il y a une transition de l'état ferroélectrique vers l'état relaxeur qui s'établit.

Pour les céramiques $\text{SrBaSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($x = 1$) le comportement relaxeur est clairement visible par la dispersion de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence. En effet, la partie réelle de la permittivité présente un maximum qui se déplace vers les hautes températures quand

la fréquence augmente : $T_m(100 \text{ Hz}) = 172 \text{ K}$ et $T_m(1 \text{ MHz}) = 242 \text{ K}$ où T_m est la température au maximum de la permittivité pour une fréquence donnée. La partie imaginaire de la permittivité se comporte approximativement de la même manière sauf que l'intervalle de dispersion est situé entre 152 K et 207 K. Les céramiques $\text{Sr}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($x = 2$) sont caractérisées par un comportement diélectrique-relaxeur similaire. Dans ce cas, la dispersion diélectrique s'établit entre 196 K et 237 K. La comparaison des composés $x = 1$ et $x = 2$ montre que la substitution a pour effet de changer l'intervalle de dispersion tout en conservant le comportement relaxeur des céramiques. Le maximum du pic de relaxation pour $x = 1$ et $x = 2$ est estimée à $\varepsilon'_{\text{max}} \approx 297$ et $\varepsilon'_{\text{max}} \approx 226$, respectivement. Enfin, ces mesures diélectriques confirment qu'à température ambiante c'est le comportement paraélectrique du matériau qui gouverne les propriétés diélectriques, avant que les pertes commencent à augmenter considérablement.

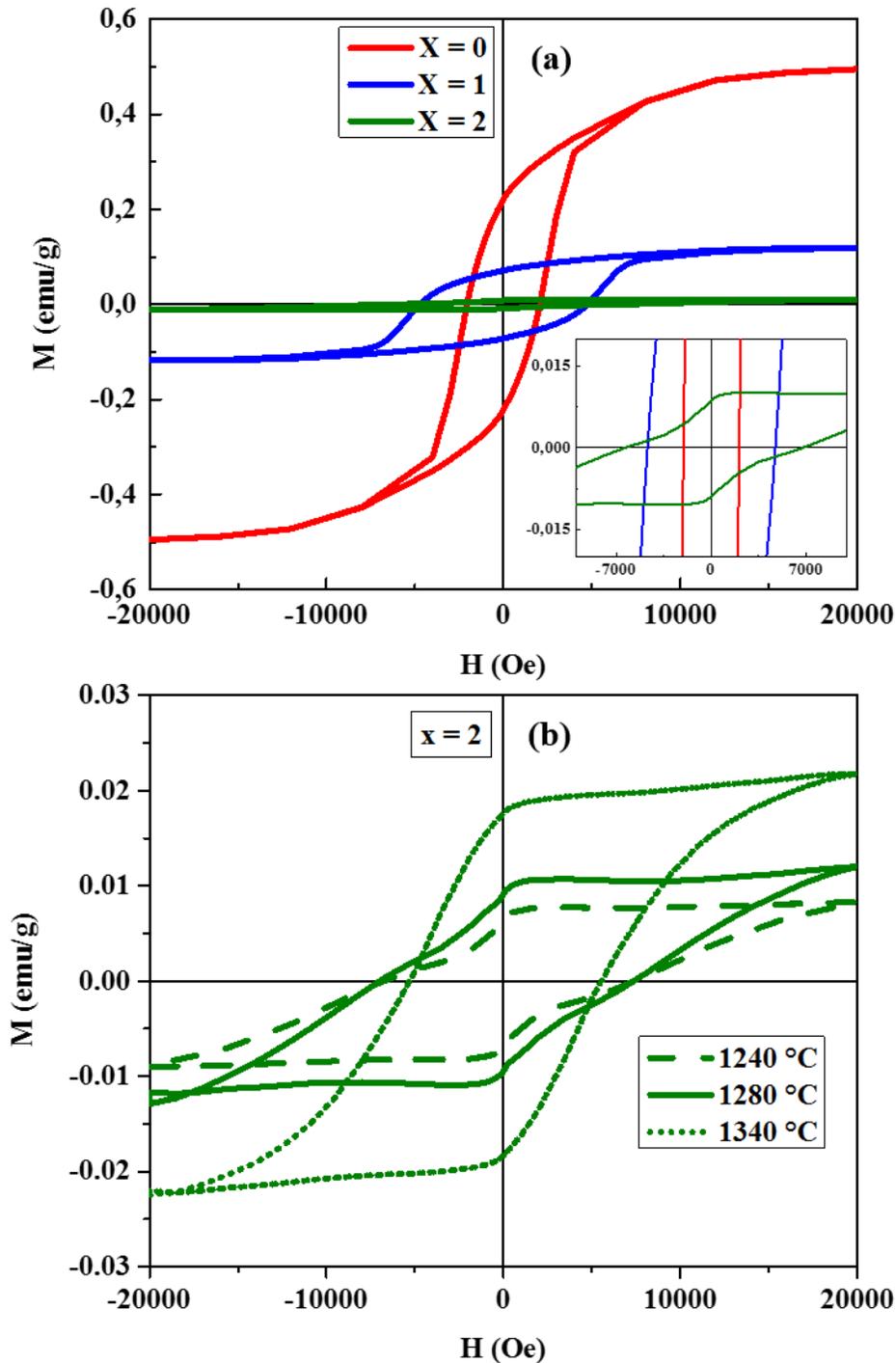


Figure 22 : Étude du magnétisme dans les solutions solides $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ avec $x = 0, 1$ et 2 : (a) Cycles d’hystérésis M-H en fonction du taux de substitution et (b) cycles d’hystérésis M-H en fonction de la température de chamottage du composé $\text{Sr}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$.

Dans le but de mettre en évidence le comportement multiferroïque des céramiques synthétisées dans cette partie, les propriétés magnétiques ont été étudiées à température ambiante. La **Figure**

22(a) illustre la réponse magnétique des céramiques $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ en fonction du taux de substitution $x = 0, 1, 2$. Le comportement d'hystérésis qui décrit la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué atteste la présence des propriétés magnétiques dans ces céramiques. D'une part, le cycle d'hystérésis M-H, avec un champ coercitif magnétique $H_C \approx 2060$ Oe qui décrit le composé $x = 0$ est consistant avec la formation *in situ* du matériau magnétique de l'hexaferrite de baryum, ce qui est en accord avec l'étude montrée au début de ce chapitre. D'autre part, nous constatons que quand x augmente l'aimantation à saturation diminue pendant que le champ coercitif H_C augmente. Cette tendance magnétique indique la possibilité de formation d'autres phases secondaires magnétiques. L'augmentation du champ coercitif confirme les prédictions de l'étude structurale et atteste la formation de la phase magnétique d'hexaferrite de strontium ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$: SrFO) [82,85]. En outre, l'allure du cycle M-H qui représente le composé $x = 2$ suggère la présence d'une phase magnétique douce (champ coercitif réduit) en plus de la phase magnétique dure au sein du composé. Ceci est consistant avec la formation de l'oxyde de fer en quantité faible comme le montrent les diffractions des rayons X, discutées plus haut. En résumé, nous distinguons plus de phases secondaires (des oxydes de fer en plus des phases magnétiques dures BaFO et SrFO) dans les céramiques quand le taux de substitution augmente, ce qui devient moins adéquat pour le dépôt des couches minces.

Afin de comprendre mieux la courbe d'hystérésis magnétique dans le composé $x = 2$, nous avons étudié la réponse magnétique de ce composé en fonction de la température de chamottage comme le montre la **Figure 22(b)**. Ces mesures montrent que l'aimantation à saturation augmente quand la température de chamottage augmente pendant que le champ coercitif ne varie pas beaucoup. En plus, l'inflexion des cycles M-H (principalement pour le cycle de 1240 °C) qui est observée à aux alentours de $H \approx 1600$ Oe disparaît progressivement quand la température augmente. Cela peut-être dû à la réduction de la teneur en oxyde de fer en profit de l'hexaferrite de strontium, puisque la température de formation de l'hexaferrite de strontium est plus importante que celle de l'oxyde de fer.

En conclusion, dans ce chapitre nous avons démontré la bonne cristallisation ainsi que la nature multiferroïque des solutions solides $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ et Nd^{3+}). En raison de leur bonne qualité structurale et de leurs propriétés multiferroïques mesurables et confirmées, ces céramiques peuvent être utilisées comme cibles pour la synthèse des couches minces

multiferroïques par ablation laser pulsé. Les tests qui ont été faits sur l'effet de la substitution du baryum par le strontium dans le composé $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ ont montré que la teneur en phases secondaires augmente considérablement avec le taux de substitution x . En ce qui concerne leurs propriétés fonctionnelles, le matériau $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ subi une transition ferroélectrique-relaxeur quand le taux de substitution augmente. Notre étude a aussi montré que le magnétisme dans les céramiques $\text{Sr}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$ et $\text{BaSrSmFeNb}_4\text{O}_{15}$ est considérablement plus faible que dans le cas des céramiques $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$. Cette réduction du magnétisme a été attribuée au changement de la composition chimique des phases magnétiques dans chaque céramique composite. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail et discutés dans cette partie montrent que les céramiques qui contiennent du strontium semblent posséder les propriétés fonctionnelles moins bonnes. Ces céramiques ont donc été considérées moins adéquates pour servir de cibles pour le dépôt des couches minces par PLD. Nous avons donc décidé de nous restreindre aux céramiques $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ et Nd) comme des cibles pour la synthèse des couches minces composites multiferroïques par PLD.

Chapitre IV – Couches minces composites multiferroïques

Ba₂LnFeNb₄O₁₅/BaFe₁₂O₁₉

Le but principal de cette thèse étant la synthèse et l'étude des couches minces multiferroïques. Ce chapitre est dédié à la synthèse par ablation laser pulsé (PLD) et à l'étude de couches minces composites Ba₂LnFeNb₄O₁₅/BaFe₁₂O₁₉ (TTB-Ln/BaFO). Nous y discutons la croissance des couches minces TTB-Eu – déposées sur différents types de substrats : SrTiO₃(100) dopé avec le niobium (NSTO(100)) et silicium platinisé Pt/Si(100) – ainsi que leurs propriétés ferroélectriques et magnétiques à température ambiante. Nous y discutons également l'effet de la nature de l'ion lanthanide sur les propriétés fonctionnelles des couches TTB-Ln déposées dans les conditions optimales sur des substrats Pt/Si(100).

Partie A : Couches minces à base de Ba₂LnFeNb₄O₁₅ : cas où Ln = Eu³⁺

En regardant les propriétés fonctionnelles (ferroélectriques et magnétiques) des céramiques TTB-Ln (Ln = Nd³⁺, Eu³⁺ et Sm³⁺), nous constatons que les céramiques à base de Ba₂EuFeNb₄O₁₅ (TTB-Eu) possèdent l'aimantation spontanée la plus importante parmi les céramiques contenant d'autres types d'ions lanthanides [1]. *Castel et al* ont montré également que l'ajout de quantité modérée d'hématite α -Fe₂O₃ (< 5 % massique) dans ces céramiques permet d'améliorer considérablement leurs propriétés magnétiques sans affecter beaucoup leurs propriétés ferroélectriques [41]. En particulier, dans cette plage de quantité d'hématite ajoutée, la température de transition ferroélectrique reste quasiment inchangée. Concernant leurs propriétés ferroélectriques, les céramiques TTB-Eu possèdent la température de transition ferroélectrique la plus élevée ($T_C \approx 440$ °C) parmi les autres ferroélectriques de la même série [1]. Les céramiques TTB-Eu ont une polarisation spontanée un peu inférieure à celle des céramiques TTB-Sm. Étant donné que la teneur en phase magnétique dans les céramiques est très réduite, et qu'elle risque d'être encore plus faible dans les couches minces, nous avons choisi de commencer par étudier les couches minces à base des niobates TTB-Eu qui ont les meilleures propriétés magnétiques et des propriétés ferroélectriques acceptables. Nous examinons tout d'abord la croissance épitaxiée des couches minces TTB-Eu sur des substrats de NSTO(100) en fonction des conditions de dépôt. Ensuite, nous étudions les propriétés ferroélectriques de ces couches à l'échelle macroscopique ainsi que les propriétés électromécaniques microscopiques. Finalement, nous démontrerons

l'existence de la phase secondaire magnétique d'hexaferrite de baryum BaFe₁₂O₁₉, dont la présence est responsable des propriétés magnétiques mesurées, attestant le développement des couches minces composites comprenant une phase ferroélectrique et une phase magnétique et qui sont donc multiferroïques à température ambiante.

I. Étude des couches minces TTB-Eu déposées sur un substrat NSTO(100)

1. Étude de la structure cristalline des couches minces TTB-Eu/NSTO(100)

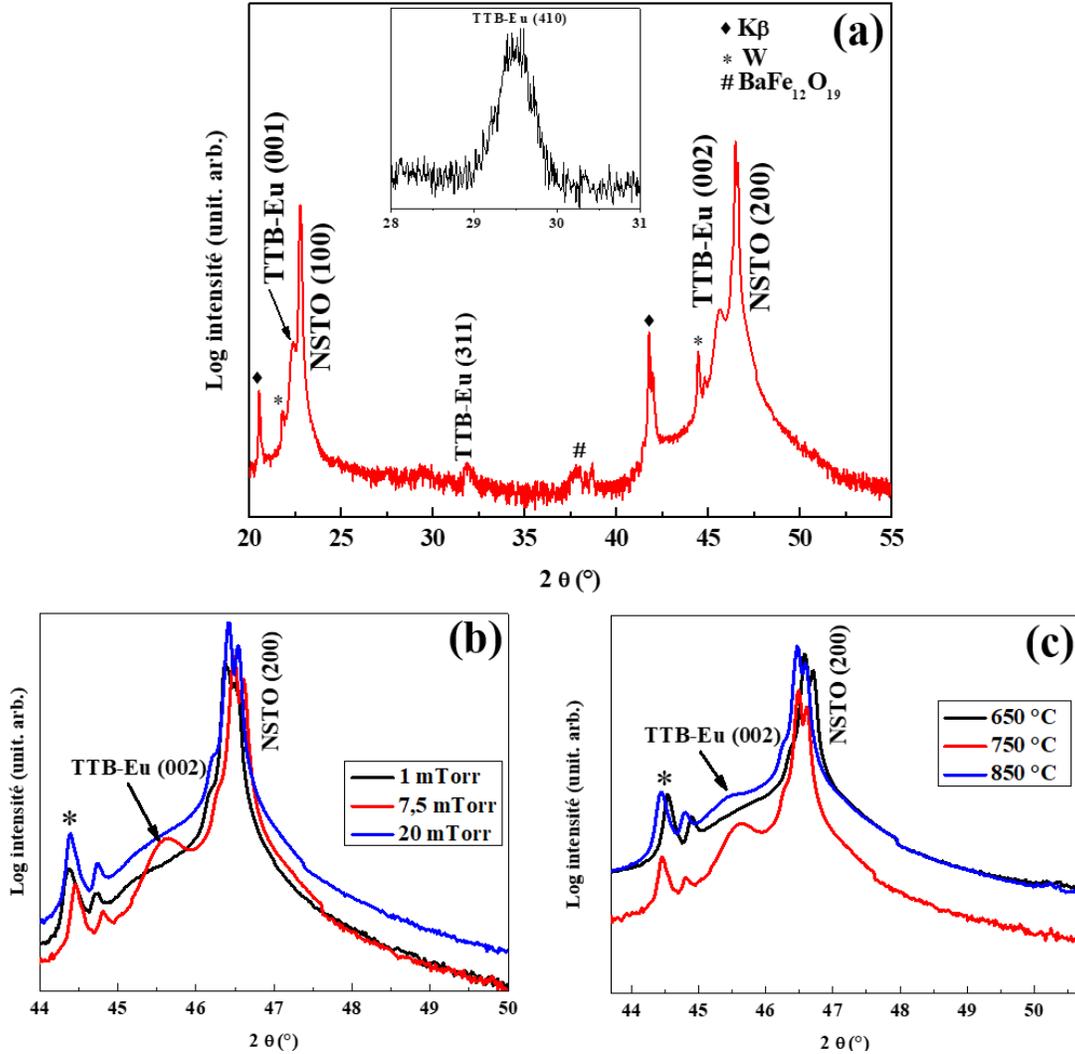


Figure 23 : (a) Diffractogramme de rayons X des couches minces de TTB-Eu déposées sur un substrat NSTO(100) indiquant une croissance fortement orientée avec les plans (001) parallèles à la surface du substrat et l'axe cristallographique c orienté perpendiculairement au plan du substrat. *Optimisation des conditions de dépôt :* (b) et (c) montrent respectivement l'effet de la pression d'oxygène ainsi que la température de substrat sur le pic de diffraction (002) de la structure TTB-Eu. Les conditions optimales ont été déterminées et sont : pression d'oxygène $P(O_2) = 7,5$ mTorr et température de substrat durant le dépôt : $T_S = 750$ °C.

Cette partie est dédiée à l'étude de la croissance des couches minces TTB-Eu déposées sur des substrats NSTO(100). Le choix de ce substrat est justifié par deux facteurs : (i) Le paramètre de maille du substrat ($a = 3,905 \text{ \AA}$) pourrait permettre la réalisation des croissances orientées ou épitaxiées des couches minces TTB-Eu. (ii) La conductivité électrique de ces substrats qui permet leur utilisation comme électrodes inférieures pour les mesures ferroélectriques macroscopiques et microscopiques.

L'étude de la structure des couches minces déposées est réalisée en fonction des conditions de dépôt les plus importantes, c'est-à-dire la température de substrat et la pression d'oxygène dans la chambre PLD. Les autres conditions d'influence moins importante sur l'obtention des structures désirées ont été gardées constantes lors de cette optimisation. Ces paramètres ont été choisis en se basant principalement sur des études antérieures portant sur le dépôt des couches TTB par PLD. La fluence laser est choisie pour qu'elle soit suffisamment importante pour déclencher le processus d'ablation et relativement faible pour ne pas engendrer des phénomènes destructifs pour les couches comme l'éjection des gouttelettes : la fluence du laser sur la cible céramique de TTB-Eu était de l'ordre de $2,8 \text{ J/cm}^2$ [51,87]. Ensuite, le taux de répétition du pulse laser est choisi entre 5 et 10 pulses/seconde comme utilisé lors du dépôt des couches TTB de formulation (SrBa)Nb₂O₆ [51,87]. Nous avons confirmé ce choix par l'étude de l'effet du taux de répétition sur la croissance des couches TTB-Eu sur d'autres types de substrats. La distance entre la cible et le substrat est fixée à 6,5 cm, également en se basant sur une optimisation que nous avons réalisée lors du dépôt des couches TTB-Eu sur d'autres types de substrats. Enfin, la durée du pulse laser étant $\approx 25 \text{ ns}$ qui est un paramètre interchangeable dans notre dispositif d'ablation laser.

La **Figure 23(a)** exhibe le diffractogramme des rayons X en mode $\theta/2\theta$ d'une couche mince typique TTB-Eu/NSTO(100), dont la croissance est orientée parallèlement à l'axe c. Les **Figures 23(b)** et **23(c)** montrent respectivement l'effet de la pression d'oxygène ainsi que la température du substrat durant le dépôt sur le pic de diffraction (002) de la phase TTB-Eu de la couche obtenue. L'étude de la croissance des couches minces TTB-Eu en fonctions des conditions de dépôt permet alors de déterminer les conditions optimales qui assurent l'obtention des couches TTB-Eu épitaxiées sur des substrats NSTO(100). Ces conditions sont : pression d'oxygène dans la chambre de dépôt $P(\text{O}_2) = 7,5 \text{ mTorr}$ et température de substrat pendant le dépôt $T_s = 750 \text{ }^\circ\text{C}$. La pression d'oxygène optimale assure la bonne énergie cinétique des particules ablatées

lorsqu'elles arrivent sur le substrat, alors que la température optimale assure la bonne mobilité de ces particules sur la surface du substrat. Ces deux facteurs ensemble assurent alors la croissance épitaxiée des couches TTB-Eu sur des substrats NSTO(100).

Dans le diffractogramme de la **Figure 23(a)**, en plus des pics de diffraction du substrat, nous observons des pics de diffraction de très importantes intensités (échelle logarithmique) à $2\theta \approx 22,37^\circ$ et $2\theta \approx 45,7^\circ$. Ces deux pics sont attribués respectivement aux réflexions (001) et (002) de la structure de bronze de tungstène quadratique TTB-Eu. Ce résultat montre que les couches minces obtenues sont orientées avec leur plans (001) parallèlement à la surface du substrat et avec l'axe c de la structure quadratique de la couche orienté perpendiculairement au plan de substrat. En outre, nous détectons deux pics d'intensités très réduites à $2\theta \approx 31,830^\circ$ et $2\theta \approx 37,867^\circ$. Ces pics sont attribués respectivement à la réflexion du pic (311) de la structure TTB-Eu (ce qui correspond au pic le plus intense du matériau TTB-Eu dans sa forme polycristalline) et au pic (203) du BaFO. Ces pics indiquent la présence d'une faible quantité de TTB-Eu polycristallin dans la couche orientée, ainsi que d'une faible quantité de la phase secondaire magnétique d'hexaferrite de baryum BaFO. L'observation de la phase magnétique met en évidence la synthèse d'un nanocomposite biphasé ayant une phase ferroélectrique (TTB-Eu) et une phase magnétique (BaFO), donc d'une couche mince potentiellement multiferroïque à température ambiante. Le comportement de la phase magnétique ainsi que son rôle au niveau de la synthèse des couches minces multiferroïques à température ambiante seront discutés plus tard. Les pics observés à $2\theta \approx 21,9^\circ$ et $2\theta \approx 44,5^\circ$ sont attribués à la contamination au tungstène du filament de cuivre du tube générant les rayons x dans le diffractomètre utilisé pour réaliser ces mesures. La différence importante d'intensité entre les pics (001) et (002) de la structure TTB-Eu avec le pic observé à $2\theta \approx 31,830^\circ$ atteste le degré d'orientation élevé des couches minces synthétisées dans les conditions optimales. Le paramètre de maille hors plan de la structure TTB-Eu est estimé en utilisant les pics de diffraction (001) et (002), ce qui donne $c \approx 3,97 \text{ \AA}$, plus important de 1,1 % par rapport à celui du matériau céramique $c \approx 3,9258 \text{ \AA}$. Afin d'assurer une bonne précision des paramètres de maille déterminés ici dans les couches minces, nous avons : (i) effectué en premier lieu une calibration en utilisant les pics du substrat monocristallin NSTO dont la position exacte est connue. (ii) Déterminé ensuite les paramètres de maille en utilisant différents pics de la famille de plan (00l) pour différentes couches épitaxiées, puis en avons pris la moyenne.

Dans le but de déterminer les paramètres de maille dans le plan des couches minces orientées, nous utilisons la méthode de diffraction dans le plan [88] afin de révéler les familles de plans (hk0) qui appartient à la structure orientée de la phase TTB-Eu. L'encart de la **Figure 23(a)** représente le pic de diffraction de la famille de plans {410} de la phase orientée TTB-Eu. En utilisant le pic de diffraction (410), les paramètres de maille dans le plan des couches minces TTB-Eu/NSTO(100) orientées parallèlement à l'axe c sont alors $a \approx b \approx 12,45 \text{ \AA}$. Ces paramètres sont relativement plus faibles que ceux estimés pour le matériau céramique $a_{\text{céramique}} \approx b_{\text{céramique}} \approx 12,4547 \text{ \AA}$ [1]. La différence entre les paramètres de maille des couches minces orientées et les paramètres de maille du matériau céramique s'explique bien par la présence des contraintes compressives qui sont appliquées sur la couche TTB-Eu par le substrat monocristallin NSTO(100). D'un autre côté, le paramètre de maille du substrat cubique NSTO utilisé dans cette étude est déterminé expérimentalement en utilisant les positions des pics de diffraction (100) et (200) situés respectivement à $2\theta \approx 22,77^\circ$ et $2\theta \approx 46,49^\circ$. Cette estimation donne un paramètre de maille $a_{\text{substrat}} \approx 3,905 \text{ \AA}$ qui est en bon accord avec le paramètre de maille de la structure SrTiO₃(100) déterminé dans la littérature, ainsi que les valeurs de ce paramètre de maille qui se trouvent dans la fiche de référence JCPDS 00-003-0769, attestant la cohérence des mesures et études cristallographiques réalisées dans cette partie. En utilisant les paramètres de maille des couches minces et des céramiques TTB-Eu, la différence relative du volume de la maille élémentaire est estimé à $\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{\text{couche}} - V_{\text{céramique}}}{V_{\text{céramique}}} \approx 1,2\%$.

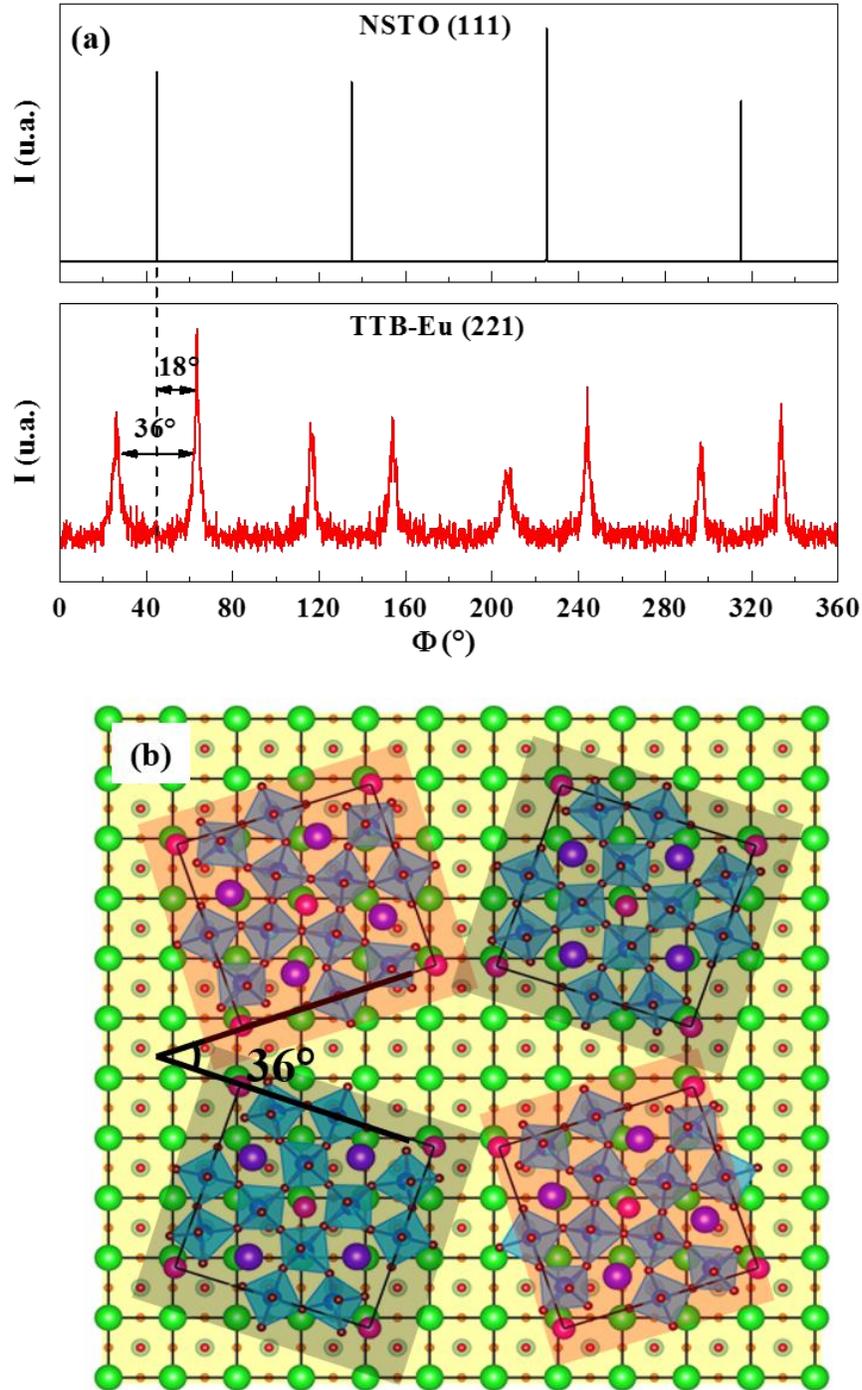


Figure 24 : (a) Diffractogrammes de rayons X en mode ϕ -scan de la famille de plan $\{221\}$ des couches minces TTB-Eu déposées dans les conditions optimales ($P(\text{O}_2) = 7,5$ mTorr et $T_s = 750$ °C) et de la famille de plan $\{111\}$ du substrat monocristallin NSTO(001), démontrant la présence d'une phase TTB-Eu épitaxiée ainsi que l'existence de différentes directions de croissance ou macles de croissance dans le plan. (b) Représentation schématique des orientations possibles de la structure TTB-Eu (mailles élémentaires colorées en noir et rouge) par rapport à la structure cubique de substrat (structure en jaune).

Dans le but d'étudier les orientations dans le plan de la maille quadratique TTB-Eu par rapport à la structure cubique de substrat, nous avons utilisé la diffraction de rayons X en mode ϕ -scan. Pour cela, la famille de plan {221} ($2\theta \approx 30,27^\circ$ and $\Psi \approx 41,7^\circ$) de la structure TTB-Eu et la famille de plan {111} ($2\theta \approx 39,985^\circ$ and $\Psi \approx 54,74^\circ$) de la structure de substrat NSTO(100) sont représentées simultanément dans la **Figure 24(a)**. Dans le diffractogramme qui représente les réflexions de la famille de plan {221} de la structure TTB-Eu, nous distinguons la présence de huit pics qui indiquent les directions spécifiques dans lesquelles ces plans sont orientés. Par ailleurs, Ces pics peuvent être divisés en quatre groupes qui sont composés par deux pics chacun, chaque groupe se trouvant à 90° les uns des autres, reflétant la symétrie carrée du substrat. Les deux pics composant un groupe sont séparés par un angle de 36° . Ceci montre la présence de deux orientations possibles de la maille élémentaire de la phase TTB-Eu par rapport à la structure du substrat qui sont séparées par un angle de 36° comme l'indique la **Figure 24(b)**. En outre, les axes a et b de la structure TTB-Eu des couches minces sont alignés le long des directions qui font un angle de $\pm 18^\circ$ par rapport à l'axe a (ou b) de la structure cubique du substrat NSTO(100). En conclusion, les deux relations de l'épitaxie s'écrivent :

$$\text{TTB-Eu (001)} \parallel \text{NSTO (001)} ; [100] \text{ TTB-Eu} \parallel [3 -1 0] \text{ NSTO} \ \& \ [010] \text{ TTB-Eu} \parallel [1 3 0] \text{ NSTO}$$

et

$$\text{TTB-Eu (001)} \parallel \text{NSTO (001)} ; [100] \text{ TTB-Eu} \parallel [3 1 0] \text{ NSTO} \ \& \ [010] \text{ TTB-Eu} \parallel [-1 3 0] \text{ NSTO}.$$

Dans cette configuration le désaccord de maille entre la structure de la couche mince et la structure du substrat est de l'ordre de + 0,826 %. Le désaccord de maille dans ce cas est défini comme la différence entre le paramètre de maille a (ou b) de la structure quadratique TTB-Eu et la diagonale traversant trois mailles élémentaires de la structure cubique du substrat (i.e. dont la longueur égale $a_{\text{substrat}} \times \sqrt{10}$). La valeur positive du désaccord de maille est compatible avec la présence des contraintes compressives qui sont appliquées sur la couche épitaxiée par l'intermédiaire du substrat. La nature de ces contraintes justifie les différences entre les paramètres de maille dans le plan des couches minces des céramiques utilisées comme cibles pour la PLD.

2. Composition chimique et stœchiométrie des couches minces TTB-Eu

Après avoir obtenu des couches minces épitaxiées, la composition chimique des couches synthétisées à différentes conditions de dépôt a été étudiée. Dans cette partie nous nous concentrons principalement sur l'étude de la composition chimique des couches minces synthétisées dans les conditions optimales (7,5 mTorr et 750 °C).

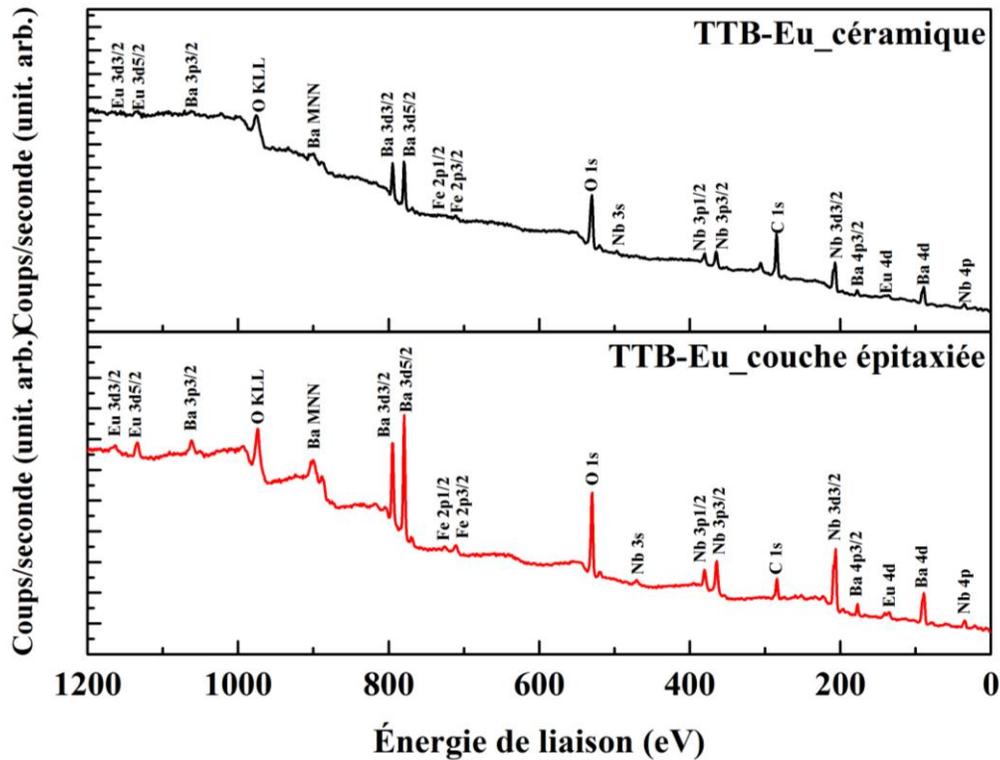


Figure 25 : Mesures XPS réalisées sur des céramiques TTB-Eu utilisées comme cibles pour le dépôt par PLD et sur des couches minces épitaxiées. Ces mesures montrent que les cibles céramiques et les couches minces obtenues par PLD à partir de ces cibles sont composées par les mêmes éléments chimiques.

Dans le but d'étudier la composition chimique des couches minces au niveau de la surface, la spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS) a été employée. La **Figure 25** représente une comparaison entre les éléments chimiques présents dans les couches minces synthétisées par PLD dans les conditions optimales et les éléments chimiques présents dans les céramiques TTB-Eu utilisées comme cibles. Ceci montre que les couches minces obtenues contiennent les mêmes éléments chimiques dans les mêmes états électroniques que les cibles céramiques.

Afin d'étudier la composition chimique du matériau plus en profondeur, nous avons utilisé la technique de spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDS ou EDX). Cette technique a permis également d'évaluer la stœchiométrie des échantillons analysés.

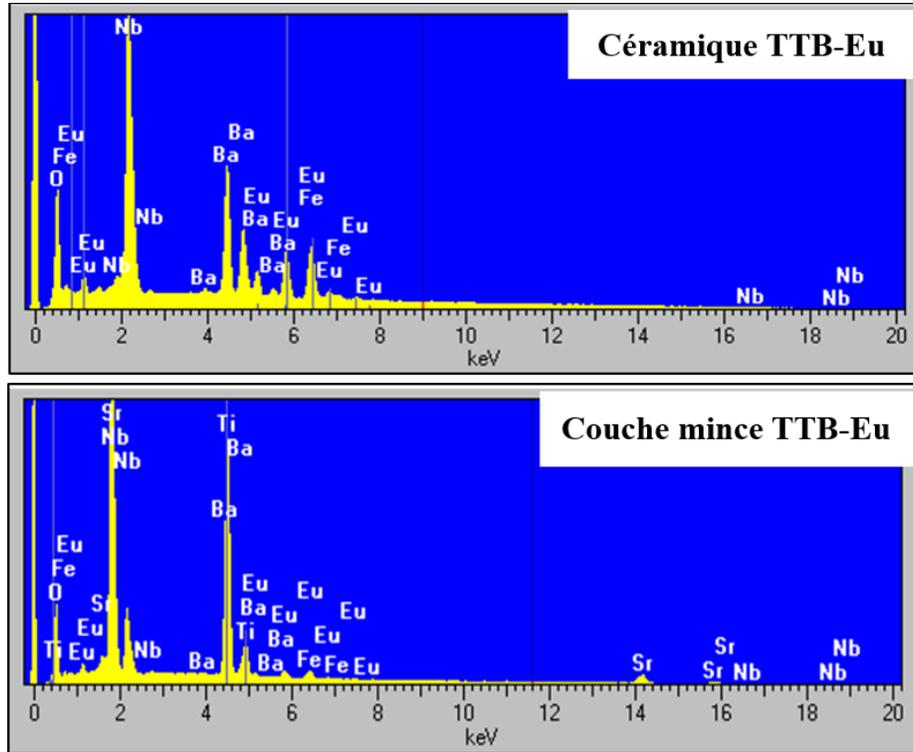


Figure 26 : Mesures EDX réalisées sur des cibles céramiques TTB-Eu et des couches minces épitaxiées. Les éléments Sr et Ti visibles dans le spectre de la couche mince et pas dans celui de la céramique proviennent du substrat de SrTiO₃. Ces mesures montrent que les couches minces et la céramique contiennent les mêmes éléments chimiques avec des stœchiométries similaires.

Tableau 8 : Pourcentages atomiques de baryum, d'europium et de fer déterminés expérimentalement pour des couches minces ainsi que pour les céramiques en utilisant une analyse EDX. Ces pourcentages, approximatifs en raison de la précision de l'appareil de mesure (> 5%), sont cependant suffisants pour permettre une comparaison de la composition chimique entre les couches minces et les céramiques.

Élément chimique	Pourcentages atomiques (at %)	
	céramiques	couches
Baryum (Ba)	49,68	48,92
Europium (Eu)	24,06	26,63
Fer (Fe)	23,84	24,45

Les mesures EDX permettent de déterminer les éléments chimiques qui sont présents dans les cibles céramiques et dans les couches minces qui sont obtenues par PLD en utilisant les céramiques comme cibles. La **Figure 26** montre des mesures EDX réalisées sur des couches épitaxiées ainsi que sur les cibles céramiques. Cette étude montre que le matériau céramique et les couches minces ont une composition chimique similaire. En outre, dans le spectre des couches minces nous distinguons aussi la présence des éléments qui composent le substrat de SrTiO_3 dopé Nb (NSTO). En raison de l'effet de substrat sur le pourcentage atomique de quelques éléments (niobium, oxygène), l'évaluation de la stœchiométrie s'effectue en se basant principalement sur les éléments qui se trouvent uniquement dans les couches minces, tels que le baryum, l'euporium et le fer. Le **tableau 8** rassemble les pourcentages atomiques de ces trois éléments chimiques déterminés avec l'EDX. Cette comparaison montre que le rapport des pourcentages atomiques de ces éléments respecte la formulation chimique de la phase principale qui constitue les couches minces $\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}$, i.e. $\text{Ba}/\text{Eu}/\text{Fe} \approx 2/1/1$ at %.

3. Étude de la ferroélectricité à l'échelle macroscopique

Une fois que la bonne cristallisation, l'épitaxie et les relations d'épitaxie, ainsi que la composition chimique de la phase recherchée (TTB-Eu) ont été déterminées, les propriétés fonctionnelles de ces couches minces sont étudiées. Cette partie est consacrée à l'étude de la ferroélectricité à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'effet de la croissance épitaxiée sur l'amélioration de la ferroélectricité. Pour cela, des électrodes circulaires de platine de 300 μm de diamètre et de 70 nm d'épaisseur ont été déposées par pulvérisation cathodique à température ambiante sur la face supérieure des couches minces TTB-Eu/NSTO(100). Les **images (a) et (b)** de la **Figure 27** montrent respectivement une représentation schématique de la couche mince ferroélectrique située entre les électrodes supérieures de Pt et l'électrode inférieure (le substrat conducteur) – dans une configuration " condensateur plan " – ainsi que le masque métallique utilisé pour déposer les électrodes supérieures. La **Figure 27(c)** montre la face supérieure d'une couche mince typique contenant un réseau d'électrodes de platine (épaisseur ≈ 70 nm et diamètre ≈ 300 μm).

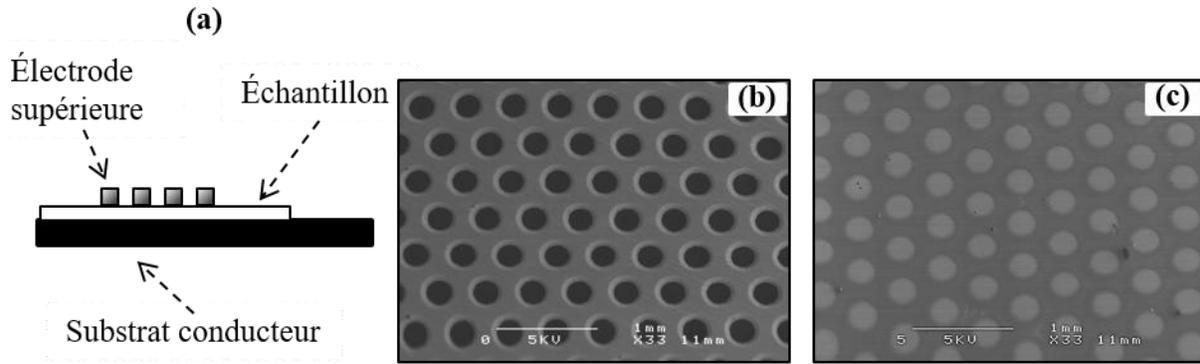


Figure 27 : (a) représentation schématique de l'échantillon situé entre un substrat conducteur (utilisé comme électrode inférieure) et les électrodes supérieures déposées par pulvérisation cathodique. (b) Image prise à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) du masque métallique utilisé pour le dépôt des électrodes supérieures. (c) Image MEB de la face supérieure d'une couche typique contenant des électrodes supérieures de platine déposées en utilisant le masque de l'image (b). Les électrodes supérieures de forme circulaire et d'épaisseur de l'ordre de 70 nm possèdent un diamètre de l'ordre 300 μm .

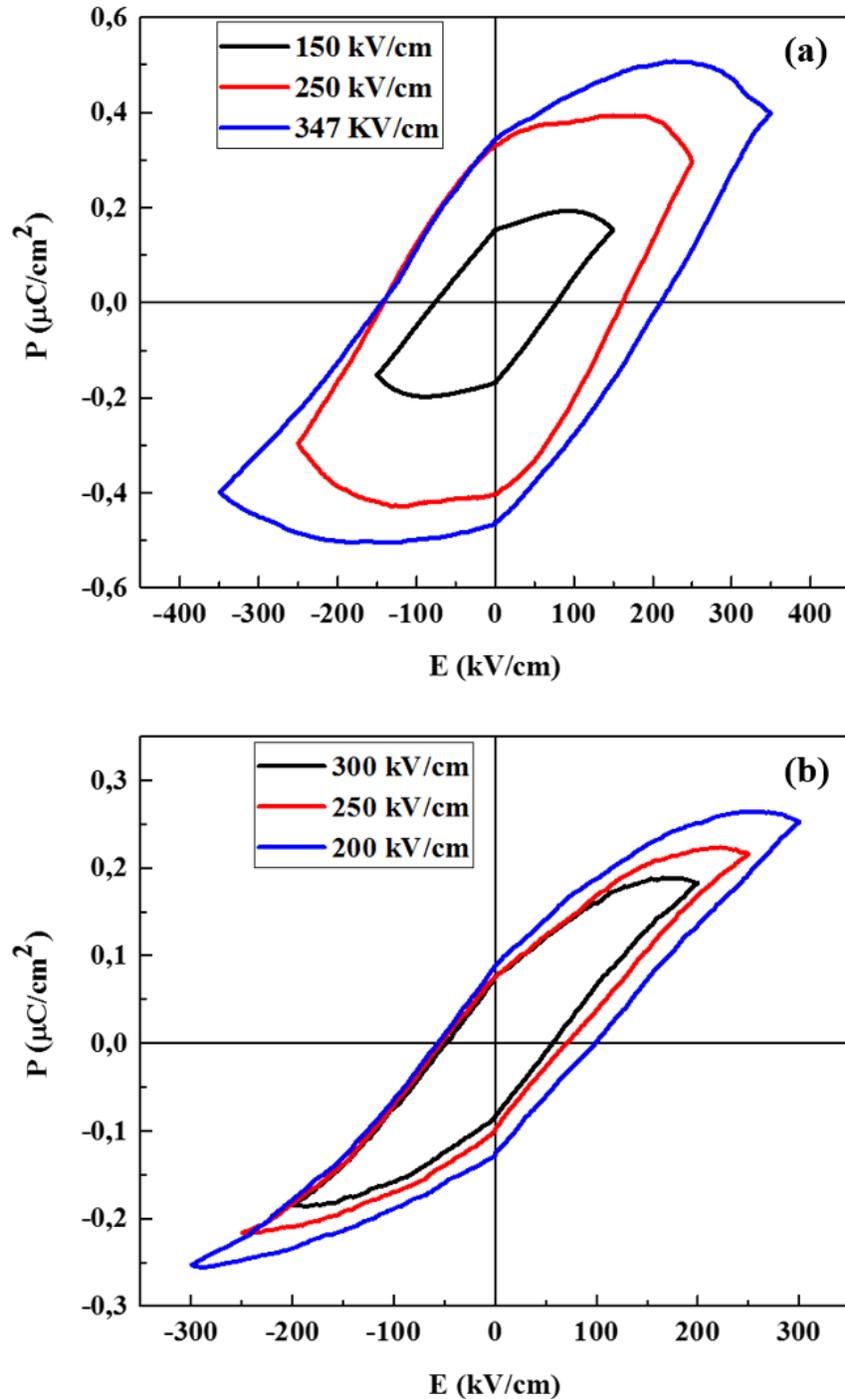


Figure 28 : Cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E représentant la variation de la polarisation macroscopique en fonction d'un champ électrique appliqué variant de manière cyclique de $-E_{\text{max}}$ à $+E_{\text{max}}$, et retour à $-E_{\text{max}}$, pour différents E_{max} . Cycles d'hystérésis mesurés (a) pour des couches minces polycristallines et (b) pour des couches épitaxiées.

Afin d'étudier l'effet de la croissance orientée et/ou épitaxiée sur les propriétés fonctionnelles des couches minces TTB-Eu, nous avons étudié et comparé les propriétés ferroélectriques des couches polycristallines à celles des couches épitaxiées déposées sur le même type de substrat (NSTO(100)). Les **Figures 28(a)** et **28(b)** montrent des courbes P-E, décrivant la variation de la polarisation en fonction d'un champ électrique cyclique respectivement pour des couches polycristallines et épitaxiées. Le comportement d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique est caractéristique d'un matériau ferroélectrique, attestant que les couches minces de TTB-Eu synthétisées par PLD, polycristallines et épitaxiées, sont ferroélectriques à température ambiante. La comparaison de ces deux figures montre que les cycles d'hystérésis P-E des couches épitaxiées présentent des différences importantes au niveau de leurs formes ainsi qu'au niveau de leurs valeurs caractéristiques (champ coercitif, polarisation à saturation, polarisation rémanente ...) par rapport à ceux des couches polycristallines. Nous pensons que ces différences sont principalement attribuables au courant de fuite¹¹ – comme discuté dans la littérature [74] – qui souvent affecte beaucoup plus les couches polycristallines que les couches épitaxiées. Ceci peut être dû principalement à l'effet de la nature de la croissance sur la morphologie et la microstructure des couches obtenues. Un comportement similaire est en effet observé lorsque l'on étudie les propriétés ferroélectriques des couches polycristallines et épitaxiées de Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) (un matériau ferroélectrique typique et beaucoup étudié). Dans ces couches, la croissance épitaxiée améliore la microstructure des couches (moins de dislocations, rugosité plus faible ...), ce qui a pour effet de diminuer la contribution du courant de fuite [74]. En outre, il est clair que l'augmentation de l'amplitude du champ électrique appliqué augmente de façon importante la contribution du courant de fuite (voir l'évolution des courbes P-E en fonction de l'amplitude du champ électriques dans les **Figures 28(a)** et **28(b)**).

Dans les cycles P-E, l'augmentation de l'amplitude du champ électrique appliqué est à l'origine de l'augmentation du champ coercitif. Ceci peut être relié au mouvement des parois des domaines ferroélectriques. En effet, les parois de domaines peuvent être bloquées par des défauts présents dans le matériau et l'application d'une excitation électrique plus importante pourraient libérer plus de ces parois [89]. En plus, nous constatons que le champ coercitif moyen est de l'ordre de

$$E_c = \frac{E_c^- + E_c^+}{2} = 180 \text{ kV/cm dans le cas des couches polycristallines et il est de l'ordre de } 90 \text{ kV/cm}$$

¹¹ Le courant de fuite est dû à la circulation des charges libres extrinsèques dans les couches ferroélectriques (diélectriques).

dans le cas des couches épitaxiées. Dans un premier temps, cette différence peut être reliée à l'existence du courant de fuite comme expliqué plus haut. Dans un second temps et comme dans le cas des couches PZT, cette différence suggère que la présence d'une quantité plus faible des joints de grains dans le cas des couches épitaxiées est bénéfique pour la commutation de la polarisation dans le sens où le mouvement des parois des domaines ferroélectriques est plus aisé car celles-ci rencontrent moins d'obstacles [74]. Par ailleurs, les champs coercitifs mesurés dans le cas des couches minces sont plus importants que ceux déterminés dans le cas des céramiques. Cette différence peut être expliquée par une différence de compacité/porosité et/ou par le fait que les couches minces sont en général soumises à des contraintes plus importantes comparé aux céramiques. Le maximum de la polarisation mesurée le long de la direction [001] varie avec l'amplitude du champ électrique appliqué, indiquant que la saturation n'est pas atteinte même pour le champ électrique maximal appliqué $E_{\max} = 300$ kV/cm. En plus, nous constatons que les cycles d'hystérésis sont inclinés. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un champ dépolarisant au niveau des interfaces couches/électrodes [90]. En effet, le contact diélectrique/conducteur est à l'origine de la formation d'une zone de charge d'espace qui est due à la diffusion des charges au niveau du contact, donnant lieu à un champ dépolarisant [90]. Les cycles P-E sont décentrés ce qui peut s'expliquer à son tour par le fait que les champs dépolarisants qui se produisent au niveau des interfaces sont différents en raison du fait que les électrodes inférieures et supérieures sont différentes aussi bien au niveau de leurs formes qu'au niveau de leurs natures chimiques. Au final, la polarisation mesurée pour un champ électrique appliqué de 300 kV/cm est de $0,26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ce qui est légèrement plus faible que celle du matériau céramique [1].

4. Étude des propriétés électromécaniques microscopiques

Après avoir démontré la ferroélectricité à l'échelle macroscopique dans les couches minces TTb-Eu/NSTO(100) (polycristallines et épitaxiées), nous nous intéressons dans cette section à leurs propriétés polaires locales en étudiant leurs propriétés électromécaniques à l'aide de la microscopie à force piézoélectrique. Cette étude consiste à évaluer l'effet des excitations électriques externes sur la polarisation en mesurant les propriétés piézoélectriques au niveau de la surface de l'échantillon à l'échelle locale [91,92]. Cette méthode permet de déterminer si les propriétés ferroélectriques mesurées macroscopiquement sont-elles conservées à l'échelle microscopique, et aussi d'étudier leurs distributions (présence uniforme ou non, homogénéité, etc.) spatiales. En utilisant cette technique, comme c'est le déplacement piézoélectrique qui est

mesuré, il est également possible d'éviter les problèmes liés au courant de fuite observé macroscopiquement, ce qui permet par conséquent d'évaluer uniquement la réponse piézoélectrique/ferroélectrique de l'échantillon.

Dans un premier temps, nous commençons par regarder les propriétés électromécaniques microscopiques obtenues dans des couches minces polycristallines. Dans un second temps, nous regarderons la réponse piézoélectrique d'une couche mince déposée épitaixialement sur un substrat NSTO(100).

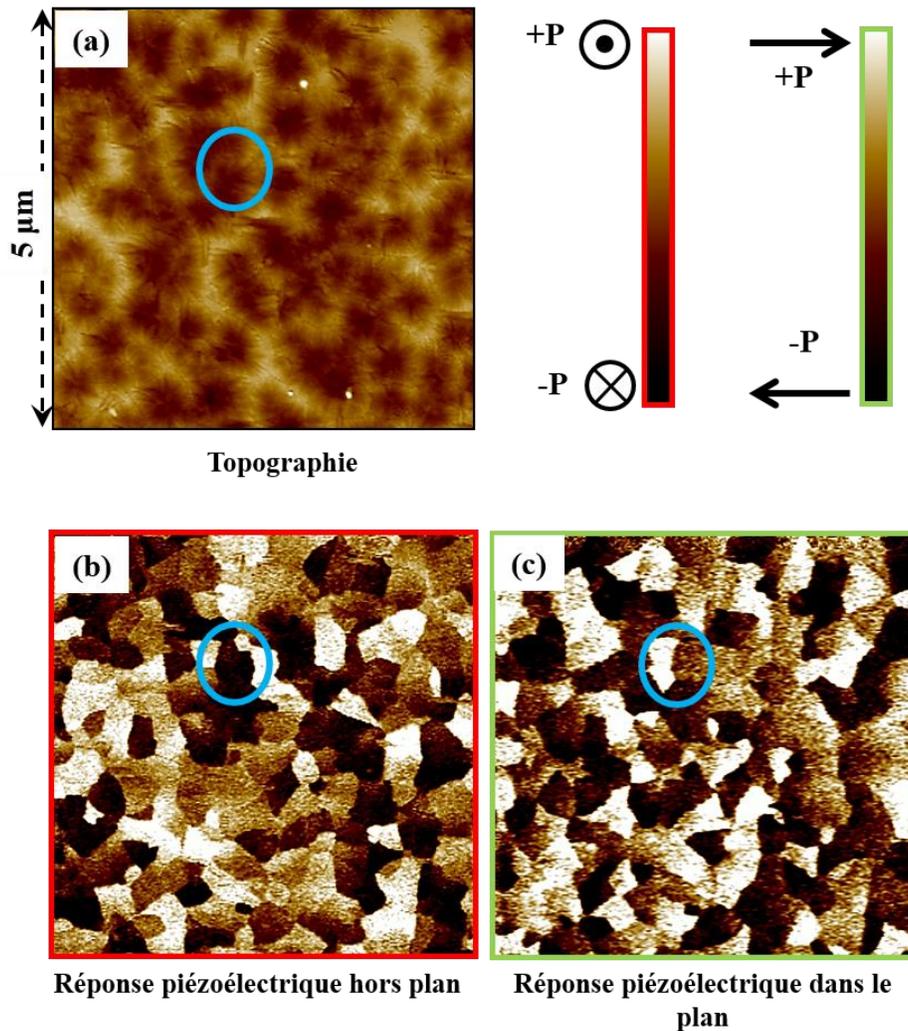


Figure 29 : Réponses piézoélectriques des couches minces polycristallines TTB-Eu déposées par PLD sur un substrat NSTO(100) : (a) Image AFM donnant la topographie de la surface, (b) réponse piézoélectrique hors plan et (c) réponse piézoélectrique dans le plan des couches étudiées. La région délimitée par les cercles bleus démontre clairement que les contrastes piézoélectriques n'ont pas de corrélation avec la topographie, confirmant que les contrastes sont uniquement dus à la présence d'une polarisation au niveau de la surface de l'échantillon.

L'image de la topographie présentée dans la **Figure 29(a)** montre que la surface des couches minces étudiées dans cette partie est caractérisée par une faible rugosité où $\text{RMS} \approx 2,18$ nm et une bonne homogénéité, indiquant la bonne qualité des couches. Ces caractéristiques sont encourageantes pour effectuer des mesures en mode contact afin d'étudier la réponse piézoélectrique et les propriétés ferroélectriques à l'échelle locale. Les **Figures 29(b)** et **29(c)** représentent les réponses piézoélectriques hors plan, respectivement dans le plan. Ces deux images montrent clairement que les couches minces étudiées sont caractérisées par la présence de grains possédant une polarisation ayant des composantes orientées perpendiculairement et parallèlement à la surface de la couche. La comparaison de l'image de la **Figure 29(a)** avec les images des **Figures 29(b)** et **29(c)** montre que les réponses piézoélectriques ne présentent pas de corrélations avec la topographie, ce qui indique que les contrastes observés dans ces images sont dus uniquement à la présence de polarisations à l'échelle microscopique. En ce qui concerne l'image de la **Figure 29(b)**, les contrastes noirs et blancs désignent des régions polaires de polarisations orientées respectivement du haut vers le bas et du bas vers le haut perpendiculairement à la surface des couches analysées. Les contrastes marron représentent des régions qui sont ou bien dépourvues de polarisations ou bien des régions contenant des polarisations parallèles au plan de la couche. En outre, les contrastes noirs et blancs observés dans la **Figure 29(c)** indiquent des régions polaires de polarisations antiparallèles et contenues dans le plan pendant que les contrastes marrons indiquent des régions qui sont dépourvues de polarisations ou des régions qui contiennent des polarisations perpendiculaires au plan. Les régions qui présentent un contraste à la fois dans les images des **Figures 29(b)** et **29(c)** possèdent une polarisation ayant une composante hors plan et une composante dans le plan.

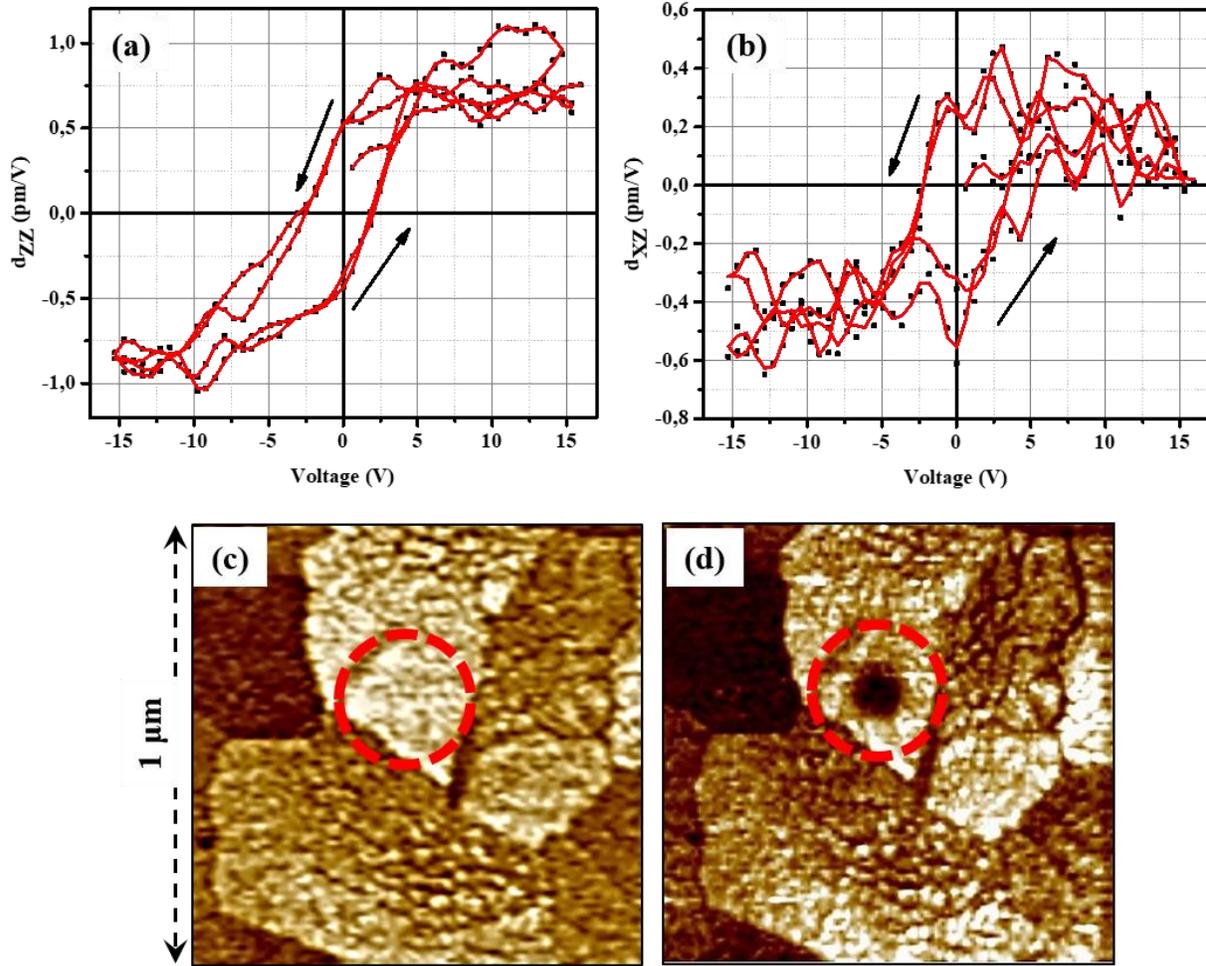


Figure 30 : Mesure des coefficients piézoélectriques (a) hors plan (d_{zz}) et (b) dans le plan (d_{xz}) montrant le comportement ferroélectrique à l'échelle microscopique des couches minces polycristallines étudiées. (c) et (d) Représentent la réponse piézoélectrique de l'échantillon respectivement avant et après l'acquisition des cycles d'hystérésis (d_{zz} vs. V et d_{xz} vs. V) démontrant la commutation de la polarisation à l'échelle locale.

Tableau 9 : Coefficients piézoélectriques à saturation, rémanents et tensions coercitives associées aux cycles d'hystérésis des coefficients piézoélectriques hors plan et dans le plan (d_{zz} et d_{xz}).

	Coefficient piézoélectrique à saturation (pm/V)	Coefficient piézoélectrique rémanente (pm/V)	Tension coercitive (Volt)
d_{zz}	0,9	0,5	2,5
d_{xz}	0,4	0,3	2,5

Dans le but de démontrer la ferroélectricité dans les couches minces étudiées, donc la commutation de la polarisation à l'échelle microscopique, nous examinons à un endroit donné les variations des coefficients piézoélectriques longitudinal (d_{zz}) et transversal (d_{xz}) en fonction d'un champ électrique cyclique appliqué. Les **Figures 30(a)** et **30(b)** montrent respectivement les cycles d'hystérésis des coefficients piézoélectriques d_{zz} et d_{xz} mesurés dans la région désignée par le cercle rouge dans la **Figures 30(c)** et **30(d)** qui représentent la réponse piézoélectrique hors plan respectivement avant et après l'acquisition des cycles d'hystérésis.

Le comportement d'hystérésis qui représente la variation des coefficients piézoélectriques d_{zz} et d_{xz} est une preuve solide de la nature ferroélectrique des couches minces polycristallines TTB-Eu/NSTO(100) à l'échelle microscopique. Ainsi, la ferroélectricité mesurée macroscopiquement est conservée à l'échelle locale. Les valeurs des coefficients piézoélectriques à saturation et rémanents ainsi que les tensions coercitives sont rassemblées dans le **tableau 9**. Les cycles d'hystérésis de la **Figure 30(a)** et **30(b)** sont parfaitement centrés en zéro, ce qui est dû principalement au fait que les mesures locales de la réponse piézoélectrique permettent d'éviter le courant de fuite qui est inévitable dans le cas des mesures macroscopiques comme nous l'avons évoqué plus haut. En outre, nous observons dans les images de la **Figure 30(c)** et **30(d)** que la région désignée par le cercle rouge est devenue noire alors qu'elle était blanche avant de mesurer les courbes d_{zz} vs. V et d_{xz} vs. V . Cette observation montre que l'application d'une tension de 15 V d'amplitude a pour effet de commuter la polarisation dans la région excitée, confirmant ainsi le comportement ferroélectrique des couches.

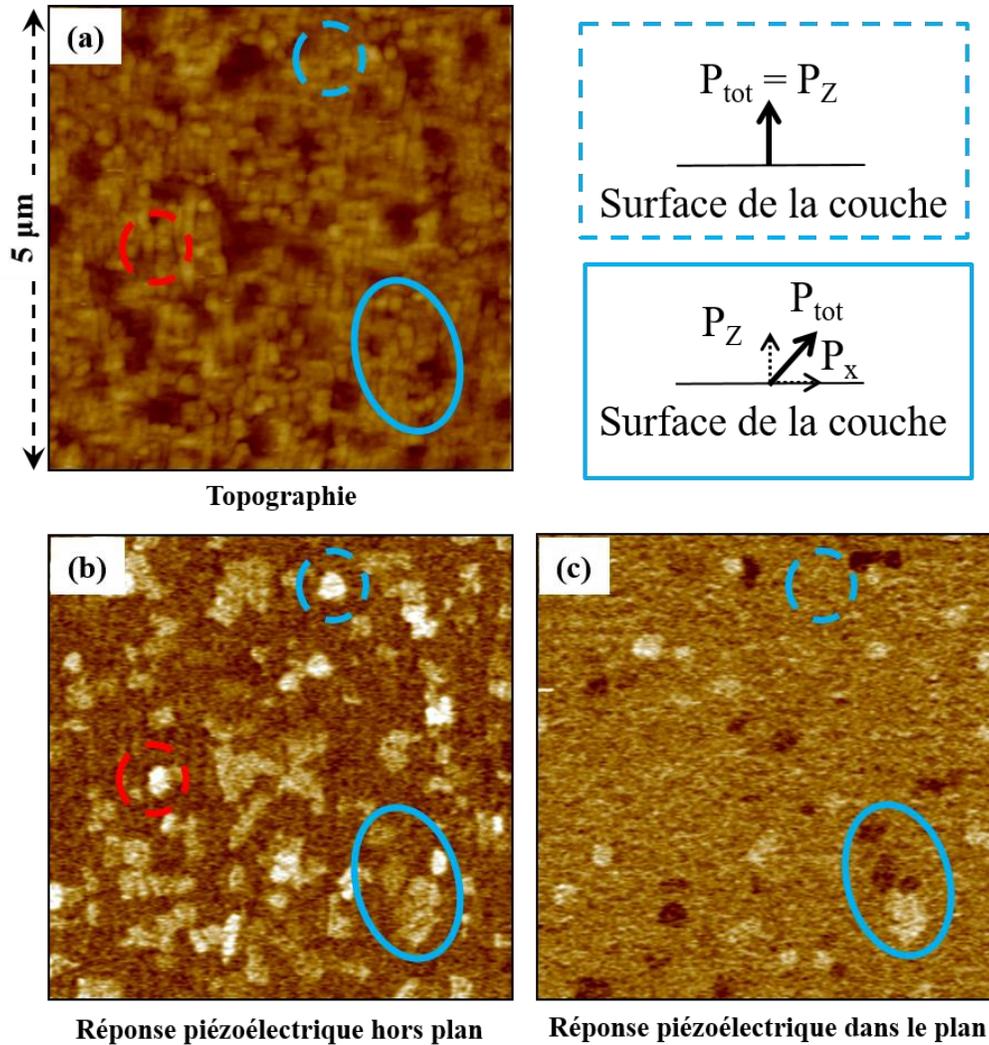


Figure 31 : Réponses piézoélectriques microscopiques des couches minces épitaxiées TTb-Eu/NSTO(100). (a) image AFM montrant la topographie des couches minces étudiées. (b) et (c) montrent respectivement les réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan des couches. La comparaison entre les différentes images (cercles de différentes couleurs) montre que la réponse piézoélectrique n'est pas corrélée avec la topographie de la surface de la couche. Le carré bleu en traitillés indique la configuration de la polarisation dans le cas des cercles bleus en traitillés, tandis que le carré bleu continu indique la configuration de la polarisation dans le cas des cercles bleus continus.

Comme dans le cas de la ferroélectricité à l'échelle macroscopique, nous présentons dans ce qui suit les propriétés électromécaniques microscopiques des couches minces épitaxiées de TTb-Eu déposées sur NSTO(100) dont l'axe cristallographique *c* est perpendiculaire à la surface du substrat. La **Figure 31** montre la topographie ainsi que les réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan des couches minces étudiées. L'image de la topographie révèle que la surface de la couche est caractérisée par une rugosité faible $RMS \approx 0,39$ nm. Cette rugosité est

considérablement plus faible que celle estimée pour les couches polycristallines, ce qui s'explique par l'effet de la croissance épitaxiée sur la qualité des couches minces synthétisées. Les réponses piézoélectriques des couches minces épitaxiées ont été également étudiées (**Figures 31(b)** et **31(c)**). La comparaison des images de la **Figures 31** (contours de différentes couleurs) montre que la topographie ne possède pas de corrélations avec les réponses piézoélectriques, indiquant que les contrastes observés sont dus uniquement à la présence de polarisations au niveau de la surface des couches.

Une comparaison attentive des images qui représentent les réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan (**Figures 31(b)** et **31(c)**) montre que toutes les régions qui possèdent un signal piézoélectrique dans le plan correspondent nécessairement à des régions qui possèdent un signal piézoélectrique hors plan (voir, e.g. les ellipses continues en bleu dans la **Figure 31**). Par contre, toutes les régions qui possèdent un signal piézoélectrique maximal hors plan ne correspondent à aucune région qui possède un signal piézoélectrique dans le plan (voir, e.g. les cercles pointillés en bleu dans la **Figure 31**). En outre, si nous considérons que les contrastes piézoélectriques sont dus uniquement à des polarisations ferroélectriques nous pouvons conclure que dans les couches minces épitaxiées la totalité de la polarisation est orientée parallèlement à l'axe c de la structure quadratique de la couche. Cependant, certaines régions présentent, en plus de la composante hors du plan, une composante dans le plan de la polarisation. Cela peut être expliqué par plusieurs facteurs : (i) Par la présence des grains ayant des orientations aléatoires (régions polycristallines dans la couche épitaxiée). (ii) Une autre raison qui peut être attribuée à cette observation est l'effet de substrat. En effet, dans la littérature, il a été démontré que la terminaison d'un substrat SrTiO_3 (SrO ou TiO_2) peut affecter la réponse piézoélectrique des structures TTB de formulation $(\text{BaSr})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) [51,87]. Il a été démontré que la terminaison SrO du substrat conduit à la croissance des grains orientés parallèlement à la direction $(001)\text{SBN}$ alors que la terminaison TiO_2 conduit à des grains d'orientation $(310)\text{SBN}$. Comme la réponse piézoélectrique est étroitement liée à l'orientation des grains, la croissance parallèlement à l'axe c renforce l'alignement des polarisations microscopiques parallèlement à l'axe c ce qui se traduit par une diminution considérable du signal piézoélectrique dans le plan par opposition aux couches polycristallines où le signal dans le plan est du même ordre de grandeur que celui hors plan.

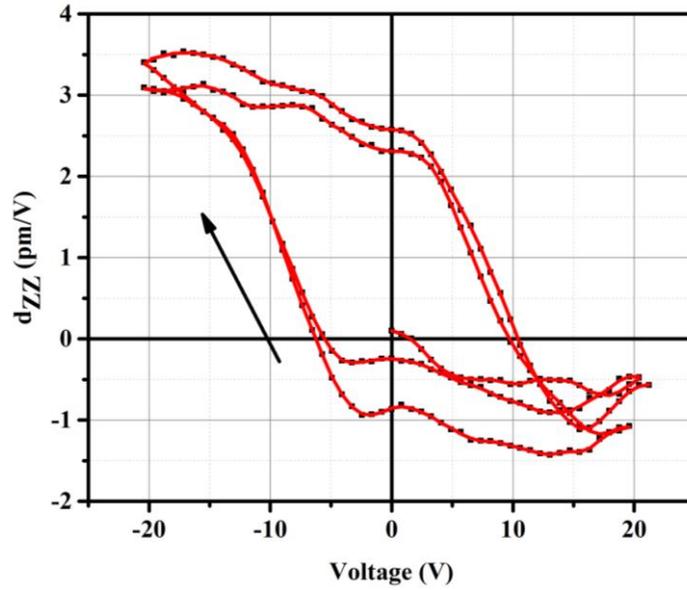


Figure 32 : Cycle d'hystérésis du coefficient piézoélectrique hors plan (d_{ZZ}) d'une couche épitaxiée typique de TTB-Eu déposée sur un substrat NSTO(100). Le comportement d'hystérésis déterminé pour d_{ZZ} atteste la présence de commutation ferroélectrique dans les couches épitaxiées.

L'étude de la variation des coefficients piézoélectriques en fonction d'une tension appliquée à certains endroits fixes a été effectuée également pour des couches minces épitaxiées. D'après la **Figure 32**, qui montre la variation du coefficient piézoélectrique hors plan d_{ZZ} , le comportement d'hystérésis observé atteste, comme précédemment, la nature ferroélectrique des couches minces étudiées. Il est important de noter que pendant ces expériences le coefficient piézoélectrique dans le plan est toujours estimé être approximativement zéro. Ceci confirme que la contribution de la polarisation ferroélectrique la plus importante est exclusivement hors plan, montrant par conséquent l'effet de la croissance épitaxiée sur les propriétés électromécaniques microscopiques. La valeur maximale du coefficient piézoélectrique est estimée à 2,5 pm/V environ, nettement plus importante que la valeur maximale du coefficient d_{ZZ} dans le cas des couches polycristallines.

5. Étude des propriétés magnétiques à température ambiante

Comme mentionné dans la partie structurale, la présence d'une faible quantité de la phase magnétique d'hexaferrite de baryum (BaFO) a été mise en évidence. Cette partie s'intéresse à l'étude du comportement magnétique des couches composites TTB-Eu/BaFO. Pour cela des mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant. Le but

de ces mesures est donc d'évaluer la variation de l'aimantation macroscopique des échantillons en fonction d'un champ magnétique cyclique appliqué.

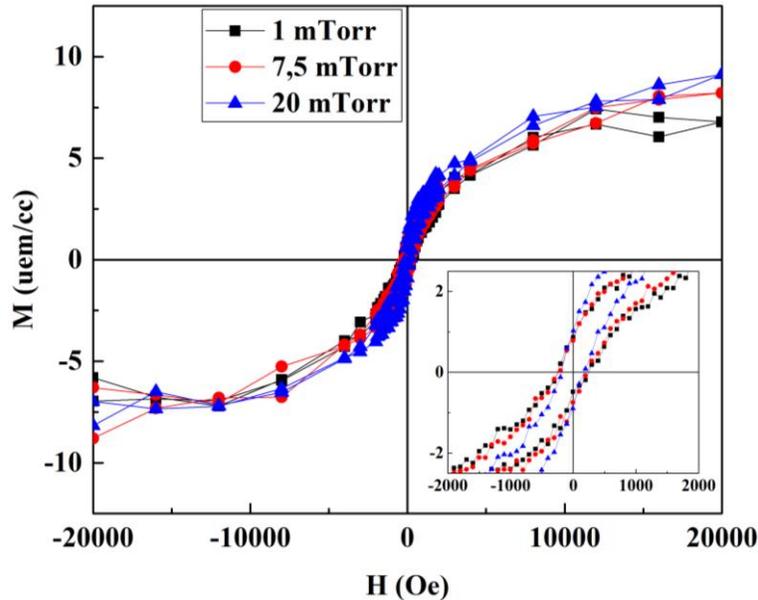


Figure 33 : Courbes M-H : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique cyclique appliqué des couches minces TTB-Eu déposées sur un substrat NSTO(100) à différentes pressions d'oxygène ($P(O_2)$) allant de 1 mTorr jusqu'à 20 mTorr). Le comportement d'hystérésis qui décrit la variation de M-H atteste la présence d'un ordre magnétique et de la commutation de l'aimantation dans les couches minces étudiées. En encart, un agrandissement aux alentours de $H = 0$ Oe permettant de mieux lire les champs coercitifs pour les cycles d'hystérésis obtenus.

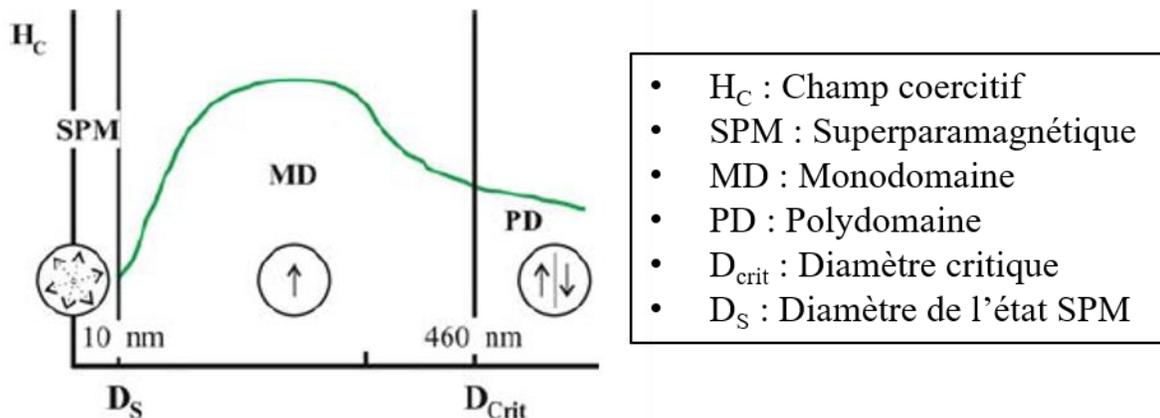


Figure 34 : Représentation schématique de la dépendance du champ coercitif H_C aux diamètres des domaines magnétiques de l'hexaferrite de baryum BaFe₁₂O₁₉ (BaFO) à température ambiante [93,94].

Les propriétés magnétiques des couches minces synthétisées ont été étudiées en fonction des conditions de dépôt, plus particulièrement, en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt. La **Figure 33** montre les cycles d'hystérésis M-H qui représentent la variation de l'aimantation macroscopique (M) des couches minces TTB-Eu/NSTO(100) en fonction d'un champ magnétique cyclique appliqué H, pour plusieurs pressions d'oxygène. En outre l'effet de la croissance épitaxiée sur le magnétisme est également évalué puisque les couches synthétisées à 7,5 mTorr sont des couches épitaxiées alors que les couches synthétisées à 1 mTorr et 10 mTorr sont polycristallines. Les courbes d'hystérésis M-H montrent que les couches minces présentent un comportement ferromagnétique à température ambiante, qui dépend très peu des conditions de dépôt. L'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente moyennes sont estimées respectivement à $M_s \approx 7,5$ uem/cc et $M_r \approx 0,8$ uem/cc. Le champ coercitif de ces couches minces est de l'ordre de $H_c \approx 250$ Oe. D'autre part, des études théoriques [93,94] (**Figure 34**) et expérimentales [95] ont montré que le champ coercitif de l'hexaferrite de baryum est étroitement lié aux dimensions des domaines magnétiques. En effet, quand le diamètre des domaines magnétiques diminue en dessous d'environ 10 nm le champ coercitif diminue drastiquement. Par conséquent les propriétés magnétiques des couches minces TTB-Eu/NSTO(100) synthétisées dans le cadre de cette partie sont en bon accord avec la formation des domaines magnétiques de taille réduite (< 10 nm) d'hexaferrite de baryum (BaFO) comme phase secondaire. Nous voyons donc qu'il est possible de synthétiser des couches minces composites de TTB-Eu/BaFO qui sont multiferroïques à température ambiante. L'étude en fonction des conditions de synthèse – particulièrement en fonction de la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt (**Figure 33**) – n'affecte pas de façon importante le magnétisme dans ces couches minces. Une comparaison entre les propriétés magnétiques des couches minces polycristallines et épitaxiées montre que la nature de la croissance (polycristallines ou épitaxiées) ne joue pas un grand rôle au niveau du magnétisme dans ces couches minces composites multiferroïques. Ceci peut être relié au fait que la présence de l'hexaferrite de baryum dans les couches TTB-Eu (épitaxiées et polycristallines) est le résultat du transfert stœchiométrique offert par la PLD et non pas la formation du BaFO dans les couches minces.

II. Étude des couches minces de TTB-Eu sur un substrat Pt/Si (100)

Après avoir obtenu des couches minces épitaxiées TTB-Eu/NSTO(100) et étudié leurs propriétés multiferroïques, nous nous intéressons dans cette section à l'élaboration de couches minces TTB-

Eu déposées sur des substrats à base de silicium recouverts d'une couche conductrice de platine. Le choix de ce type de substrat est justifié par deux principaux facteurs : (i) Par l'importance fondamentale du silicium dans la technologie microélectronique et les dispositifs intégrés [96,97]. (ii) Un avantage supplémentaire de ces substrats est que la couche de platine peut être utilisée comme électrode inférieure pour les mesures ferroélectriques et piézoélectriques. En effet, une configuration symétrique Pt/TTB-Eu/Pt/Si peut être obtenue après le dépôt des électrodes supérieures de platine sur les couches minces étudiées. Cette configuration symétrique est très souhaitable pour les caractérisations macroscopiques de la ferroélectricité [98]. Ainsi, nous avons déposé des couches conductrices de platine d'une épaisseur de l'ordre de 150 nm sur des substrats de silicium orientées (100) (Si(100)) par pulvérisation cathodique. En plus du platine (Pt), une fine couche d'accrochage de titane (Ti) de 20 nm d'épaisseur a été déposée entre le substrat de silicium et la couche de platine. Par conséquent, pendant ces expériences nous avons utilisé des substrats Pt/Ti/Si(100) pour le dépôt des couches minces TTB-Eu. Pour simplifier les écritures, ces substrats vont être dénotés Pt/Si(100) dans ce qui suit.

1. Étude structurale et morphologique des couches minces TTB-Eu orientées parallèlement à l'axe c

De façon similaire à la partie précédente, l'étude des couches minces TTB-Eu déposées sur un substrat de silicium platinisé (Pt/Si(100)) commence par l'étude de leur structure. Comme montré lors de l'optimisation des conditions de dépôt sur le substrat NSTO(100), la pression d'oxygène dans la chambre de la PLD est un facteur déterminant pour le contrôle de la cinétique des particules ablatées. Nous avons donc déposé des couches TTB-Eu sur Pt/Si(100) à différentes pressions d'oxygène. La **Figure 35** montre les diffractogrammes de rayons X de couches minces TTB-Eu d'épaisseurs de l'ordre de 250 nm déposées à pressions d'oxygène de 1 mTorr, 7,5 mTorr et 20 mTorr.

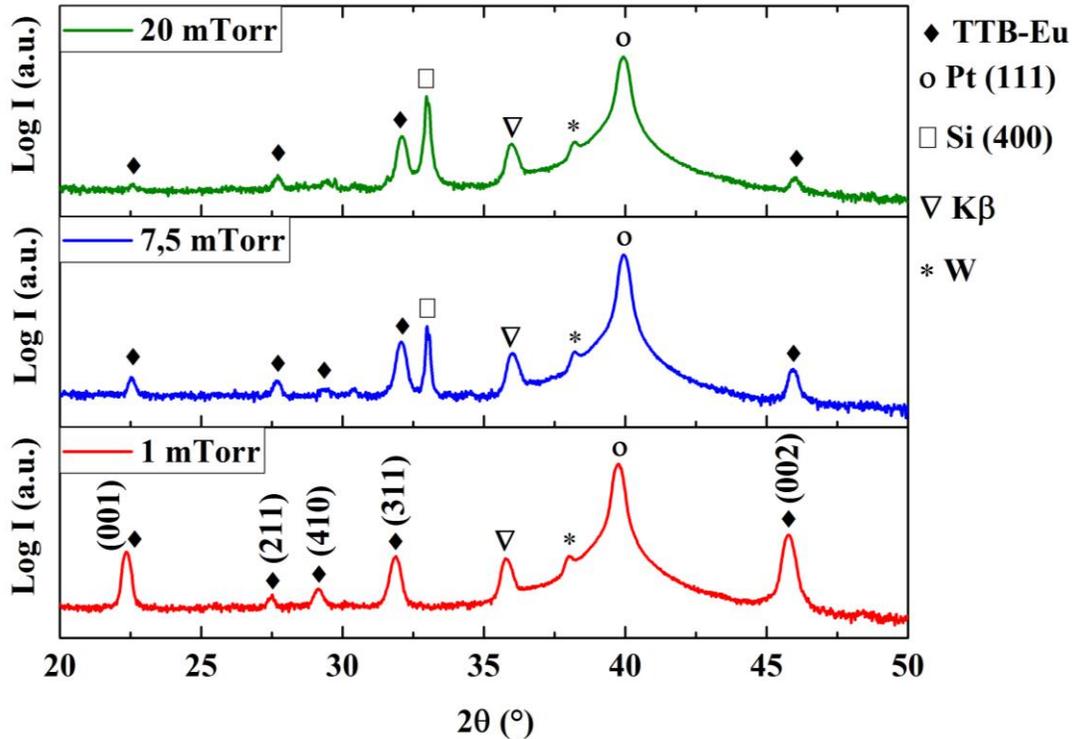


Figure 35 : Diffractogrammes de rayons X des couches minces TTB-Eu déposées sur un substrat Pt/Si(100) à différentes pressions d'oxygène (1 mTorr, 7,5 mTorr et 20 mTorr). [On note que pour 1 mTorr le pic du Si (400) n'est pas présent, probablement à cause d'un alignement de l'échantillon imparfait lors de la prise de mesure, ce qui est sans conséquence, puisque la couche est polycristalline].

En se basant sur la **Figure 35**, nous constatons que la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt affecte considérablement la cristallisation des couches minces. En effet, quand la pression d'oxygène diminue, la cristallisation des couches minces s'améliore. En outre, l'intensité des pics de diffraction (001) et (002) – situés respectivement à $2\theta \approx 22,397^\circ$ et $2\theta \approx 45,818^\circ$ – augmente par rapport aux intensités des autres pics. Ceci signale le déclenchement d'une croissance orientée selon l'axe c quand la pression d'oxygène diminue, ce qui est dû principalement à l'effet de ce paramètre de dépôt sur la cinétique des particules ablatées et leur énergie et mobilité de surface lorsqu'elles atteignent le substrat. Cet effet est expliqué plus en détail dans la partie C de ce chapitre. Les paramètres de maille des couches minces ont été déterminés être $a \approx b \approx 12,48 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,94 \text{ \AA}$, qui sont approximativement indépendants de la pression d'oxygène. Les paramètres de mailles sont déterminés ici en utilisant tous les pics de diffraction à disposition après avoir effectué une calibration du spectre de diffraction par rapport aux pics 400 du Si et 111 du Pt dont les positions exactes sont connues dans les fiches de références. Ces paramètres de

maille sont ensuite déterminés pour plusieurs échantillons (couches minces), puis les valeurs moyennes sont calculées. Ceci montre que la pression d'oxygène n'affecte pas beaucoup la structure quadratique des couches minces. Les paramètres de maille des couches minces sont plus élevés que ceux estimés pour les matériaux céramiques ; $a \approx b \approx 12,4547 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,9258 \text{ \AA}$ (JCPDS 00-059-0425). Ceci donne une variation relative du volume de la maille élémentaire de l'ordre de $\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{film} - V_{ceramic}}{V_{ceramic}} \approx 1,02 \%$.

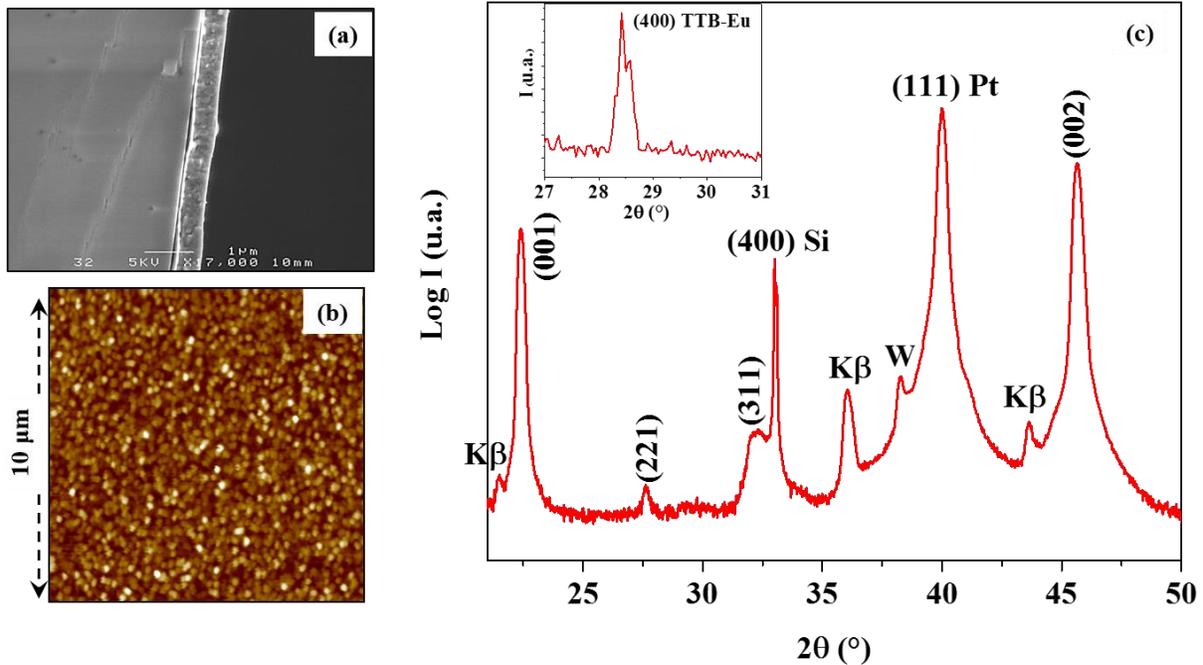


Figure 36 : (a) Section transversale, (b) topographie et (c) diffractogramme de rayons X des couches minces TTB-Eu sur Pt/Si(100) déposées dans les conditions optimales (température de substrat = 750 °C et pression d'oxygène = 1 mTorr). L'encart de la figure (c) montre le pic (400) de la contribution orientée de la phase TTB-Eu – obtenu à l'aide de la diffraction dans le plan –, qui est utilisé pour estimer les paramètres de maille dans le plan de cette contribution.

Afin d'assurer à la fois de bonnes propriétés ferroélectriques et la formation d'une quantité suffisante et détectable d'hexaferrite BaFO, nous avons déposé et étudié des couches minces TTB-Eu/Pt/Si d'épaisseur de l'ordre de 460 nm. L'épaisseur de ces couches est déterminée en utilisant des images de sections transversales obtenues à l'aide du MEB comme le montre la **Figure 36(a)**. En plus des couches TTB-Eu, nous distinguons dans cette figure le substrat Si(100) ainsi que la couche intermédiaire de platine. D'un autre côté, la microstructure de ces couches est étudiée à l'aide d'un AFM et la morphologie de surface est montrée dans la **Figure 36(b)**. Nous remarquons sur cette figure que la surface des couches TTB-Eu/Pt/Si est formée par une structure

de grains de diamètre moyen ≈ 160 nm avec une rugosité relativement faible RMS $\approx 5,9$ nm. Il est important de noter ici que les images MEB et AFM ont été obtenues dans plusieurs régions des couches TTB-Eu ce qui confirme la bonne homogénéité de l'épaisseur et la morphologie de surface de celles-ci, attestant par conséquent une microstructure uniforme de ces couches.

La structure et la cristallisation des couches TTB-Eu ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X comme le montre la **Figure 36(c)**. Les pics qui se situent à $33,03^\circ$ et 40° dans cette figure représentent respectivement la famille de plan (111) du platine et la famille de plan (400) du silicium, donc des pics provenant du substrat. Les pics observés respectivement à $36,07^\circ$ et $38,27^\circ$, correspondent respectivement aux réflexions satellites du pic Pt(111) causées par la ligne d'émission $K\beta$ du cuivre et par la ligne d'émission $L\alpha$ due à la contamination au tungstène de la cathode du cuivre du tube à rayons X du diffractomètre. Ces pics satellites apparaissent en raison de la haute intensité du pic (111) du platine. En ce qui concerne les couches déposées, les pics situés respectivement à $22,39^\circ$ et $45,65^\circ$ représentent les plans (001) et (002) de la structure TTB-Eu qui constitue la phase principale. En raison de leurs intensités importantes, ces pics sont eux aussi accompagnés par leurs réflexions satellites $K\beta$. À $27,61^\circ$ et $32,29^\circ$, nous observons aussi les pics (221) et (311) de la phase TTB-Eu avec des intensités plus faibles, ceux-ci étant par ailleurs les pics les plus intenses de la structure TTB-Eu sous sa forme polycristalline selon la fiche de référence (JCPDS 00-059-0425). La différence d'intensité entre les différents pics qui représentent les couches minces TTB-Eu atteste la nature hautement orientée de ces couches minces avec leur axe cristallographique c orienté normal à la surface du substrat, et montre la présence d'une fraction polycristalline en faible quantité. Les paramètres de maille hors plan et dans le plan¹² de la contribution c -orientée ont été déterminés respectivement être $c \approx 3,95$ Å et $a \approx b \approx 12,51$ Å. Ces paramètres de maille sont plus grands que ceux des matériaux céramiques utilisés comme cibles d'ablation dans ce travail. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (001) sont de même ordre de grandeur que celle du pic (111) Pt du substrat $\Delta(2\theta) \approx 0,28^\circ$. Cette faible largeur à mi-hauteur atteste la bonne qualité cristalline et la bonne cristallisation de ces couches minces et donne des cristallites de taille moyenne de l'ordre de 30 nm déterminée à l'aide de la formule de Scherrer (**cf. Chapitre II**). Par comparaison avec la taille des grains déterminée en utilisant les images AFM au début de ce paragraphe, nous constatons que chaque grain est constitué par plusieurs cristallites (en moyenne un grain est formé par $5 \times 3 = 15$

¹² Déterminés en utilisant le pic (400)

cristallites). Quoiqu'elle donne souvent une bonne approximation, la formule de Scherrer ne tient pas compte des contraintes appliquées dans le matériau, qui contribuent aussi à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Ainsi, cette formule peut être vue comme une estimation de la limite inférieure de la taille des cristallites. La formule de Williamson-Hall (W-H), qui tient compte des contraintes des couches et détermine à la fois les contraintes et la taille de cristallites a également été utilisée [99]. Néanmoins, l'utilisation de cette approche dans le cas des couches hautement orientées où uniquement les deux principaux pics de diffraction (001) et (002) sont disponibles nous a donné des résultats physiquement non acceptables (taille de cristallites négative et signes erronés des contraintes). Afin de déterminer la taille des cristallites de façon plus précise, des mesures à l'aide de la microscopie électronique en transmission seraient nécessaires. Ces mesures n'ont pas été faites dans ces couches en raison des contraintes de temps et de disponibilité d'équipements de microscopie électronique et peuvent être considérées comme des études à compléter.

2. Étude des propriétés fonctionnelles des couches TTB-Eu/Pt/Si(100)

a. Propriétés électromécaniques microscopiques

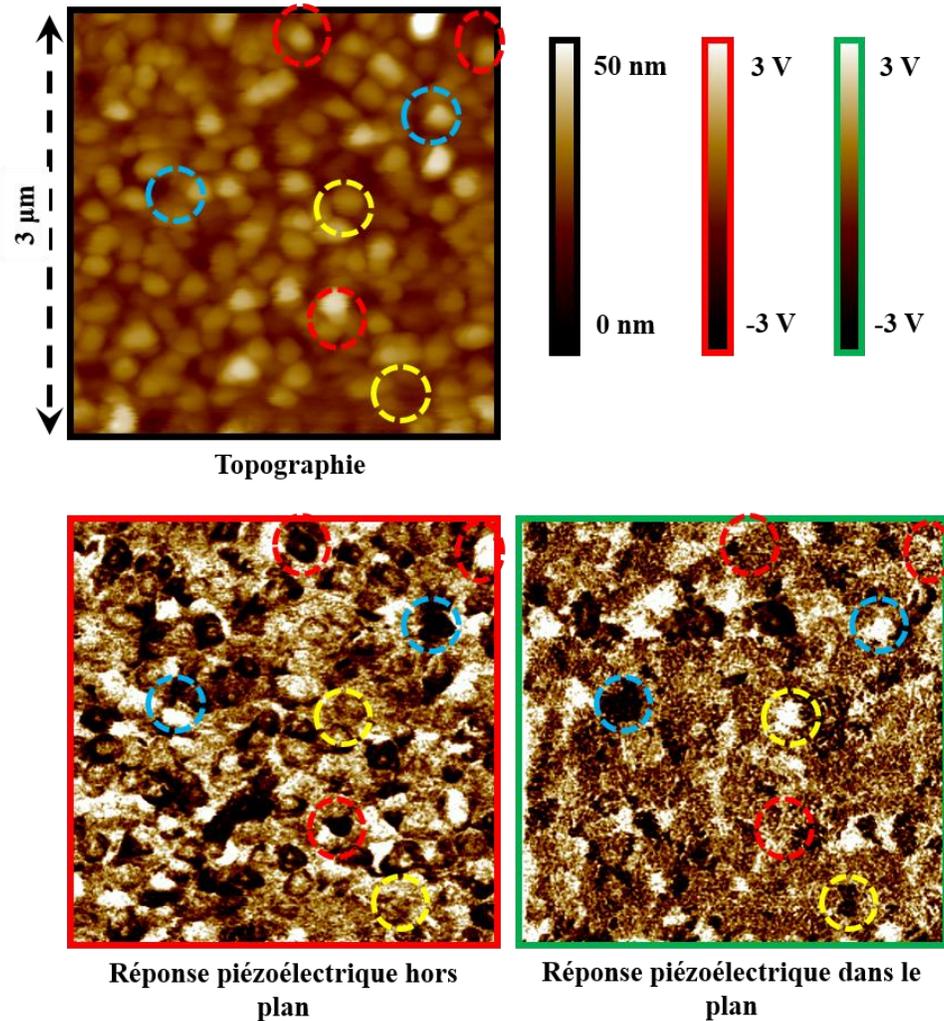


Figure 37 : Propriétés électromécaniques microscopiques des couches minces TTB-Eu/Pt/Si(100) d'épaisseur 460 nm. Ces trois images représentent respectivement la topographie de la surface de la couche ainsi que leurs réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan.

L'étude des propriétés électromécaniques à l'échelle locale a été réalisée en utilisant la technique de la microscopie à force piézoélectrique. Les images obtenues (**Figure 37**) représentent la topographie ainsi que les réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan. Comme nous l'avons déjà discuté, la topographie des couches est formée par une structure de grains et une rugosité faible ce qui facilite la réalisation de mesures PFM, une technique opérant en mode contact. Les contrastes observés dans les images PFM représentent la polarisation locale détectée suite à l'excitation de la couche à l'aide d'une tension AC de 1V d'amplitude et de fréquence 20

kHz par l'intermédiaire de la pointe AFM/PFM. La comparaison de l'image de la réponse piézoélectrique hors plan et dans le plan montre l'existence de trois principaux types de corrélations possibles entre ces deux images : (1) Régions qui possèdent uniquement un signal hors plan (cf. cercles rouges dans la **Figure 37**), indiquant la présence des domaines polaires orientés parfaitement hors plan. (2) Régions qui possèdent à la fois un signal hors plan et un signal dans le plan (cf. cercles bleus dans la **Figure 37**), montrant que la polarisation possède une composante dans le plan et une composante hors plan. (3) Régions qui possèdent uniquement un signal dans le plan ce qui indique la présence de polarisation dans le plan (cf. cercles jaunes dans la **Figure 37**). Nous constatons également que le signal piézoélectrique hors plan est nettement plus important que celui dans le plan, ce que nous attribuons à la nature orientée des couches TTB-Eu selon l'axe c. Le signal piézoélectrique dans le plan est attribué à la contribution de la faible fraction polycristalline observée à l'aide des rayons X.

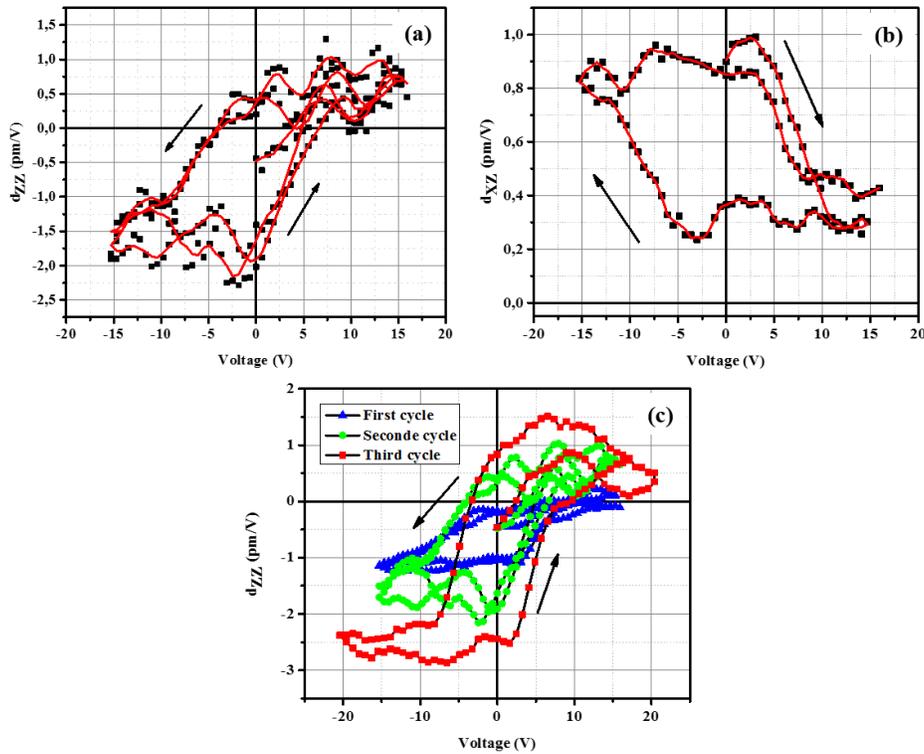


Figure 38 : Cycles d'hystérésis représentant la variation des coefficients piézoélectriques des couches minces de TTB-Eu/Pt/Si(100). (a) et (b) correspondent respectivement aux coefficients piézoélectriques hors plan (d_{ZZ}) et dans le plan (d_{XZ}). (c) Cycles d'hystérésis d_{ZZ} -V mesurés successivement dans la même place montrant l'augmentation de la valeur à saturation ainsi que la diminution du décalage des courbes d'hystérésis vers des valeurs négatives (imprint).

Le comportement d'hystérésis qui décrit la variation des coefficients piézoélectriques d_{ZZ} et d_{XZ} met en évidence la commutation de la polarisation et donc la nature ferroélectrique des couches minces TTB-Eu/Pt/Si(100), **Figures 38(a)** et **38(b)**. Nous observons dans ces figures un décalage des courbes d'hystérésis (imprint) qui peut être expliqué principalement par l'asymétrie intrinsèque causée par l'électrode inférieure continue de platine et l'électrode supérieure (pointe AFM/PFM) possédant des natures chimiques et des géométries différentes. Dans ces images nous constatons que des mesures successives (avec ou sans augmentation de la tension excitatrice) des courbes d'hystérésis à la même place permettent d'augmenter les valeurs caractéristiques de la courbe (**Figure 38(c)**), c'est-à-dire la valeur à saturation et la valeur rémanente ou à excitation nulle. En effet, il est possible que des moments dipolaires locaux soient initialement " bloqués " et que des mesures successives permettent de libérer plus de dipôles et donc avoir une réponse ferroélectrique/piézoélectrique plus importante.

b. Étude de la ferroélectricité à l'échelle macroscopique

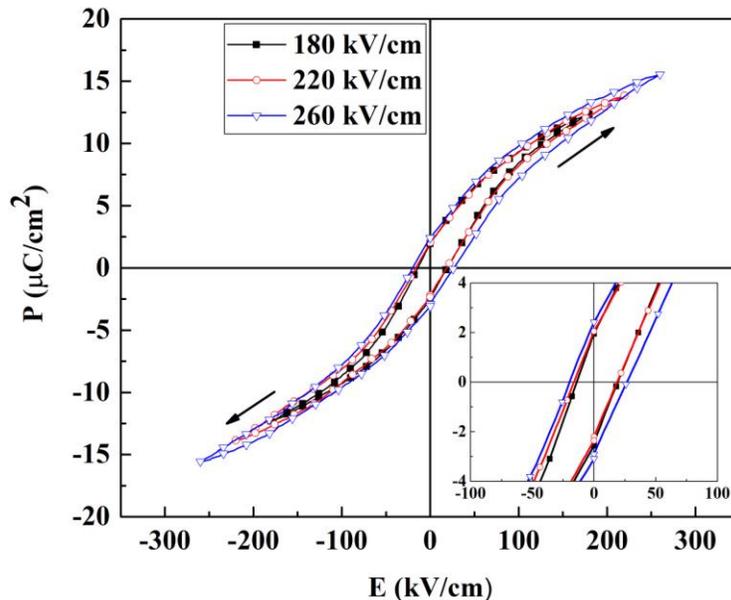


Figure 39 : Cycles d'hystérésis P-E démontrant la ferroélectricité à température ambiante dans les couches minces TTB-Eu/Pt/Si(100) d'épaisseur 460 nm. Ces mesures ont été réalisées à une fréquence de 2 kHz pour différentes amplitudes du champ électrique.

La bonne qualité de la microstructure des couches synthétisées (rugosité faible et surface homogène) est encourageante pour effectuer des mesures ferroélectriques macroscopiques qui nécessitent le dépôt d'électrodes supérieures sous forme de plots circulaires. Des électrodes de platine de diamètre $\approx 300 \mu\text{m}$ et d'épaisseur $\approx 70 \text{ nm}$ ont donc été déposées par pulvérisation

cathodique permettant d'avoir des échantillons en configuration condensateur plan symétrique Pt/TTB-Eu/Pt/Si(100), voir partie (A) I.3.

La **Figure 39** montre des cycles d'hystérésis P-E qui représentent la variation de la polarisation macroscopique des couches minces en fonction d'un champ électrique cyclique appliqué. Ces mesures attestent la présence d'une polarisation macroscopique qui caractérise les couches minces étudiées. En outre, le comportement d'hystérésis montre que la polarisation électrique peut être commutée à l'aide du champ électrique appliqué. Ces mesures mettent en évidence la nature ferroélectrique des couches minces TTB-Eu/Pt/Si(100) à l'échelle macroscopique. La polarisation rémanente, pour le cycle d'hystérésis mesuré à champ électrique d'amplitude maximale ≈ 260 kV/cm (ce qui est équivalent à une tension de 15 V), est estimée à aux alentours $P_r \approx 2,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. L'augmentation de la polarisation maximale avec le champ appliqué révèle que les cycles d'hystérésis ne sont pas encore saturés pour un champ électrique d'une amplitude de 260 kV/cm. Il est important de noter que 15 V est la tension maximale qui peut être appliquée sur ces couches minces sans détruire les électrodes supérieures. En effet, l'application d'une tension plus élevée qu'un seuil donné (tension de claquage) peut-être à l'origine de l'apparition d'un courant électrique qui traverse la couche ferroélectrique (diélectrique), ce qui finit par détruire l'électrode supérieure. Les champs coercitifs, positifs et négatifs, ont été déterminés respectivement être $E_c^- = -20 (\pm 1)$ kV/cm et $E_c^+ = 26 (\pm 1)$ kV/cm, démontrant une asymétrie des cycles d'hystérésis P-E. Ceci est dû principalement à la formation des zones de charges d'espace au niveau des interfaces entes les électrodes et les couches diélectriques mesures (contact métal-diélectrique) [74,90]. La différence de forme des électrodes inférieures et supérieures induit des zones de charges d'espaces différentes ce qui induit l'asymétrie des courbes P-E.

Par comparaison avec le matériau céramique [1] et les couches minces déposées sur le NSTO(100) [100], nous constatons que les propriétés ferroélectriques mesurées sont bien meilleures. En effet, la polarisation maximale estimée à aux alentours $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les céramiques et les couches minces déposées sur NSTO dépasse $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les couches minces TTB-Eu/Pt/Si. Cette amélioration est due principalement à l'utilisation des électrodes inférieures en platine à la place des électrodes semi-conductrices dans le cas des substrats NSTO, ainsi qu'a des courant de fuite plus faible [74]. La configuration du condensateur plan symétrique

électrode/couche/électrode est aussi un facteur important derrière l'amélioration des propriétés ferroélectriques mesurées.

c. Fatigue ferroélectrique des couches minces Pt/TTB-Eu/Pt/Si(100)

Il est bien connu qu'un grand nombre de changements successifs de l'orientation du champ électrique appliqué dans les matériaux piézoélectriques ou dans les matériaux ferroélectriques est à l'origine de la diminution de la déformation piézoélectrique ou de la polarisation spontanée du matériau [101,102]. La dégradation du comportement piézoélectrique et ferroélectrique est en général qualifiée par le terme "fatigue". En particulier, la fatigue ferroélectrique peut être le résultat de dégradations purement mécaniques qui sont générées par la répétition des déformations piézoélectriques ou encore d'autres phénomènes qui sont reliés au matériau comme la diffusion des défauts (lacunes d'oxygène dans les oxydes par exemple) et leur accumulation à proximité des électrodes, ce qui a pour effet d'y créer des régions inactives.

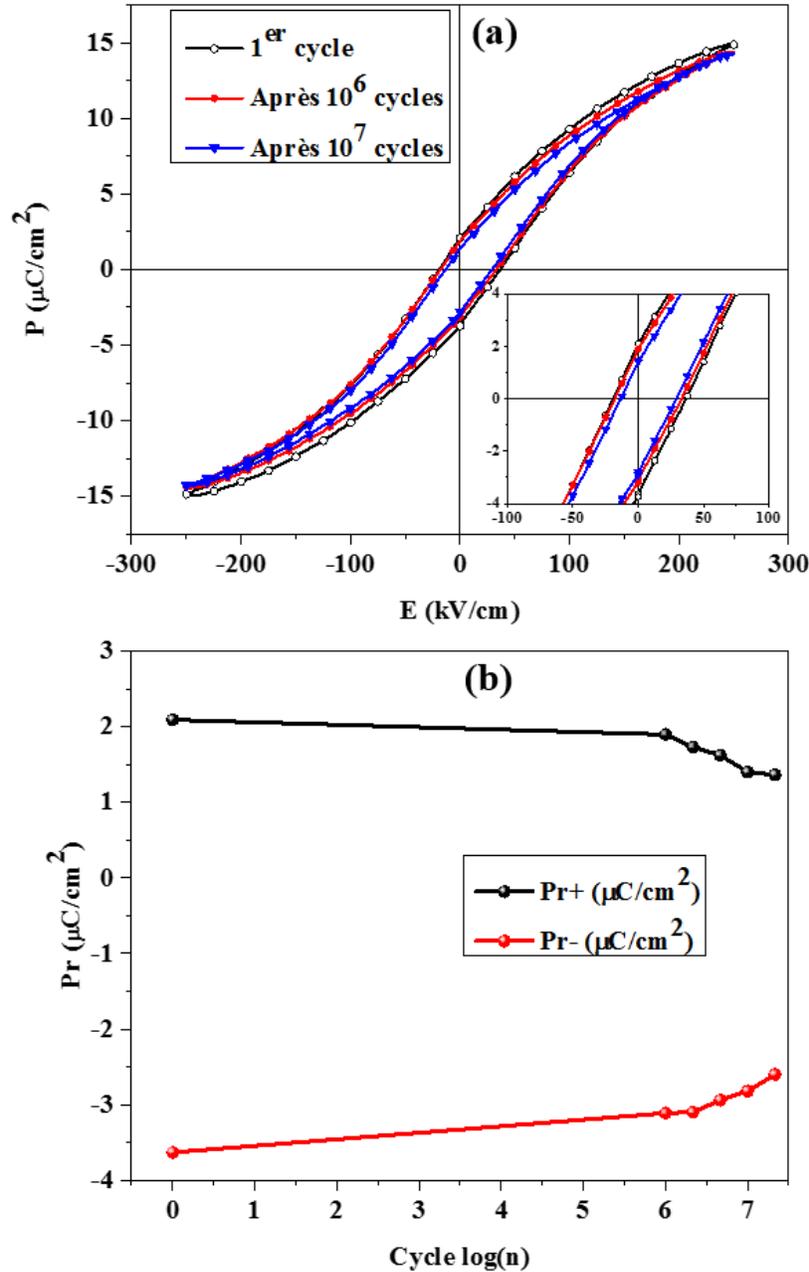


Figure 40 : Étude de la fatigue ferroélectrique : (a) Cycles d'hystérésis mesurés à différents instants après un certain nombre de commutations successives de la polarisation avec le champ électrique appliqué démontrant la faible dégradation de la ferroélectricité dans les couches minces TTB-Eu synthétisées par PLD. (b) Variation de la polarisation rémanente en fonction du nombre de cycles de commutation.

Les bonnes propriétés ferroélectriques dans les couches minces TTB-Eu déposées sur des substrats Pt/Si(100) sont suffisamment intéressantes pour étudier la fatigue ferroélectrique dans ces couches. Cette étude consiste à évaluer l'effet d'un grand nombre de commutations de la

polarisation sur les valeurs caractéristiques de la ferroélectricité (la polarisation rémanente, la polarisation à saturation ainsi que le champ coercitif) en appliquant des impulsions de tension d'une amplitude de 6 V à fréquence 1 MHz et d'enregistrer des cycles d'hystérésis P-E après différents nombres de commutations. Les **Figures 40(a)** et **40(b)** montrent respectivement des cycles d'hystérésis ferroélectriques pris à différents moments durant l'expérience de caractérisation de la fatigue ainsi que la dégradation de la polarisation rémanente en fonction du nombre de commutations durant cette dernière. L'asymétrie des courbes d'hystérésis donne des valeurs des polarisations rémanentes positives et négatives différentes. Pour cela nous évaluons la moyenne de cette polarisation comme $P_r = \frac{P_r^+ - P_r^-}{2}$. La polarisation rémanente moyenne diminue très peu pendant les premiers 10^6 cycles : de $2,86 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ jusqu'à $2,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, puis se dégrade plus rapidement après cela, jusqu'à $1,98 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, i.e. diminue d'environ 30 % de sa valeur initiale après plus de 10^7 cycles. Par comparaison avec des matériaux ferroélectriques comme le PZT [103,104] et multiferroïques comme le BiFeO₃ [105], nous constatons que les couches TTB-Eu sont caractérisées par une relativement faible fatigue et une bonne stabilité de leurs propriétés ferroélectriques.

d. Étude du magnétisme dans les couches minces TTB-Eu/Pt/Si(100)

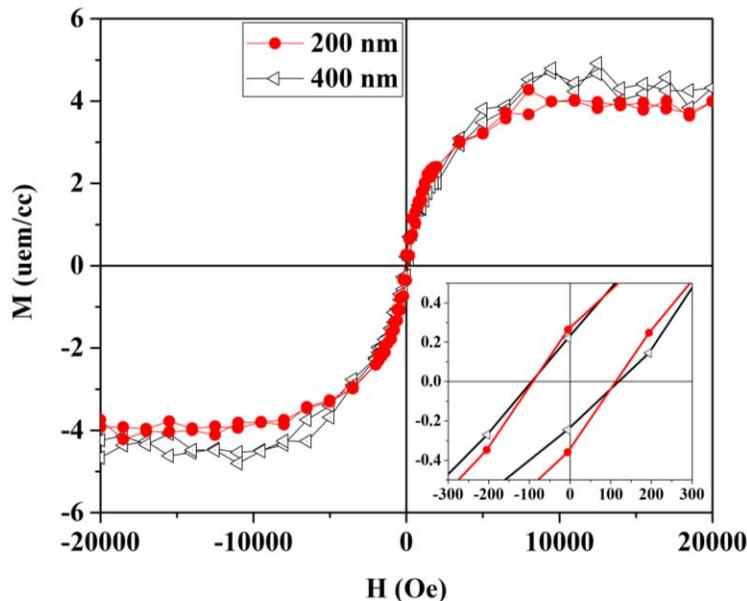


Figure 41 : Cycles d'hystérésis magnétiques (M-H) des couches minces composites pour deux épaisseurs 460 nm et 800 nm. L'encart représente un zoom au voisinage de l'origine permettant une meilleure lecture du champ coercitif magnétique ainsi que l'aimantation rémanente.

Cette section a pour but de montrer la nature multiferroïque des couches minces TTB-Eu déposées sur un substrat Pt/Si(100). Pour cela, les propriétés magnétiques de ces couches ont été étudiées en évaluant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique cyclique appliqué. Les cycles d'hystérésis magnétiques (M-H) de la **Figure 41** montrent que les couches minces d'épaisseurs 460 nm et 800 nm présentent bien des propriétés magnétiques mesurables à température ambiante. L'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente de ces couches ont été estimées être approximativement 4 uem/cc et 0,2 uem/cc respectivement. Cette réponse magnétique est aussi caractérisée par un champ coercitif magnétique faible $H_C \approx 100$ Oe.

Comme nous l'avons discuté de façon détaillée au début de ce chapitre, les propriétés magnétiques de l'hexaferrite de baryum BaFO peuvent être affectées considérablement par des effets de taille. En particulier, le champ coercitif des nanoparticules BaFO diminue considérablement quand leurs dimensions diminuent [106–110]. Par conséquent, le comportement magnétique observé dans les couches minces synthétisées dans cette partie indique la formation des particules d'hexaferrite de baryum ayant un champ magnétique coercitif consistant avec des nanoparticules de BaFO diamètre ≤ 10 nm [107] noyées dans une matrice ferroélectrique formée par la phase TTB-Eu. En résumé, cette étude montre que les couches minces TTB-Eu/Pt/Si(100) sont effectivement des composites multiferroïques à température ambiante.

Il est à noter qu'aucune réponse magnétique n'a pas été observée dans les couches minces TTB-Ln synthétisées par pulvérisation cathodique sur le même type de substrats [111,112]. Ceci montre l'importance cruciale de la PLD dans la synthèse de ces systèmes multiferroïques complexes sous forme de couches minces composites. Il est souvent mentionné qu'en raison de la nature hors équilibre du processus d'ablation lui-même, cette technique permet de réaliser un transfert stœchiométrique des cibles céramiques de nature très complexe aux couches minces déposées, ici de la cible céramique composite TTB-Eu/BaFO vers des couches minces composites TTB-Nd/BaFO de haute qualité.

Partie B : Couches minces composites multiferroïques TTB-Ln/BaFO pour Ln = Eu, Nd et Sm et leurs propriétés en fonction de la nature de l'ion lanthanide

Après avoir mis en évidence la nature composite multiferroïques des couches minces TTB-Eu/BaFO, et sachant que la nature de l'ion lanthanide qui occupe le site carré du réseau TTB joue

un rôle fondamental au niveau de la formation de la phase BaFO ainsi que des propriétés fonctionnelles des céramiques composites de TTB-Ln/BaFO [64], cette partie est consacrée à l'évaluation de l'effet de la nature de l'ion lanthanide ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} et Nd^{3+}) sur les propriétés structurales et fonctionnelles des couches minces composites multiferroïques TTB-Ln/BaFO. Pour réaliser cet objectif, des couches minces TTB-Ln ont été déposées par PLD dans les mêmes conditions et sur les mêmes substrats. Les conditions de dépôt adoptées dans cette étude sont les conditions optimales pour la croissance des couches minces orientées TTB-Ln ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} et Nd^{3+}). De plus, ces couches minces ont été déposées sur des substrats de silicium orientés (100) et recouverts d'une couche de platine Si/Pt(100). Le choix de ce type du substrat pour cette partie est justifié par le fait que les conditions de synthèse qui donnent des couches orientées sur ces substrats sont très similaires et relativement indépendantes de l'ion lanthanide.

Dans cette partie, nous étudions dans un premier temps les propriétés structurales des couches minces TTB-Ln à l'aide de la diffraction de rayons X. Ensuite, nous étudierons la ferroélectricité dans ces couches minces à l'échelle macroscopique en évaluant la variation de la polarisation globale en fonction d'un champ électrique cyclique appliqué. À la fin de cette partie, nous discutons la réponse magnétique de la phase secondaire d'hexaferrite de baryum en fonction de la nature de l'ion lanthanide.

- I. Étude de la structure et de la microstructure des couches minces TTB-Ln (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺)
 1. Étude de la microstructure et de la morphologie en fonction de l'ion lanthanide

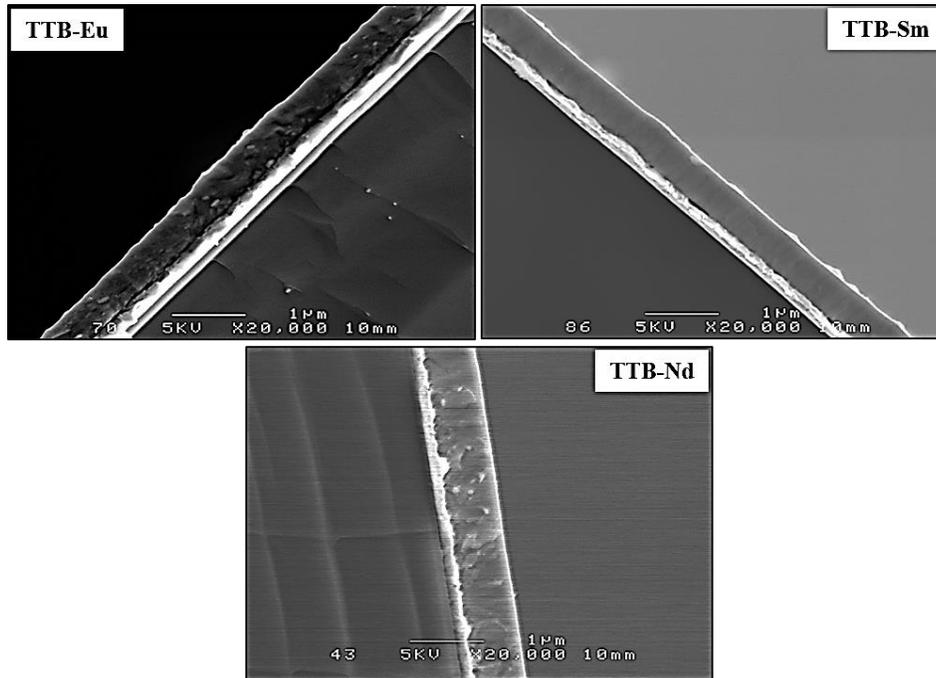


Figure 42 : Images MEB de la section transversale de couches minces TTB-Ln/Pt/Si(100) pour Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺. Ces couches minces sont caractérisées par des épaisseurs estimées aux alentours à 480 nm, 500 nm et 580 nm (± 10 nm) pour les ions lanthanides Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺, respectivement.

Cette partie commence par une détermination de l'épaisseur des couches minces TTB-Ln déposées sur un substrat Pt/Si(100). Les couches minces synthétisées sont sectionnées transversalement dans le but de pouvoir visualiser leurs sections transversales et estimer leurs épaisseurs. La **Figure 42** montre que ces couches minces sont caractérisées par des épaisseurs de l'ordre de 480 nm, 500 nm et 580 nm (± 10 nm) par rapport aux ions lanthanides Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺, respectivement. De plus, l'estimation de l'épaisseur de ces couches minces s'est effectuée à différents endroits au niveau de la section transversale afin d'évaluer l'homogénéité de ces couches. Ces vérifications nous ont permis de choisir les couches minces qui sont caractérisées par la meilleure homogénéité pour le reste des études. D'autre part, quoique les conditions de synthèse soient les mêmes pour toutes les couches minces, nous observons une faible différence au niveau de leurs épaisseurs. Les différences d'épaisseurs peuvent être dues principalement au fait que la densité des cibles céramiques (fabriquées dans nos laboratoires)

utilisées pour le dépôt de ces couches n'est pas parfaitement identique. Dans ces images, en plus des couches minces TTB-Ln, nous distinguons clairement le substrat de silicium et la couche conductrice de platine (d'épaisseur ≈ 150 nm) utilisée comme électrodes inférieures pour les mesures ferroélectriques. Afin d'améliorer l'adhésion de la couche conductrice de platine et le substrat de silicium, une fine couche d'accrochage de titane (≈ 50 nm) a été déposée entre ces deux matériaux. Les différences d'épaisseur des couches de platine et de titane dans les trois images sont dues principalement à l'effet de la température élevée de dépôt ($T_s \approx 750$ °C) qui induit l'expansion des différentes couches ou aussi au fait que les couches sont coupées mécaniquement à l'aide d'une pointe de diamant (endommagement de la section transversale visualisée). Enfin, il est important de mentionner que nous avons réalisé ces mesures à faible tension d'accélération d'électrons primaires (électrons fournis par le filament du microscope) dans le but d'éviter l'accumulation des charges au niveau des couches diélectriques visualisées. L'obtention d'images nettes de la section transversales des couches minces étudiées dans cette partie montre l'efficacité de cette approche. Néanmoins, une région brillante d'épaisseur réduite est observée sur la face supérieure des couches. Cette région est principalement attribuée à un effet de bord qui est dû à la diffusion des électrons primaires (les électrons fournis par le microscope) par les faces libres des échantillons. La détermination des épaisseurs des couches est donc effectuée en tenant compte de cet effet de bord.

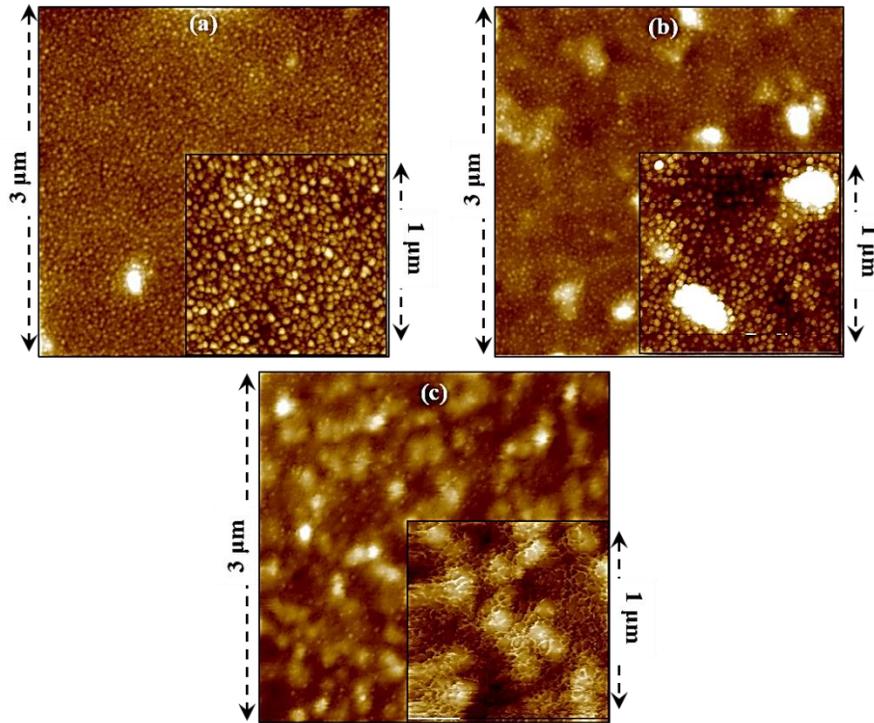


Figure 43 : Images AFM montrant la microstructure des couches minces en fonction de la nature des ions lanthanides (a) TTB-Nd, (b) TTB-Sm et (c) TTB-Eu, respectivement.

Afin d'étudier la microstructure des couches minces TTB-Ln, nous avons regardé leurs topographies à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM). Les images de la topographie présentent dans la **Figure 43** montrent que la microstructure de la surface des couches étudiées est formée par une structure de grains, qui sont caractérisés par une taille moyenne de l'ordre de 32 nm, **tableau 10**. La comparaison des différentes topographies indique que les couches minces TTB-Nd sont les plus homogènes avec une rugosité faible ($\text{RMS} \approx 2,5 \text{ nm}$). Par contraste, les couches minces TTB-Sm et TTB-Eu sont caractérisées par une rugosité ($\text{RMS} \approx 5,5 \text{ nm}$) plus importante avec une structure relativement moins homogène, **tableau 10**. La différence de rugosité peut être due principalement à la différence de la qualité des cibles utilisées pour le dépôt de ces couches. Quoique la rugosité varie d'une couche à l'autre, celle-ci reste relativement réduite ce qui atteste que la topographie de ces couches est adéquate pour le dépôt des électrodes supérieures pour les mesures ferroélectriques.

2. Étude de la structure cristalline en fonction de l'ion lanthanide

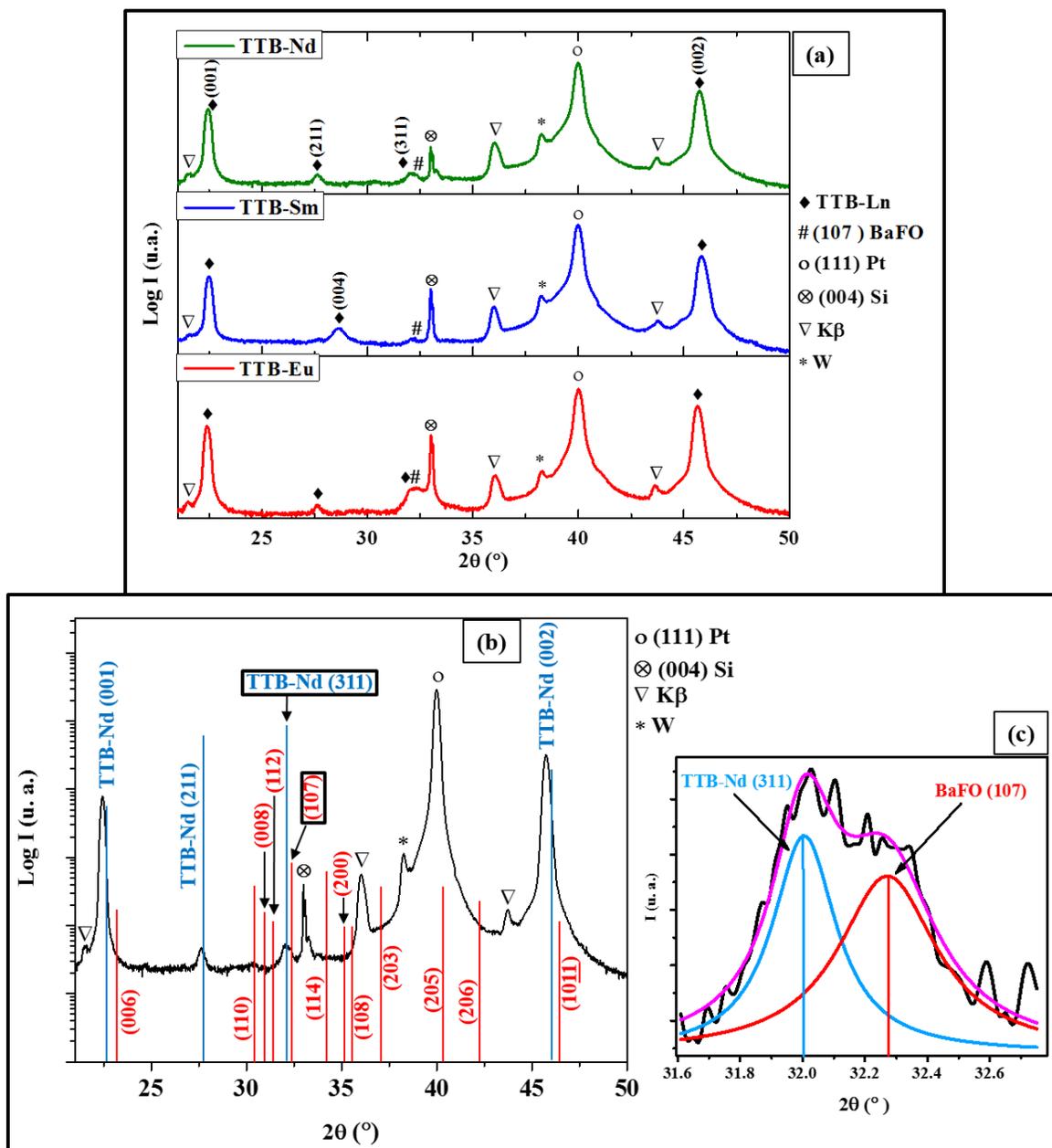


Figure 44 : (a) Diffractogrammes des rayons X des couches minces TTB-Nd, TTB-Sm et TTB-Eu permettant d'étudier la structure en fonction de la nature de l'ion lanthanide. Les pics de diffraction des phases TTB-Nd, TTB-Sm, TTB-Eu et BaFO ont été identifiés en utilisant respectivement les fiches PDF de référence JCPDS 00-058-0647, JCPDS 00-059-0425, JCPDS 00-058-0648 et JCPDS 00-007-0276. (b) Diffractogramme des rayons X des couches minces TTB-Nd pris comme exemple pour montrer l'identification des deux phases TTB-Nd (lignes bleues) et BaFO (lignes rouges) selon les fiches de référence. (c) Fit de la région qui se situe entre 31,6° et 32,7° montrant le chevauchement des deux pics TTB-Nd (311) et BaFO(107).

Tableau 10 : Récapitulation des données de la microstructure (rugosité, taille des grains D_G et taille des cristallites D_C) et de la structure cristalline (paramètres de maille et volumes des mailles élémentaires) des couches minces TTB-Ln (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ and Nd³⁺).

	TTB-Eu	TTB-Sm	TTB-Nd
R_{Ln}³⁺ (pm)	94,7	95,8	98,3
RMS (nm)	5,97	5,22	2,51
D_G (nm)	30	32	35
D_C (nm)	29,44	27,47	31,71
a (Å)	12,51	12,53	12,57
c (Å)	3,95	3,95	3,96
V (Å³)	618	620	625

Cette partie s'intéresse à l'étude de la structure cristalline des couches minces déposées sur des substrats Pt/Si(100) en fonction de la nature de l'ion lanthanide. Pour ce faire, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées dans les mêmes conditions (temps d'acquisition, plage d'angle ...) sur des couches TTB-Ln d'épaisseur de l'ordre de 500 nm. La **Figure 44(a)** montre les diffractogrammes des rayons X obtenus pour des couches minces de TTB-Ln avec Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺. La **Figure 44(b)** contient le patron de diffraction des couches minces TTB-Nd avec les indexations des fiches de référence des phases TTB-Nd et BaFO sous leurs formes polycristallines, utilisé afin d'illustrer l'identification des pics de diffraction dans ce cas. La correspondance des pics observés expérimentalement avec les lignes principales de la référence de TTB-Nd (JCPDS 00-058-0647) confirme la bonne cristallisation de cette phase principale. Le petit décalage entre les lignes bleues et les pics des couches TTB-Nd est attribué à la différence des paramètres de maille par rapport à ceux de la même phase sous forme de poudre. Il est à noter que les paramètres de maille hors plan ont été déterminés en utilisant les pics de diffraction des familles de plans (00l) (**Figure 44(b)**) pendant que les paramètres de maille dans le plan ont été estimés en utilisant les pics de diffraction des familles de plan (hk0) qui ont été déterminées à leur tour en utilisant la diffraction dans le plan, voir la **partie (A)**. Cette étude montre alors que le volume élémentaire augmente avec l'augmentation du rayon de l'ion lanthanide, comme le

résume le **tableau 10**. En plus, le volume de la maille élémentaire estimé dans les couches minces est plus important que celui estimé pour les matériaux céramiques. Nous déduisons de ces mesures et études que la phase TTB-Ln est bien cristallisée pour les trois couches indépendamment de la nature de l'ion lanthanide. La taille des cristallites est presque identique pour les trois couches ($D_C \approx 30$ nm) (**tableau 10**), et chaque grain est approximativement formé par une seule cristallite.

En se basant sur la diffraction des rayons X, nous remarquons que les pics qui représentent la famille de plans (001) et (002) – situés respectivement à $2\theta \approx 22,43^\circ$ et $2\theta \approx 45,72^\circ$ – sont caractérisés par une intensité relative très élevée. Ceci confirme que les couches obtenues sont hautement orientées avec l'axe c de leur structure quadratique perpendiculaire au plan du substrat. En plus de la présence des pics (001), nous distinguons les pics de diffraction qui représentent les familles des plans (211) et (311) – situés respectivement à $2\theta \approx 27,58^\circ$ et $2\theta \approx 32,07^\circ$ – d'intensité nettement plus faible, indiquant la présence d'une faible contribution polycristalline dans les couches orientées. Afin d'évaluer le degré d'orientation des couches TTB-Ln, nous définissons le degré d'orientation¹³ α comme étant le rapport d'intensité du pic le plus intense de la contribution orientée (le pic (002)) et le pic le plus intense de la contribution polycristalline (le pic (311)) calculé à la fois pour les couches minces orientées et les poudres d'orientation aléatoire. Le degré d'orientation est défini afin d'être compris entre "0" pour les structures parfaitement polycristalline et "1" pour les structures parfaitement orientées parallèlement à c. α est donc donné par :

$$\alpha = 1 - \frac{\left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{couche}}{\left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{poudre}} \quad (15)$$

Le degré d'orientation estimé pour les couches minces TTB-Nd, TTB-Sm et TTB-Eu respectivement est approximativement 0,9997, 0,9996 et 0,9995, confirmant la nature hautement orientée de ces couches. Dans le diffractogramme qui représente la couche TTB-Sm, nous distinguons un pic représentatif de la famille des plans (400) à $2\theta \approx 28,606^\circ$. Ceci indique la possibilité de la présence d'une contribution qui est orientée parallèle à l'axe a de la structure TTB-Sm en plus de la croissance parallèlement à l'axe c qui est représentée par la famille de plan

¹³ Le degré d'orientation α est expliqué de façon détaillée dans l'annexe II

(001). En outre, le pic (004) est caractérisé par une intensité faible et une largeur à mi-hauteur plus importante comparé aux pics (001) et (002). Cela signifie par conséquent que la quantité et la qualité de cristallisation de la contribution orientée parallèlement à l'axe a sont nettement inférieures à celles de la contribution orientée parallèlement à l'axe c. En plus, la largeur du pic suggère que les cristallites qui représentent cette orientation sont de dimensions très petites, indiquant que cette contribution pourrait résider au niveau des joints des grains orientés parallèlement à c.

Dans les diffractogrammes représentant les couches minces TTB-Ln (Ln = Sm, Nd, Eu), on peut distinguer un pic d'intensité très faible représentatif de la famille du plan (107) de la phase d'hexaferrite de baryum, ce qui correspond au pic le plus intense de la forme polycristalline de cette phase selon la fiche de référence (JCPDS 00-007-0276). Cette observation confirme alors la formation d'une phase secondaire magnétique BaFO au cours du dépôt des couches minces ferroélectriques TTB-Ln. Par exemple, dans le diffractogramme qui représente les couches minces TTB-Sm, l'intensité très faible du pic représentatif de la famille du plan (311) permet de bien distinguer le pic d'intensité plus faible située à $2\theta \approx 32,29^\circ$. Les **Figures 44(b)** et **44(c)** montrent et illustrent que – pour les couches de TTB-Nd – le pic observé est clairement formé par les pics (311)TTB-Nd et (107)BaFO qui se chevauchent fortement. Afin d'estimer la contribution relative de ces deux pics, la **Figure 44(c)** montre leur déconvolution en utilisant un fit avec une fonction lorentzienne¹⁴. Dans les diffractogrammes qui représentent les couches minces TTB-Eu et TTB-Sm, le pic de BaFO (107) est présent mais plus difficile à distinguer en raison de l'intensité relative plus grande du pic (311) de la phase TTB situé à $\approx 32,07^\circ$. Ainsi, la coexistence de la phase BaFO au sein de la matrice ferroélectrique TTB-Ln donne bel et bien lieu à une couche mince composite qui est potentiellement multiferroïque à température ambiante. Les mesures magnétiques – qui vont être discutées plus tard – montrent la présence des propriétés magnétiques dans les couches mince TTB-Ln confirmant également la formation de l'hexaferrite de baryum dans les couches minces TTB-Eu et TTB-Nd. En résumé, les couches minces TTB-Ln synthétisées par PLD sont formées par une phase ferroélectrique et une phase ferromagnétique formant donc un composite multiferroïque à température ambiante.

¹⁴ Plusieurs fonctions (gaussienne, lorentzienne ...) ont été utilisées pour le fit, mais nous trouvons que le fit le plus précis est celui d'une fonction lorentzienne.

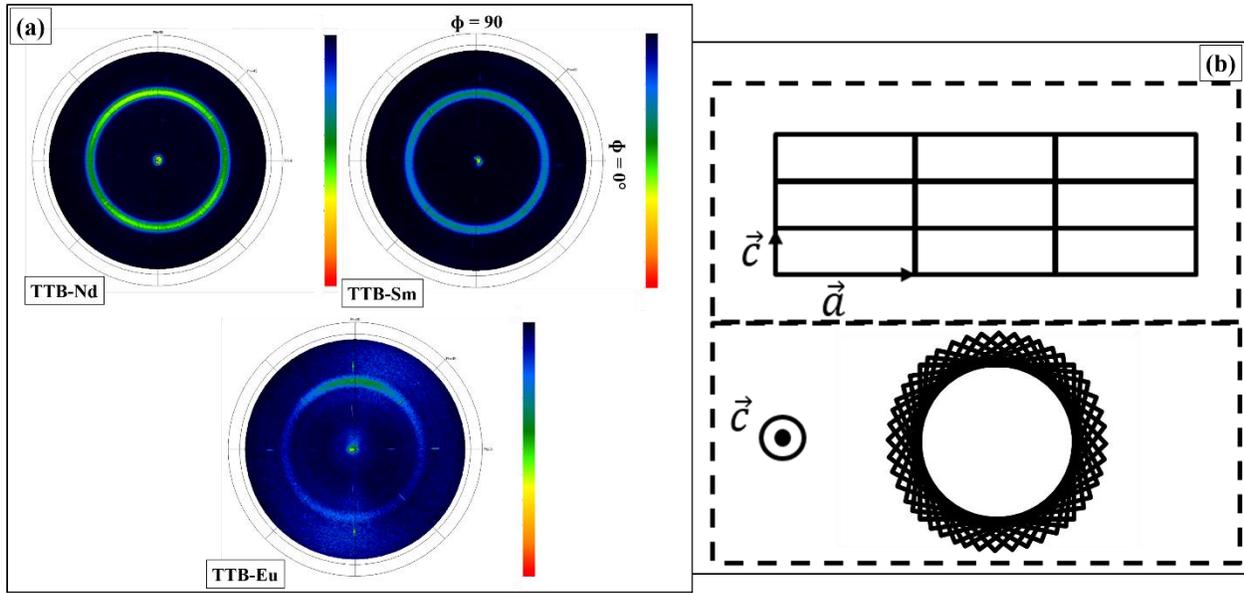


Figure 45 : (a) Figures de pôles donnant une idée sur l'orientation dans le plan de la structure des couches minces TTB-Nd, TTB-Sm et TTB-Eu orientées parallèlement à l'axe c . (b) Illustration schématique simplifiée de l'orientation de la maille élémentaire "quadratique" de la structure des couches minces TTB-Ln observée selon et perpendiculairement à l'axe c (comme le montrent les axes cristallographiques).

Afin d'avoir une idée sur l'orientation de la maille élémentaire des couches minces TTB-Ln dans le plan, nous avons effectué des mesures de figures de pôles comme le montre la **Figure 45(a)**. Dans ces mesures nous visualisons la famille de plan (311) – qui se situe à $2\theta_{\text{TTB-Nd}} \approx 31,82^\circ$, $2\theta_{\text{TTB-Sm}} \approx 31,84^\circ$ et $2\theta_{\text{TTB-Eu}} \approx 31,86^\circ$ – de la contribution orientée parallèlement à l'axe c . Ces angles ont été déterminés en utilisant la diffraction dans le plan montrant que les positions des pics (311) de la contribution orientée sont différentes de celles déterminées pour la contribution polycristalline¹⁵. D'après la **Figure 45(a)**, nous constatons que cette famille de plans est représentée par un anneau continu pour les trois types de couches ce qui indique que ces couches sont texturées dans le plan [113]. Plus précisément, les mailles élémentaires qui se développent selon l'axe c de leur structure quadratique sont aléatoirement orientées dans le plan. La **Figure 45(b)** donne une illustration schématique de l'orientation de la maille élémentaire de la structure des couches minces en combinant la diffraction des rayons X en monde $\theta/2\theta$ avec les mesures de figures de pôles. Ceci montre que les mailles élémentaires de la structure TTB-Ln se développent parallèlement à l'axe c tandis que toutes les orientations dans le plan sont équiprobables.

¹⁵ Nous avons été obligés d'utiliser les pics (311) car pendant la diffraction dans le plan ces pics étaient les plus intenses offrant une détermination plus précise de leurs positions.

II. Étude de la ferroélectricité à l'échelle macroscopique des couches minces TTB-Ln

1. Étude de la ferroélectricité en fonction de la nature de l'ion lanthanide

Comme évoqué dans la partie introductive, les propriétés fonctionnelles – en particulier la ferroélectricité – des céramiques TTB-Ln peuvent être contrôlées à l'aide de la nature de l'ion lanthanide qui occupe les sites carrés de cette structure [1]. Ce paragraphe est donc dédié à l'étude la ferroélectricité dans les couches minces TTB-Ln en fonction de la nature de l'ion lanthanide pour la série Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺.

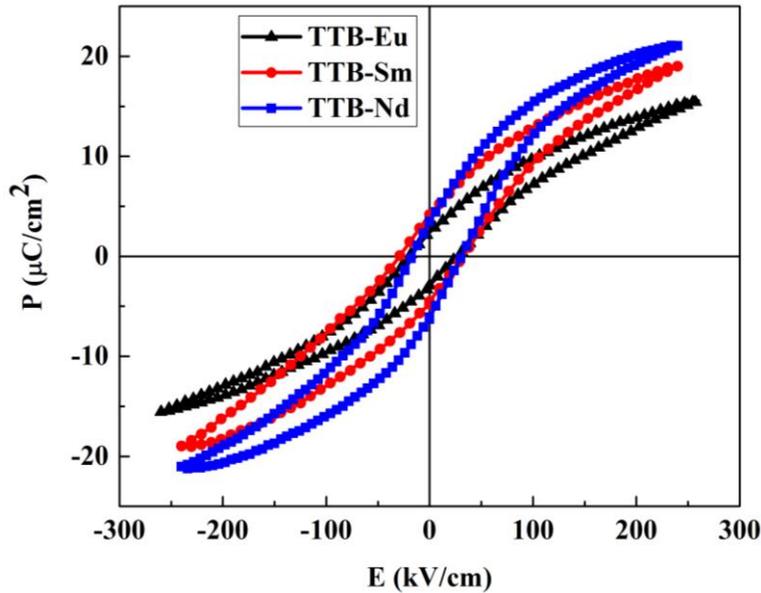


Figure 46 : Cycles d'hystérésis P-E mesurés dans des couches minces TTB-Ln démontrant la présence des propriétés ferroélectriques macroscopiques ainsi que l'effet des ions lanthanides sur ces propriétés.

Après s'être assuré que les couches minces TTB-Ln sont caractérisées par des épaisseurs et cristallisations similaires, nous avons procédé à l'étude de la ferroélectricité à température ambiante dans trois couches typiques en fonction de la nature de l'ion lanthanide. Pour cela, des électrodes de platine – 300 μm de diamètre et 70 nm d'épaisseur – ont été déposées sur la face supérieure des couches minces, voir **partie (A)** de ce chapitre. Par conséquent, une configuration symétrique Pt/couche/Pt/Si(100) a été utilisée pour mesurer la polarisation ferroélectrique parallèlement à l'axe c.

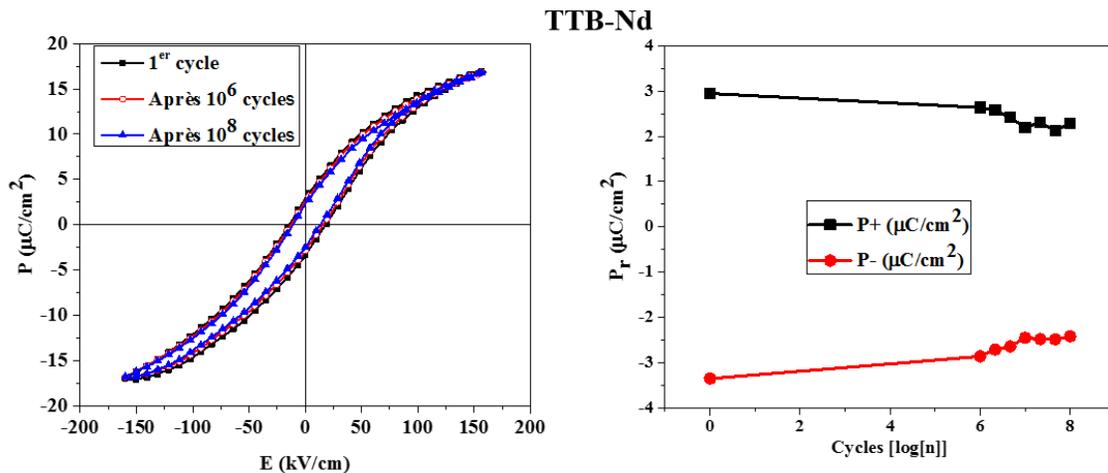
La **Figure 46** montre les cycles d'hystérésis qui représentent la variation de la polarisation macroscopique en fonction d'un champ électrique cyclique appliqué. Afin de pouvoir réaliser une comparaison précise entre les propriétés ferroélectriques des différentes couches, la fréquence et

l'amplitude du champ appliqué étaient fixées à des valeurs constantes lors de ces mesures. Pendant que la fréquence de mesure était 2 kHz, l'amplitude du champ électrique était 240 kV/cm. Le comportement d'hystérésis qui décrit la variation de la polarisation confirme la nature ferroélectrique à température ambiante des couches mesurées. En analysant les cycles d'hystérésis, nous constatons que le champ coercitif est approximativement indépendant de la nature de l'ion lanthanide. Dans un matériau ferroélectrique, le champ coercitif est le résultat du mouvement des parois de domaines ferroélectriques ; les parois des domaines ferroélectriques peuvent être influencées par la microstructure du matériau étudié, plus particulièrement par la taille des cristallites et des grains. Par conséquent, le champ coercitif quasi-constant qui est estimé pour les couches minces peut être expliqué par le fait que la taille des cristallites et la taille des grains sont presque identiques pour les différentes couches [114]. Les champs coercitifs qui caractérisent les couches minces TTB-Ln déposées sur un substrat Pt/Si(100) sont estimés être respectivement aux alentours de 24 kV/cm, 23 kV/cm et 28 kV/cm pour les ions lanthanide Nd³⁺, Eu³⁺ et Sm³⁺.

D'après la **Figure 46**, nous constatons que quand le rayon de l'ion lanthanide augmente, la polarisation mesurée parallèlement à l'axe c augmente. Pour expliquer cela, nous devons revenir sur la cristallographie des niobates TTB-Ln. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre introductif, l'ion lanthanide le plus grand est celui qui est le mieux accommodé dans la structure TTB. En effet, il engendre moins de distorsion du réseau de cette structure quadratique, en particulier de l'arrangement octaédrique [1,12,41]. D'un autre côté, les propriétés polaires dans les structures TTB sont majoritairement dues aux déplacements des ions métalliques (Nb⁵⁺ et Fe³⁺ dans notre cas) par rapport aux centres des octaèdres d'oxygène [12], avec une contribution de la distorsion des octaèdres d'oxygène. Les dipôles ferroélectriques dans ces structures sont orientées plus ou moins parallèlement à l'axe c. L'accommodation des ions lanthanides dans la matrice TTB semble engendrer une distorsion des octaèdres d'oxygène qui peut éloigner les dipôles de l'axe c. Plus précisément, quand le rayon de l'ion lanthanide diminue (de Nd³⁺ vers Eu³⁺), la structure (particulièrement le réseau octaédrique) subit plus de distorsion, donnant lieu à des dipôles possiblement plus importants (contribution de la distorsion des octaèdres à la ferroélectricité), mais moins orientés selon l'axe c et donc donnant une polarisation globale selon l'axe c moins importante. Par comparaison avec les études antérieures, nous remarquons que la dépendance des propriétés ferroélectriques de la nature de l'ion lanthanide dans les couches

minces est similaire à celle observée dans les céramiques. Par ailleurs, la polarisation ferroélectrique mesurée parallèlement à l'axe c dans les couches minces synthétisées dans cette partie est 10 à 20 fois plus importante que celle déterminée pour les céramiques. Ceci s'explique principalement par deux facteurs : (i) La nature orientée des couches minces TTB-Ln peut être à l'origine de l'alignement des dipôles parallèlement à l'axe c , ce qui permet de mesurer une polarisation plus importante dans cette direction. (ii) Tout d'abord, nous rappelons que l'accommodation des ions lanthanides dans la structure TTB peut être à l'origine de l'apparition d'une polarisation plus importante par la diminution des distorsions du réseau octaédrique comme expliqué ci-haut. Comme le volume élémentaire des couches minces obtenues dans cette partie est plus important que celui déterminé dans les céramiques, nous pensons que la croissance des couches minces par PLD a pour effet d'améliorer l'accommodation des ions Ln dans leurs sites carrés. Cet effet peut être à l'origine de la diminution de la distorsion du réseau octaédrique, ce qui diminue le désalignement des polarisations par rapport à l'axe c . Ce mécanisme peut être aussi la cause principale de la détection d'un signal magnétique nettement plus faible dans les couches minces que dans le cas des céramiques, **cf. III**.

2. Étude de la dégradation de la ferroélectricité en fonction du nombre de commutations de la polarisation : la fatigue ferroélectrique



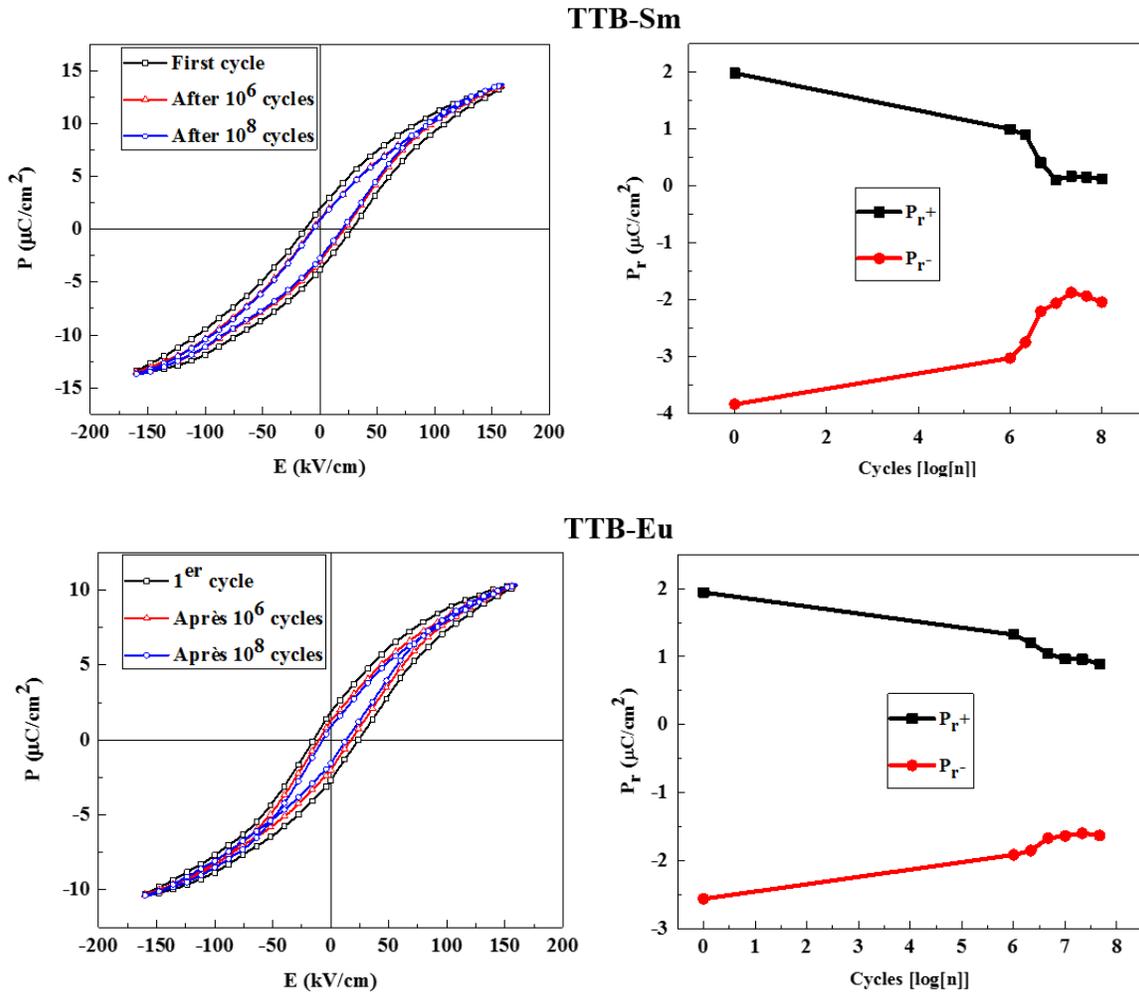


Figure 47 : Cycles d’hystérésis ferroélectriques P-E et évolution de la polarisation rémanente en fonction du nombre de cycles du champ électrique pour des couches minces de TTB-Nd, TTB-Eu et TTB-Sm sur substrat Pt/Si(100), respectivement.

Cette section est dédiée à l’étude de la fatigue ferroélectrique en fonction de la nature de l’ion lanthanide dans les couches minces TTB-Ln ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} et Nd^{3+}). Pour cela, nous examinons la variation de la polarisation ferroélectrique en fonction du nombre des cycles d’hystérésis mesurés. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et dans les mêmes conditions expérimentales dans le but de pouvoir réaliser des comparaisons entre les différentes couches. La polarisation est alors commutée 10^8 fois à l’aide d’impulsions de tension de 6 V à une fréquence de 1 MHz. La **Figure 47** montre l’évolution des cycles d’hystérésis ferroélectriques ainsi que de la polarisation rémanente (positive et négative) en fonction du nombre de commutations du champ électrique appliqué pour les couches minces TTB-Nd, TTB-Sm et TTB-Eu, respectivement.

L'analyse des résultats de la **Figure 47** montre que les couches minces TTB-Ln ne se comportent pas de la même manière en ce qui concerne la fatigue ferroélectrique pour les différents ions lanthanides. En effet, ces couches minces peuvent être classées en allant de la meilleure jusqu'à la plus mauvaise du point de vue de la résistance à la dégradation de la ferroélectricité, la meilleure étant TTB-Nd, suivie de TTB-Eu, puis TTB-Sm. La polarisation rémanente des couches minces TTB-Nd ne diminue que d'approximativement 25 % de sa valeur initiale après 10⁸ cycles. De plus, les cycles d'hystérésis sont symétriques, indépendamment du nombre de mesures. Cette observation confirme la stabilité des propriétés ferroélectriques de ces couches minces et leur résistance à la fatigue ferroélectrique. La faible dégradation ferroélectrique observée dans ces couches suivie d'un régime quasi sans fatigue entre 10⁷ et 10⁸ cycles atteste que ces couches sont prometteuses pour de futurs dispositifs ferroélectriques [115]. En revanche, les propriétés ferroélectriques des couches minces TTB-Eu et TTB-Sm sont beaucoup plus affectées par la fatigue. En effet, après 10⁸ mesures la polarisation diminue d'environ 44 % et 62 % de leurs valeurs initiales pour les couches qui contiennent les ions Eu³⁺ et Sm³⁺ respectivement. En outre, l'asymétrie des cycles d'hystérésis augmente avec le nombre de cycles, une autre conséquence de la dégradation de la ferroélectricité. Sachant que la rugosité élevée favorise le piégeage des défauts à l'interface électrode-couche [90], la différence de la fatigue ferroélectrique peut être attribuée en partie à la microstructure des couches étudiées où les couches TTB-Nd présentent une rugosité faible par rapport aux couches TTB-Eu et TTB-Sm.

III. Étude du magnétisme dans les couches minces TTB-Ln

Comme discuté précédemment, l'apparition d'une aimantation dans les céramiques de formulation Ba₂LnFeNb₄O₁₅ (Ln est un ion lanthanide) est le résultat de la formation spontanée d'une phase secondaire magnétique d'hexaferrite de baryum de formulation BaFe₁₂O₁₉ [1,12,41]. Cependant – comme dans le cas des propriétés structurales et ferroélectriques – le mécanisme de l'apparition de cette aimantation est gouverné par l'unique paramètre cristallographique, qui est le rayon de l'ion lanthanide qui occupe les sites carrés [1]. Étant donné que les TTB-Ln (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺) forment la série des matériaux – sous forme de céramiques massives [12] et potentiellement de couches minces [100] – qui présentent des propriétés magnétiques qui dépendent de l'ion Ln au sein de l'ordre polaire à température ambiante, nous étudions dans ce paragraphe l'effet de la nature de l'ion lanthanide sur les propriétés magnétiques dans les couches minces de TTB-Ln (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺).

La **Figure 48** montre les cycles d'hystérésis magnétiques M-H en fonction de la nature de l'ion lanthanide. Dans le but de pouvoir comparer le magnétisme dans ces couches minces, les conditions de mesure de l'aimantation étaient pratiquement identiques. Le champ magnétique maximal appliqué pendant ces mesures était de l'ordre de 20 kOe. La contribution de substrat a été estimée, puis soustraite de la réponse magnétique de l'échantillon dans chaque cas. Ensuite, la réponse magnétique mesurée a été divisée par le volume de la couche qui lui correspond afin de comparer au final les aimantations des couches étudiées.

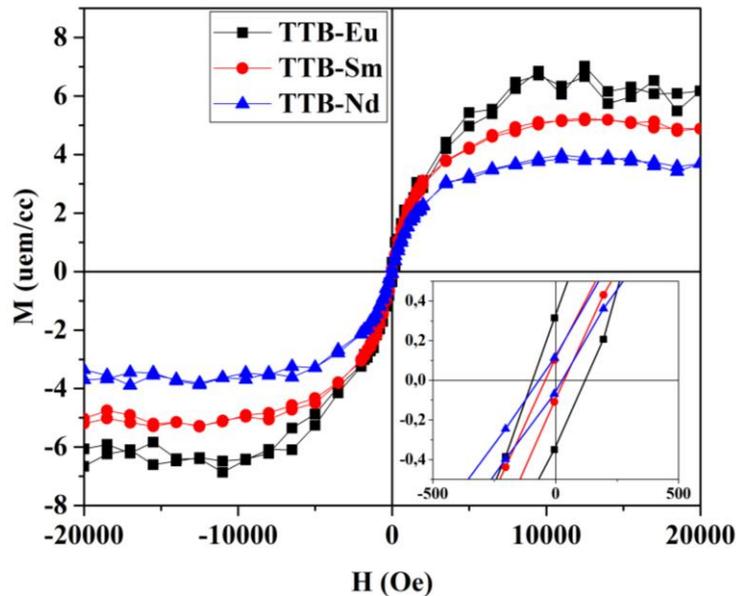


Figure 48 : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique appliqué M-H des couches minces TTB-Ln en fonction de la nature de l'ion lanthanide. Le comportement d'hystérésis qui décrit la variation de l'aimantation confirme la présence des propriétés magnétiques dans les couches minces TTB-Ln étudiées. En encart, un agrandissement autour de l'origine permettant de mieux visualiser les champs coercitifs pour les cycles d'hystérésis obtenus.

Tableau 11 : Tableau récapitulatif répertoriant l'aimantation à saturation et le champ coercitif en fonction de la nature de l'ion lanthanide dans les couches TTB-Ln, indiquant l'effet de l'ion Ln sur les propriétés magnétiques dans les couches minces

	Eu ³⁺	Sm ³⁺	Nd ³⁺
M_s (uem/cc)	6,4	5,2	3,8
H_c (Oe)	107	40	45

En premier lieu, le comportement d'hystérésis observé dans la **Figure 48** indique que les couches minces synthétisées dans le cadre de cette partie présentent des propriétés magnétiques à température ambiante. Comme expliqué en détail dans la partie précédente, le champ coercitif réduit atteste la formation des particules magnétiques de BaFO de dimensions nanométriques qui sont noyées dans la matrice ferroélectrique TTB-Ln. Étant donné que ces couches sont ferroélectriques de base, ces mesures montrent que les couches minces TTB-Ln sont multiferroïques à température ambiante.

Par comparaison de la réponse magnétique qui caractérise ces couches minces, nous constatons que l'aimantation à saturation augmente quand le rayon ionique de l'ion lanthanide diminue comme le résume le **tableau 11**. La même tendance a été démontrée pour les céramiques que TTB-Ln/BaFO (utilisées comme cibles pour le dépôt de ces couches minces) [1,12,41]. En effet, et similairement aux céramiques, cette tendance peut être reliée à l'accommodation des ions lanthanides de rayon ionique le plus grand dans la matrice TTB donnant lieu à une teneur plus faible en phase magnétique BaFO, ce qui est expliqué en détail dans le **chapitre I**. L'obtention d'une tendance similaire dans le cas des céramiques que dans le cas couches minces est principalement attribuée au transfert stœchiométrique offert par la PLD.

En ce qui concerne le champ coercitif, nous constatons que ce dernier varie plus ou moins aléatoirement en fonction de la nature de l'ion lanthanide. Si nous considérons que la réponse magnétique dans ces composites est due uniquement à la formation de l'hexaferrite de baryum, la variation du champ coercitif peut être reliée aux dimensions des particules magnétiques qui se forment au sein de la matrice ferroélectrique. Cependant, le champ coercitif peut dépendre de plusieurs paramètres autres que de rayon de l'ion lanthanide. Au final, cette étude confirme le caractère multiferroïque des couches minces TTB-Ln (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺) à température ambiante. En plus, cette partie expose une évaluation de l'effet de la nature de l'ion lanthanide sur les propriétés structurales et fonctionnelles dans les couches minces de la série TTB-Ln (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺ et Nd³⁺).

Partie C : Étude des couches minces TTB-Nd déposées sur des substrats de silicium

Dans la partie précédente, nous avons montré que les couches à base de la structure TTB-Nd sont caractérisées à la fois par des propriétés magnétiques mesurables et par des propriétés ferroélectriques nettement meilleures que les couches minces contenant d'autres ions lanthanides.

Comme mentionné plus haut, les couches minces synthétisées par pulvérisation cathodique n'ont pas montré des propriétés multiferroïques à température ambiante [111]. Dans ce cas il a fallu déposer des multicouches de la phase TTB-Nd et de la phase BaFO pour obtenir des propriétés magnétiques, alors que les propriétés ferroélectriques étaient toujours absentes. Au contraire, nos couches minces TTB-Nd déposées par PLD sur des substrats de silicium platinisé sont multiferroïques à température ambiante. Nous allons donc profiter du progrès considérable réalisé en synthétisant des couches minces TTB-Nd par PLD pour décrire de façon détaillée leurs propriétés structurales et multiferroïques. Dans cette partie, nous étudierons l'effet de la pression d'oxygène dans la chambre PLD sur la croissance des couches TTB-Nd. Ensuite, nous examinerons, l'effet de la croissance orientée selon l'axe c sur les propriétés fonctionnelles, à savoir la ferroélectricité et le magnétisme.

I. Effet des conditions de dépôt sur la croissance des couches TTB-Nd/Pt/Si(100)

Dans cette partie l'effet de la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt sur l'obtention des couches TTB-Nd polycristallines et hautement orientées selon l'axe c est exploité. La **Figure 49** montre les diffractogrammes des rayons X obtenus pour des couches minces TTB-Nd déposées sur des substrats de Pt/Si(100) pour différentes pressions d'oxygène – 1 mTorr et 10 mTorr –. Pendant ces dépôts, la température du substrat est fixée à 750 °C, qui est la température optimale pour le dépôt des couches minces épitaxiées de TTB-Eu sur des substrats NSTO(100) ainsi que pour les couches minces hautement orientées de TTB-Ln sur des substrats Pt/Si(100).

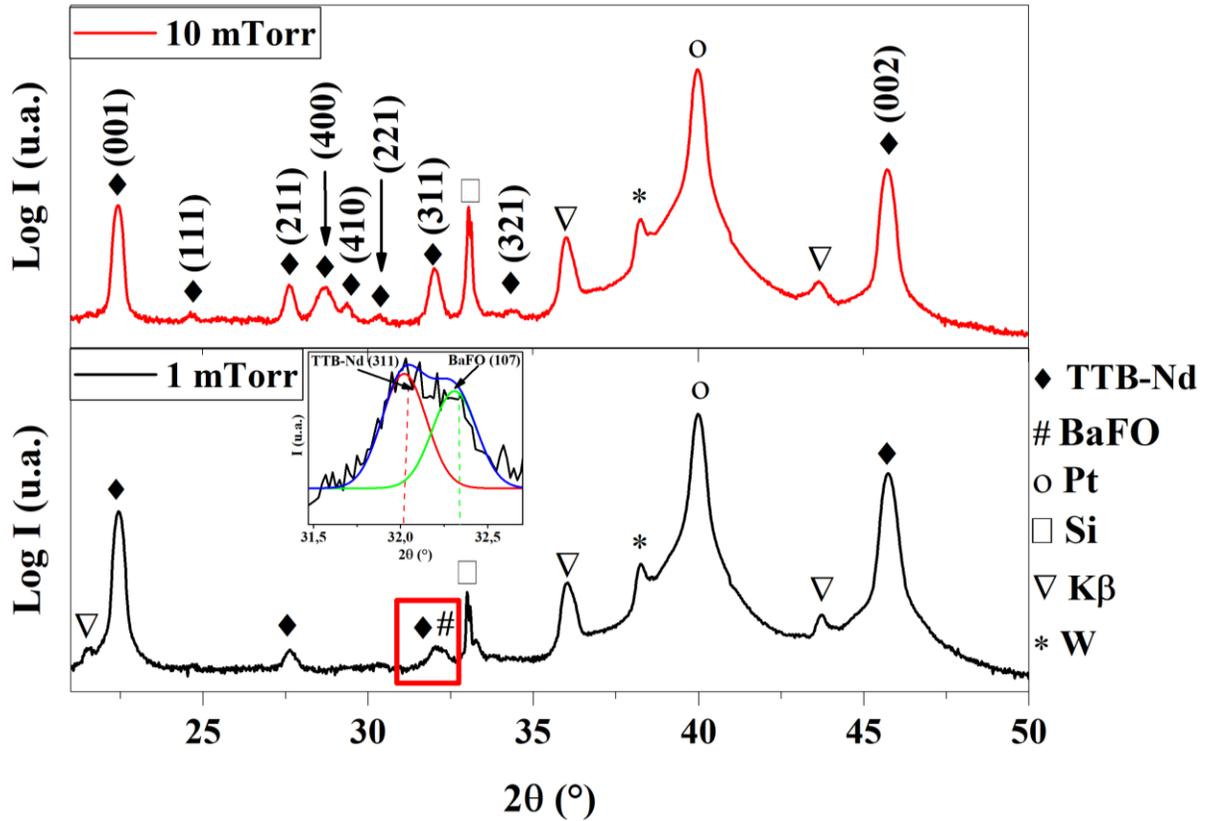


Figure 49 : Diffractogrammes des rayons X démontrant l’effet de la pression d’oxygène (1 mTorr, 10 mTorr) sur la structure cristalline et la croissance des couches minces orientées TTB-Nd/Pt/Si(100). L’encart de cette Figure est caractéristique de la présence du pic (107) de l’hexaferrite de baryum (BaFO) qui chevauche le pic (311) de la phase principale TTB-Nd.

Tableau 12 : Paramètres de maille et volume de la maille élémentaire de la structure TTB-Nd en fonction de la pression d’oxygène.

Paramètre de maille	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
1 mTorr	12,44	3,96	612
10 mTorr	12,45	3,96	613

L’analyse des patrons de diffraction de la **Figure 49** montre que la phase ferroélectrique TTB-Nd est bien cristallisée pour toutes les couches minces déposées à différentes pressions d’oxygène. En se basant sur cette étude, nous constatons que la diminution de la pression d’oxygène promeut l’apparition d’une croissance orientée des couches TTB-Nd parallèlement à l’axe cristallographique c. Ceci est en bon accord avec ce qui a été démontré pour des couches minces de CBN de structure TTB et de formulation Ca_xBa_{1-x}Nb₂O₆ [116] et illustre l’effet important de la

pression d'oxygène sur le mécanisme de croissance des couches minces TTB-Nd. En effet, la pression de gaz (oxygène dans ce cas particulier) pendant le dépôt contrôle l'énergie cinétique des particules ablatées, modifiant leur mobilité sur la surface du substrat [117–120]. Lors du dépôt en présence d'une pression d'oxygène relativement élevée (10 mTorr dans notre cas), l'énergie cinétique des particules ablatées diminue en raison des collisions multiples avec les molécules d'oxygène du gaz ambiant avant d'atteindre la surface du substrat. Dans ce cas, la couche est formée à partir des particules de faible énergie qui arrivent sur la surface de substrat sous une variété d'angles, dont des angles obliques, et qui s'arrêtent rapidement dans des sites surfaciques de manière aléatoires, donnant lieu à une couche plus polycristallines. En revanche, les particules ablatées à plus basse pression d'oxygène arrivent sur le substrat avec des énergies plus élevées, ce qui – vu leur mobilité plus grande – leur permet de parcourir des distances plus longues sur la surface du substrat pour atteindre des sites ayant une énergie potentielle plus faible, ce qui résulte en un degré d'orientation plus élevé. D'un autre côté, le dépôt des couches CBN (de structure TTB) à pression d'oxygène nulle (zéro mTorr) donne des couches contenant une concentration importante en défauts d'oxygène, ce qui affecte énormément leur structure [116]. Par conséquent, il semble que 1 mTorr est la pression optimale pour obtenir des couches TTB hautement orientées selon l'axe c sur des substrats Si(100). L'analyse du patron de diffraction des couches déposées à 1 mTorr montre que les pics qui représentent la famille de plan (001) et (002) – situés respectivement à $2\theta \approx 22,43^\circ$ et $2\theta \approx 45,72^\circ$ – sont caractérisés par une intensité nettement plus importante que celle des pics représentatifs de la famille de plans (211) et (311) – situés respectivement à $2\theta \approx 27,58^\circ$ et $2\theta \approx 32,07^\circ$ –. Ceci montre en premier lieu que les couches synthétisées à 1 mTorr sont hautement orientées parallèlement à l'axe c de la structure quadratique de la phase TTB-Nd et perpendiculairement au plan de substrat. En second lieu, la présence des pics (211) et (311) avec des intensités faibles montre la présence d'une faible contribution polycristalline qui réside probablement au niveau des joints de grains. Le **tableau 12** rassemble les paramètres de maille ainsi que le volume de la maille élémentaire des couches minces TTB-Nd en fonction de la pression d'oxygène. Cette estimation montre que quand la pression d'oxygène diminue – c'est-à-dire que la croissance orientée commence à avoir lieu – les paramètres de maille dans le plan diminuent pendant que celui hors plan augmente.

Dans le diffractogramme de rayons X des couches minces déposées à une pression de 1 mTorr, nous distinguons un pic qui chevauche le pic représentatif de la famille des plans (311) de la

phase TTB-Nd, voir encart de la **Figure 49**. Ce pic représente la famille des plans (107) de la phase d'hexaferrite de baryum, le pic le plus intense de la forme polycristalline de cette phase selon la fiche de référence (JCPDS 00-007-0276). En outre, le pic qui représente la phase BaFO devrait être présent également dans le diffractogramme de rayons X des couches minces synthétisées à 10 mTorr. En effet, les mesures magnétiques macroscopiques – qui vont être discutées plus tard – confirment la présence de la phase secondaire BaFO pour tous les échantillons. Néanmoins, dû à l'intensité importante du pic (311) pour les couches minces polycristallines il est difficile de distinguer le pic de la phase BaFO. Par conséquent, cette observation montre que l'on a bien présence d'une phase secondaire magnétique de BaFO. Par ailleurs, les couches minces composites synthétisées par ablation laser pulsé se comportent – du point de vue de leur structure – de la même façon que les matériaux céramiques utilisés comme cibles pendant le dépôt de ces couches minces [1].

II. Effet de l'orientation sur les propriétés ferroélectriques des couches TTB-Nd

Dans un premier temps, la ferroélectricité dans les couches minces TTB-Nd a été étudiée à l'échelle macroscopique en fonction de leur degré d'orientation. Comme discuté auparavant, la pression partielle d'oxygène est un facteur déterminant pour obtenir des couches minces orientées ou polycristallines. En plus, la ferroélectricité macroscopique est mesurée parallèlement à l'axe c dans la configuration en condensateur plan. Par conséquent, dans cette partie nous étudions les propriétés ferroélectriques dans les couches minces déposées à 1 mTorr (hautement orientées) et à 10 mTorr (polyorientées), c'est-à-dire en fonction du degré d'orientation des couches. Pour cela les couches minces étudiées ont été munies d'électrodes supérieures en platine – 300 μm de diamètre et de 70 nm d'épaisseur – comme précédemment expliqué.

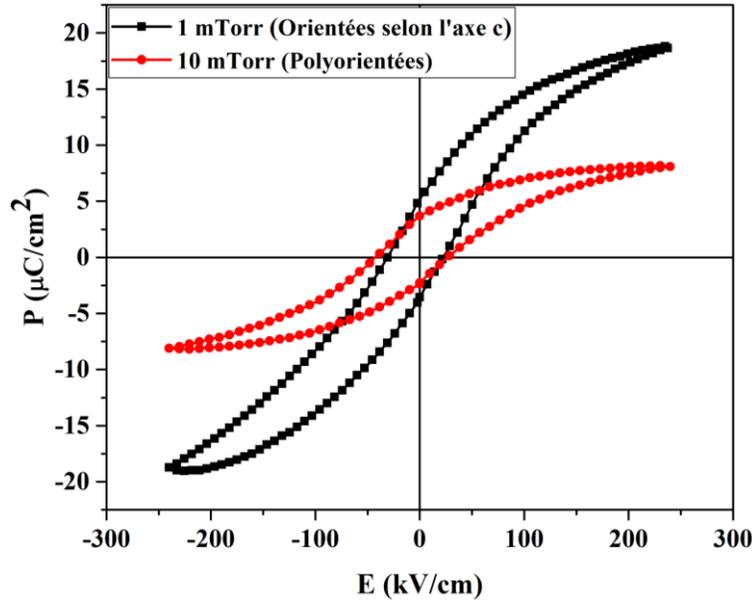


Figure 50 : Cycles d'hystérésis P-E des couches minces TTB-Nd déposées sur des substrats Pt/Si(100) à deux pressions d'oxygène, montrant l'effet de la croissance orientée sur les propriétés ferroélectriques mesurées dans la configuration " condensateur plan " .

La **Figure 50** montre les cycles d'hystérésis P-E des couches minces TTB-Nd pour des pressions d'oxygène de 1 mTorr et 10 mTorr. Comme la pression d'oxygène possède un effet significatif sur la nature de croissance (orientée ou non) de ces couches minces, et que la polarisation est mesurée le long de la direction normale à la couche, nous nous attendons à ce que cela influe fortement les mesures macroscopiques de la ferroélectricité. La **Figure 50** contient les cycles d'hystérésis des couches minces déposées à une pression de 1mTorr d'oxygène et donc hautement orientées selon l'axe c (courbe noire) et des couches polycristallines déposées à une pression d'oxygène de 10 mTorr (courbe rouge). Le comportement d'hystérésis qui décrit la variation de la polarisation montre que les couches minces synthétisées aux deux pressions d'oxygène sont toutes deux ferroélectriques à température ambiante. L'analyse des résultats obtenus indique – comme attendu – que les couches orientées selon c (déposées à 1 mTorr) possèdent une polarisation ferroélectrique nettement plus importante que celle des couches polycristallines (déposées à 10 mTorr). Nous mesurons une polarisation maximale de l'ordre de $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les couches minces synthétisées à 10 mTorr et une polarisation maximale de $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les couches minces synthétisées à 1 mTorr. La même tendance est présente pour la polarisation rémanente (P_r) qui est de l'ordre de $2,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $4,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectivement pour

les couches déposées à 10 mTorr et 1 mTorr. La croissance selon l'axe c, a donc pour effet de favoriser l'alignement des domaines polaires parallèlement à l'axe c.

Quoique la saturation de la polarisation ne soit pas obtenue avec un champ électrique maximal de 250 kV/cm (c'est-à-dire une tension maximale de l'ordre de 15 V) dans les couches minces synthétisées à 1 mTorr, l'application d'un champ électrique plus intense (d'une tension plus élevée) cause la détérioration des électrodes lors des mesurées. Les images MEB de la **Figure 51** montrent la morphologie de surface des couches minces Pt/TTB-Nd/Pt/Si(100) avec des électrodes normales et des électrodes détériorées par l'application d'un champ électrique plus important que 250 kV/cm (voir les électrodes désignées par les cercles rouges).

Le champ coercitif moyen E_C a été déterminé comme suit: $E_C = \frac{|E_C^+| + |E_C^-|}{2}$. Par conséquent, le champ coercitif est estimé à environ 27 (± 1) kV/cm pour les couches minces orientées (1 mTorr), qui est plus faible que celui des couches polycristallines (10 mTorr) $E_C \approx 34$ (± 1) kV/cm. D'autre part, une légère asymétrie par rapport à l'origine est observée dans les cycles d'hystérésis P-E, ce qui peut être lié à la différence des interfaces entre les électrodes (inférieures et supérieures) et les couches. Comme expliqué en détail dans ce qui précède ainsi que dans les références [74,90].

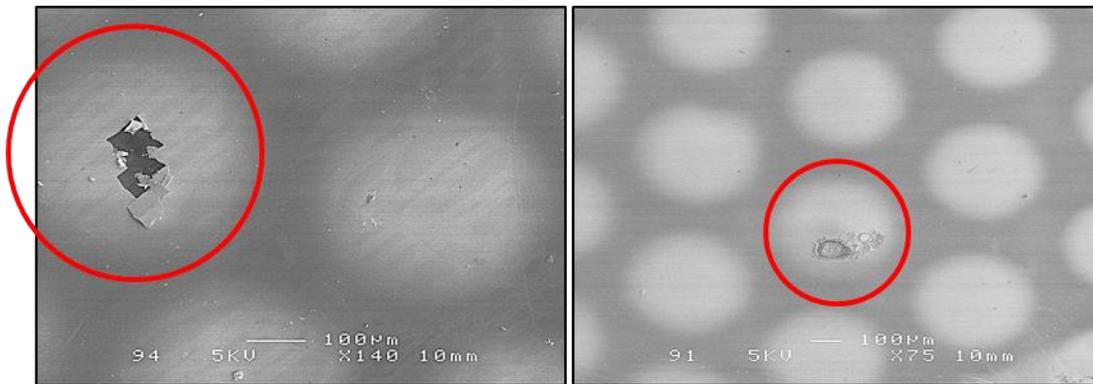


Figure 51 : Images obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) contenant la morphologie de la surface des couches minces TTB-Nd munies d'électrodes supérieures en platine. Les électrodes détériorées, désignées par les cercles rouges, montrent l'effet de l'application d'une tension trop élevée (supérieure à 15 V).

Les cycles d'hystérésis P-E qui représentent les couches minces TTB-Nd (**Figure 50**) montrent des propriétés ferroélectriques bien meilleures que celles des matériaux céramiques de même composition. De plus, l'étude de la ferroélectricité en fonction du type de croissance (orientée ou non) montre une amélioration considérable pour les couches dont la croissance est parallèle à

l'axe c. Il est donc intéressant d'étudier la stabilité de la ferroélectricité dans ces couches et de caractériser leur fatigue ferroélectrique. Nous étudions donc dans ce paragraphe la dégradation des propriétés ferroélectriques des couches minces TTB-Nd en fonction du nombre de cycles du champ électrique appliqué. Nous évaluons également l'effet de la nature de la croissance sur la fatigue ferroélectrique.

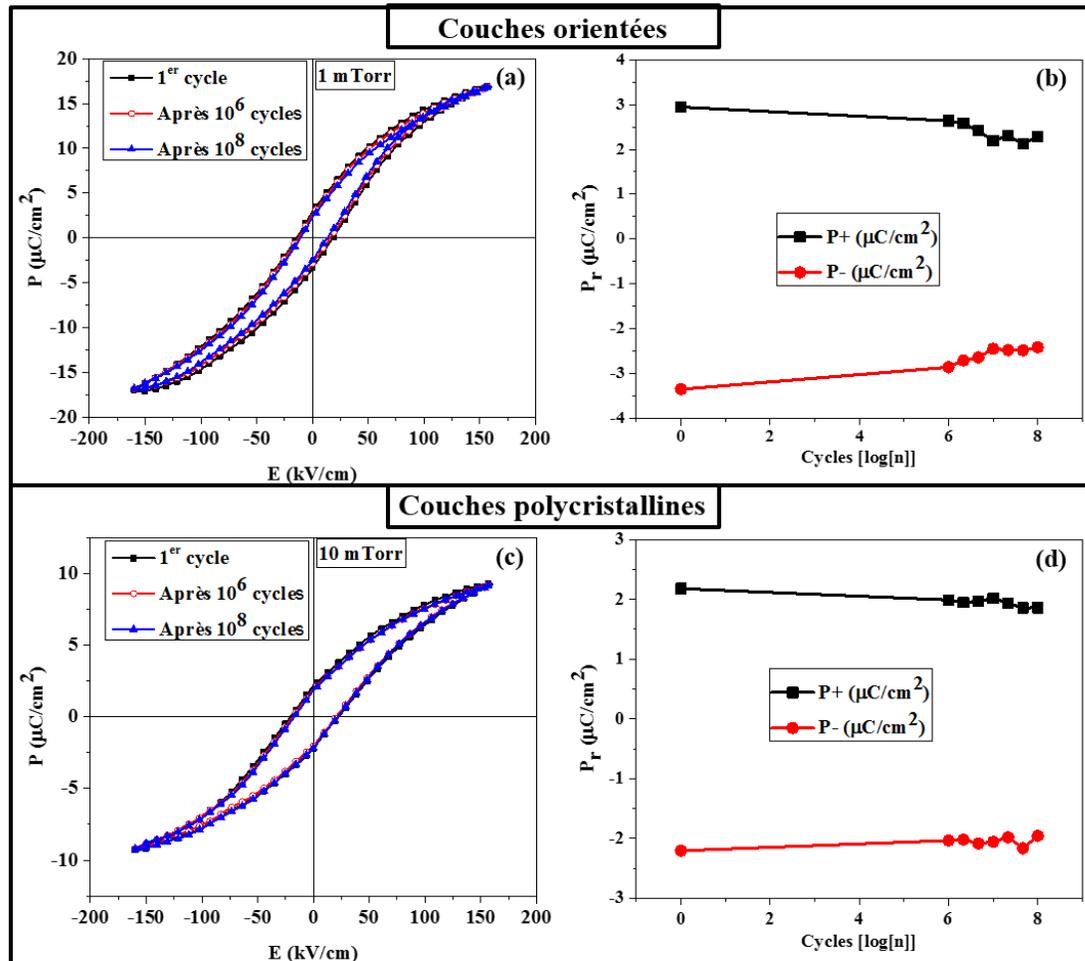


Figure 52 : Étude de la fatigue ferroélectrique en fonction de la pression partielle d'oxygène (nature de la croissance) dans la chambre de dépôt (1 mTorr (couches orientées) et 10 mTorr (couches polycristallines)). (a) et (c) cycles d'hystérésis de P-E en fonction du nombre de mesures montrant la fatigue ferroélectrique des couches minces TTB-Nd déposées par PLD respectivement à 1 mTorr et 10 mTorr. (b) et (d) variations de la polarisation rémanente en fonction du nombre de mesures cycliques de la polarisation pour des couches déposées respectivement à 1 mTorr et 10 mTorr.

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des valeurs de la polarisation rémanente (P_r) en fonction du nombre de cycles pour les couches minces TTB-Nd synthétisées à différentes pressions d'oxygène.

	1 mTorr	10 mTorr
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	3,1	2,19
P_r [10^6] ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	2,75	2,01
P_r [10^8] ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	2,35	1,91

La **Figure 52** montre la variation des cycles d'hystérésis ferroélectriques ainsi que la polarisation rémanente en fonction du nombre de cycles du champ électrique appliqué sur des couches minces de TTB-Nd orientées selon l'axe c et des couches minces de TTB-Nd polycristallines. Nous constatons que la dégradation de la ferroélectricité en fonction du nombre de mesures n'est pas la même pour les couches orientées et polycristallines. Les résultats de la variation de la polarisation en fonction de la fatigue ferroélectrique pour les couches minces TTB-Nd sont rassemblés dans le **tableau 13**. La polarisation des couches minces hautement orientées diminue de 11 % et de 24 % par rapport sa valeur initiale après 10^6 cycles et 10^8 cycles respectivement. En ce qui concerne les couches polycristallines, la polarisation ne diminue que de 8 % et de 12 % par rapport à la valeur mesurée initialement après 10^6 et 10^8 cycles respectivement. Ceci montre que les couches minces polycristallines qui sont déposées à 10 mTorr possèdent une polarisation plus faible mais une endurance à la fatigue ferroélectrique meilleure que celle des couches hautement orientées qui sont déposées à pression d'oxygène 10 fois plus faible (1mTorr). Ceci peut être expliqué par le fait que le dépôt à pression d'oxygène faible peut conduire à des couches qui contiennent plus de lacunes d'oxygène qui affectent leur endurance ferroélectrique. En résumé, la stabilité de la ferroélectricité par rapport à la commutation de la polarisation dépend des conditions de synthèse et peut-être contrôlée par exemple par le bon ajustement de la pression d'oxygène.

Les graphes de la **Figure 52** montrent que les cycles d'hystérésis obtenus sont symétriques et que la dégradation de la ferroélectricité ne modifie pas cette symétrie. Ce comportement – souhaitable et souhaité – peut être expliqué principalement par la configuration " sandwich " symétriques Pt/couche/Pt. Cependant, comme la fatigue ferroélectrique induit une asymétrie dans les cycles d'hystérésis des couches minces TTB-Eu et TTB-Sm mesurés dans la même configuration (**cf. parties (A) et (B) de ce chapitre**), la configuration symétrique Pt/couche/Pt seule ne peut pas

expliquer la stabilité de la ferroélectricité dans les couches minces TTB-Nd. Par conséquent, l'amélioration de la stabilité de la ferroélectricité est aussi liée à la nature même des couches minces TTB-Nd et à leur composition chimique. Un facteur important est donc la nature de l'ion lanthanide qui joue un rôle crucial au niveau de l'amélioration de la ferroélectricité ainsi qu'au niveau de leur stabilité par rapport à la fatigue. L'effet de la nature de l'ion lanthanide sur les propriétés ferroélectriques a été expliqué en détail dans les **parties (A) et (B)** de ce chapitre ainsi que dans le **chapitre I**. Quoique la ferroélectricité dans les couches minces TTB-Nd soit considérablement améliorée par rapport aux céramiques de même composition chimique, il n'est pas possible de réaliser une comparaison de la fatigue ferroélectrique des couches minces et céramiques, dû au fait que la détermination du comportement des céramiques en fonction d'un grand nombre de mesures n'est pas possible avec nos équipements, spécifiquement dédiés à la mesure des couches minces. L'étude de la fatigue ferroélectrique dans les céramiques TTB-Ln n'est – pour l'instant – pas non plus disponible dans la littérature.

Au final, l'obtention d'une ferroélectricité à température ambiante considérablement améliorée par rapport au matériau céramique [1] ainsi que par rapport à plusieurs ferroélectriques connus dans la littérature [103,104,121,122] est encourageant pour continuer à étudier ce type de matériau pour des applications. En outre, la stabilité de la ferroélectricité et l'endurance à la fatigue permet à ces couches minces d'être particulièrement bien adaptées pour les dispositifs de stockage de l'information [123,124].

III. Étude des propriétés électromécaniques à l'échelle microscopique

Après avoir montré la présence de bonnes propriétés ferroélectriques macroscopiques dans les couches minces TTB-Nd/Pt/Si(100), en particulier, une endurance exceptionnelle à la fatigue dans les couches déposées à 10 mTorr, ce paragraphe est dédié à l'étude des propriétés électromécaniques microscopiques dans ces couches en utilisant la microscopie à force piézoélectrique. Cette étude consiste dans un premier temps à évaluer la réponse piézoélectrique en fonction d'une tension AC appliquée (1 V d'amplitude et 20 kHz de fréquence). Ensuite, la commutation de la polarisation qui est étudiée à l'échelle locale et au niveau de la surface de l'échantillon en appliquant une tension DC de 15 V.

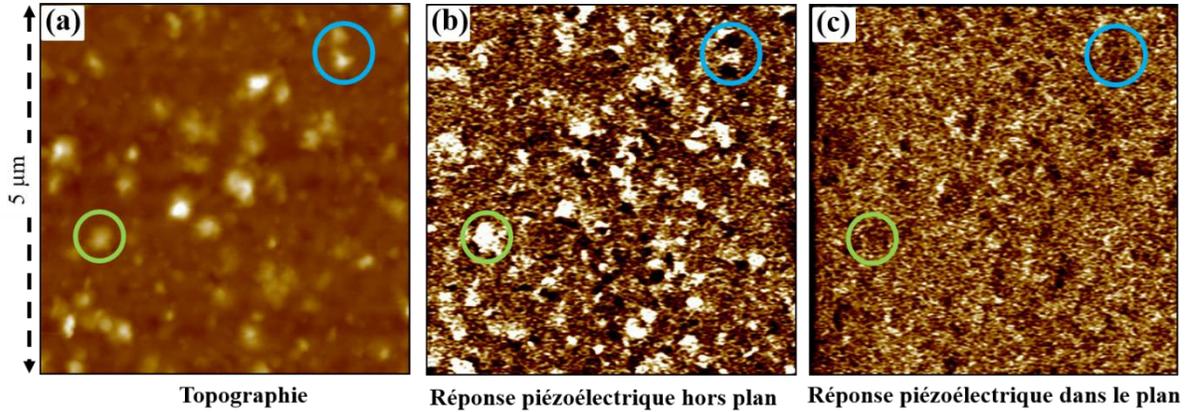


Figure 53 : Étude locale de la piézoélectricité dans les couches minces TTB-Nd/Pt/Si synthétisées à 10 mTorr : (a) Topographie de la surface des couches minces étudiées, (b) et (c) représentent respectivement la réponse piézoélectrique hors plan et dans le plan.

La **Figure 53** montre la topographie de la surface des couches minces ainsi que leurs réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan. L'image de la topographie montre que la surface de ces échantillons est formée par une structure de grains avec une rugosité de l'ordre de $\text{RMS} \approx 7,4$ nm. Cette rugosité est relativement plus élevée que celle déterminée pour des couches minces TTB-Eu synthétisées sur le même type de substrats et dans les mêmes conditions (voir **Parties (A)** et **(B)**). La comparaison des images de la **Figure 53** – par exemple dans les zones indiquées par les cercles verts et bleus – montre que les contrastes piézoélectriques ne présentent aucune corrélation avec la topographie, excluant la présence de toute perturbation de la topographie qui pourrait affecter le signal piézoélectrique détecté. Dans l'image qui représente la réponse piézoélectrique hors plan, **Figure 53(b)**, nous observons principalement trois différents niveaux de contraste : les contrastes clairs, foncés et marrons sont attribués respectivement à des régions où la composante hors plan de la polarisation est orientée du bas vers le haut, du haut vers le bas ou à des régions qui ne présentent pas de polarisation hors plan. En outre, la comparaison des images de la **Figure 53(b)** et **53(c)** indique que la réponse piézoélectrique hors plan est beaucoup plus élevée que la réponse piézoélectrique dans le plan. Ainsi, la différence entre les réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan peut être liée au fait que les couches TTB-Nd sont majoritairement alignées parallèlement avec leur l'axe c normal à la surface du substrat.

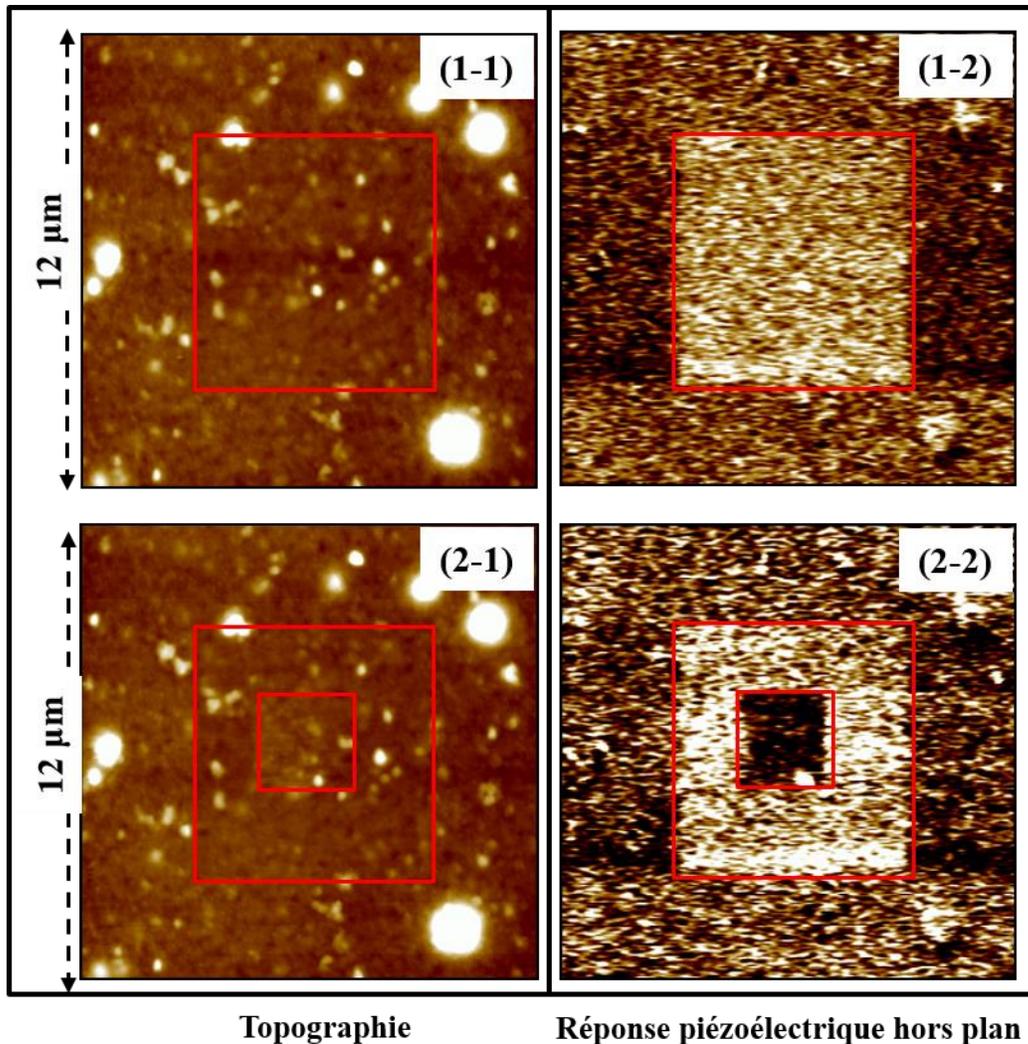


Figure 54 : Étude du comportement de commutation de la polarisation à l'échelle locale dans les couches minces TTB-Nd/Pt/Si(100). Les images (1-1) et (2-1) représentent la topographie de la surface de la couche respectivement avant et après l'écriture des domaines ferroélectriques. L'image (1-2) et l'image (2-2) représentent respectivement la réponse piézoélectrique hors plan après avoir balayé ("écrit") les régions ferroélectriques à l'aide d'une tension de ± 15 V ; pendant que la région de contraste claire ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$) est balayée à l'aide d'une tension positive de +15 V, la région de contraste foncé ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) est balayée à l'aide de la tension négative -15 V.

La nature ferroélectrique à l'échelle microscopique de nos couches minces TTB-Nd est ensuite révélée en manipulant la polarisation locale à l'aide d'une tension externe de ± 15 V appliquée par l'intermédiaire de la pointe PFM. En effet, ces mesures consistent à commencer par écrire une région de polarisation qui est orientée dans un sens (positif par exemple) en appliquant une tension donnée. Ensuite, dans une région plus petite, cette polarisation est réorientée dans le sens opposé (sens négatif) en appliquant une tension de signe opposé. Ces expériences sont

importantes pour montrer qu'il est possible de manipuler (contrôler) la polarisation à l'échelle locale, particulièrement pour les dispositifs de stockage de l'information qui utilisent des matériaux ferroélectriques (FeRAM par exemple) [5,91].

La **Figure 54** montre la topographie des couches minces TTB-Nd ainsi que les réponses piézoélectriques hors plan après avoir appliqué des tensions continues de valeur de ± 15 V. La **Figure 54(1-2)** représente la réponse piézoélectrique hors plan contenant une région de dimension de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, qui est caractérisée par une polarisation orientée du bas vers le haut (région désignée par le carré rouge). Cette polarisation est obtenue à l'aide de l'application d'une tension positive de +15 V. Ensuite, une région plus petite, de dimension $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, est balayée au milieu de l'image comme le montre la **Figure 54(2-2)** en appliquant une tension de signe négatif -15 V afin de commuter la polarisation et d'obtenir une polarisation opposée. L'obtention des régions de contrastes différents montre que la polarisation au niveau de la surface de la couche peut être commutée avec une tension électrique appliquée, ce qui est consistant avec le comportement d'un matériau ferroélectrique. Finalement, le fait que la topographie de surface des couches minces mesurée avant et après l'application des tensions excitatrices ne change pas (**Figures 54(1-1)** et **54(2-1)**) montre la bonne stabilité de cette surface et confirme, encore une fois, que les contrastes observés dans les images qui représentent la réponse piézoélectrique sont uniquement dus à la présence d'une polarisation électrique.

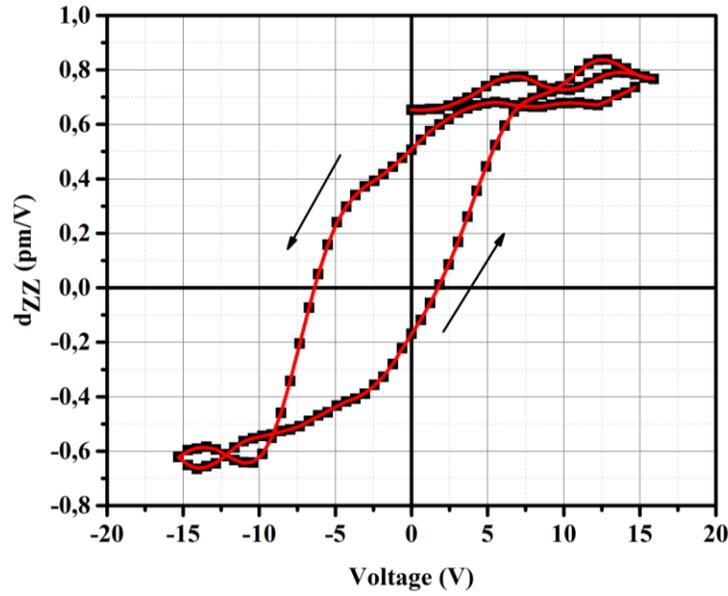


Figure 55 : Cycle d’hystérésis représentant la variation du coefficient piézoélectrique hors plan (d_{zz}) en fonction d’une excitation électrique cyclique locale appliquée pour une couche mince de TTB-Nd/Pt/Si(100).

Une autre preuve de la nature ferroélectrique microscopique est l’obtention de cycles d’hystérésis qui représentent la variation des coefficients piézoélectriques du matériau. La variation du coefficient piézoélectrique hors plan (d_{zz}) en fonction d’une tension électrique cyclique appliquée est représentée sur la **Figure 55**. D’après cette figure, nous constatons que le coefficient d_{zz} décrit un cycle d’hystérésis. Ceci est une confirmation du fait que la ferroélectricité observée macroscopiquement est préservée à l’échelle locale. Quoique les mesures PFM ne donnent pas une estimation précise de la valeur des coefficients piézoélectriques, nous déterminons la valeur à saturation du coefficient d_{zz} à aux alentours de 0,7 pm/V. Cette valeur est de même ordre de grandeur que celle déterminée pour les couches minces TTB-Eu déposées dans les mêmes conditions et sur le même type de substrats. En outre, l’asymétrie du cycle d’hystérésis de la **Figure 55** peut être due au fait que les dipôles microscopiques sont bloqués par la nature orientée de la couche ou par les contraintes qui sont créées lors de la croissance à haute température [125–127]. Il est également possible que l’asymétrie du cycle d_{zz} vs V soit due aux électrodes supérieures (pointe PFM) et inférieures (couche Pt) qui sont caractérisées par des formes et natures différentes.

IV. Étude du magnétisme en fonction des conditions de synthèse

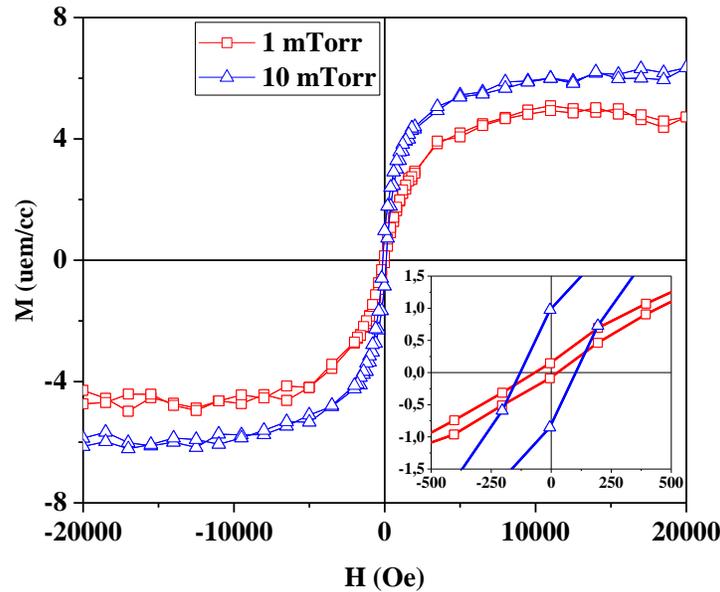


Figure 56 : Cycles d’hystérésis magnétiques M-H représentant la variation de l’aimantation des couches TTB-Nd synthétisées à pressions d’oxygène de 1 mTorr (hautement orientée) et de 10 mTorr (polyorientées).

Tableau 14 : Récapitulation des valeurs de l’aimantation à saturation (M_S) et du champ coercitif (H_C) déterminées dans des couches minces TTB-Nd synthétisées à pressions d’oxygène de 1 mTorr (hautement orientée) et de 10 mTorr (polyorientées).

	1 mTorr	10 mTorr
M_S (uem/cc)	4,9	5,9
H_C (Oe)	48	115

La **Figure 56** montre des cycles d’hystérésis M-H en fonctions des conditions de synthèse des couches minces TTB-Nd, confirmant la présence des propriétés magnétiques dans toutes les couches étudiées. En tenant compte des propriétés ferroélectriques étudiées précédemment, ces couches sont donc multiferroïques à température ambiante. Le champ coercitif réduit qui caractérise les propriétés magnétiques de ces couches montre la formation de nanoparticules d’hexaferrite de baryum (BaFO) de très petite taille. Ce résultat est consistant avec la détection d’un pic représentatif de la phase BaFO dans les diffractogrammes de rayons X représentés dans la **Figure 49**. En outre, nous constatons que le champ coercitif augmente avec la pression d’oxygène, **tableau 14**. Ceci peut être relié à un effet de taille des particules magnétiques de

l'hexaferrite qui sont noyées dans la matrice ferroélectrique TTB-Nd. Par conséquent, l'augmentation d' H_C dans notre cas peut être la signature de la formation des particules magnétiques BaFO de taille plus importante quand la pression d'oxygène augmente. Ce résultat ne peut pas être confirmé par l'étude structurale effectuée par diffraction des rayons X (**Figure 49**) dû au fait que les couches déposées à pression de 10 mTorr sont polyorientées. Dans ce cas, le pic (311) de la phase TTB possède une intensité importante et cache complètement la présence possible du pic (107) de la phase BaFO.

La variation de l'aimantation à saturation montre que la teneur en phase magnétique dans les couches déposées à 1 mTorr est plus faible que celle dans les couches synthétisées à 10 mTorr. Dans les matériaux à base de structure TTB-Ln, la formation de l'hexaferrite de baryum est directement reliée à l'accommodation partielle des ions lanthanides, comme expliqué en détail dans la thèse (en particulier dans le **chapitre I**). Pour expliquer le fait que les couches déposées à 1 mTorr ont de moins bonnes propriétés magnétiques que celles déposées à 10 mTorr, nous avançons l'hypothèse que la croissance c-orientée améliore l'accommodation des ions lanthanides dans la matrice TTB en raison du meilleur alignement des tunnels carrés de la structure TTB par rapport au cas des couches polyorientées. Ce mécanisme pourrait favoriser la formation de la phase principale (TTB-Nd) en réduisant la distorsion du réseau octaédrique, ce qui conduit donc à une quantité plus réduite de la phase secondaire BaFO.

En conclusion, la présence d'un ordre ferroélectrique avec les propriétés magnétiques dans les couches minces TTB-Ln montre que ces couches sont multiferroïques à température ambiante. En outre, l'effet des conditions de dépôt sur la croissance ainsi que sur les propriétés fonctionnelles montre l'apport considérable de la PLD au niveau de la synthèse de ces structures complexes sous forme de couches minces de haute qualité, et particulièrement sur un substrat d'importance fondamentale pour les applications comme le silicium.

Chapitre V – Travaux en cours et résultats préliminaires

I. Étude du couplage magnétoélectrique

Nous présentons dans ce paragraphe quelques tentatives d'évaluer le couplage magnétoélectrique dans les couches minces composites multiferroïques TTB-Ln/BaFO. Nous avons effectué des mesures PFM sur des couches minces à base des TTB-Ln ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ et Sm^{3+}) avec ou sans la présence d'un champ magnétique constant de l'ordre de $H \approx 270$ mT. Le champ magnétique utilisé pendant ces expériences est orienté dans le plan des couches minces étudiées.

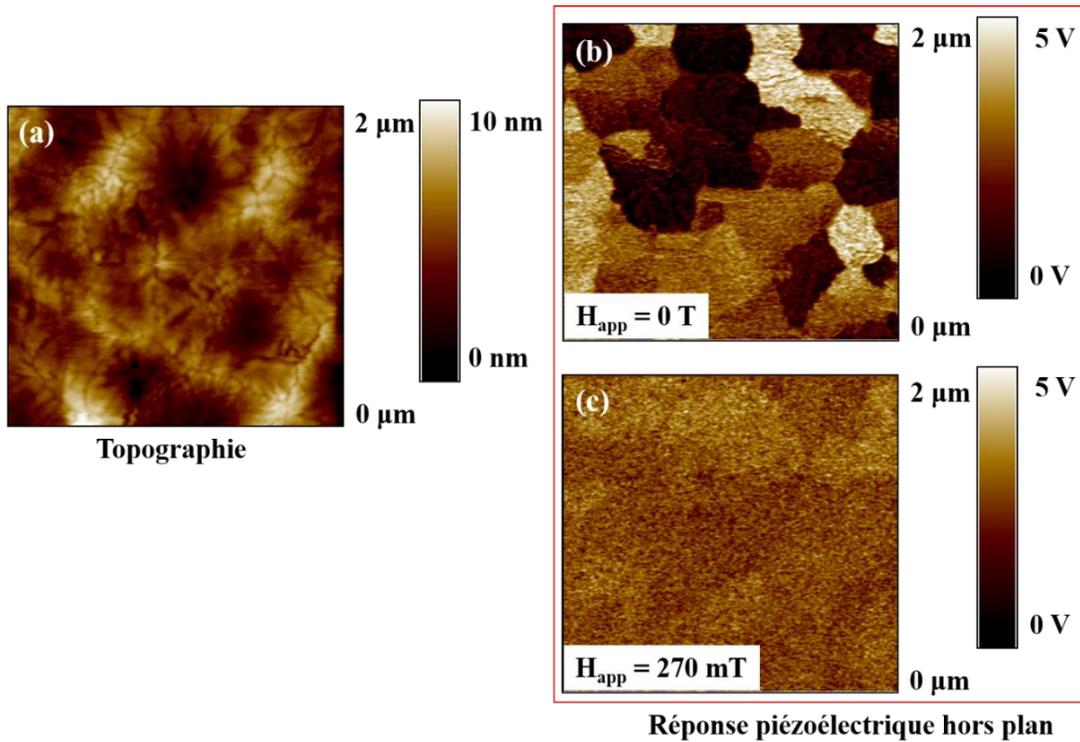


Figure 57 : Mesures par PFM de la réponse piézoélectrique des couches minces TTB-Eu en absence et en présence d'un champ magnétique appliqué. (a), (b) et (c) représentent respectivement la topographie des couches mesurées ainsi que leurs réponses piézoélectriques hors plan en présence et en absence du champ magnétique appliqué ($H \approx 270$ mT).

En se basant sur la comparaison des images (b) et (c) de la **Figure 57**, nous constatons que l'application du champ magnétique a pour effet de réduire drastiquement les contrastes piézoélectriques dans les couches minces mesurées. Ces résultats montrent qu'il est possible de modifier les propriétés piézoélectriques à l'aide d'une excitation magnétique, démontrant l'existence d'un couplage magnétoélectrique. Pour expliquer cette observation, nous suggérons

que l'application du champ magnétique affecte la phase ferromagnétique (effet piézomagnétique et magnétostrictif), ce qui affecte ensuite – via un couplage élastique entre les phases magnétiques et ferroélectriques – le comportement diélectrique et les propriétés piézoélectriques de la phase ferroélectrique.

II. Amélioration du magnétisme dans les couches minces composites TTB-Ln/BaFO

Durant cette thèse, nous avons montré que les propriétés ferroélectriques des couches minces TTB-Ln sont considérablement meilleures que celles des céramiques de même composition (**chapitre IV**). Nous avons montré – dans le même chapitre – que ces propriétés dépendent à la fois des conditions de synthèse et de la nature de l'ion lanthanide. En particulier, nous avons montré que les couches minces TTB-Nd sont caractérisées par des propriétés ferroélectriques très comparables aux meilleurs ferroélectriques présentés dans la littérature, et possèdent en outre une endurance exceptionnelle à la fatigue ferroélectrique. Néanmoins, nous avons toujours obtenu, pour toutes les couches minces réalisées, des propriétés magnétiques très modestes. Par conséquent et pour améliorer le comportement magnétique de ces couches composites et possiblement les propriétés multiferroïques et le couplage magnétoélectrique, nous proposons d'étudier différentes possibilités d'amélioration du magnétisme dans ces composites. Les premières tentatives que nous avons effectuées ont consisté à synthétiser par PLD des bicouches TTB-Ln et BaFO (TTB-Ln//BaFO), de manière similaire à ce qui a été fait par pulvérisation cathodique à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux [111]. Contrairement à leur étude, nous avons montré qu'en plus du fait que les propriétés magnétiques ont été considérablement améliorées, nos bicouches TTB-Ln//BaFO synthétisées par PLD possédaient toujours des propriétés ferroélectriques relativement importantes et suffisantes pour les applications.

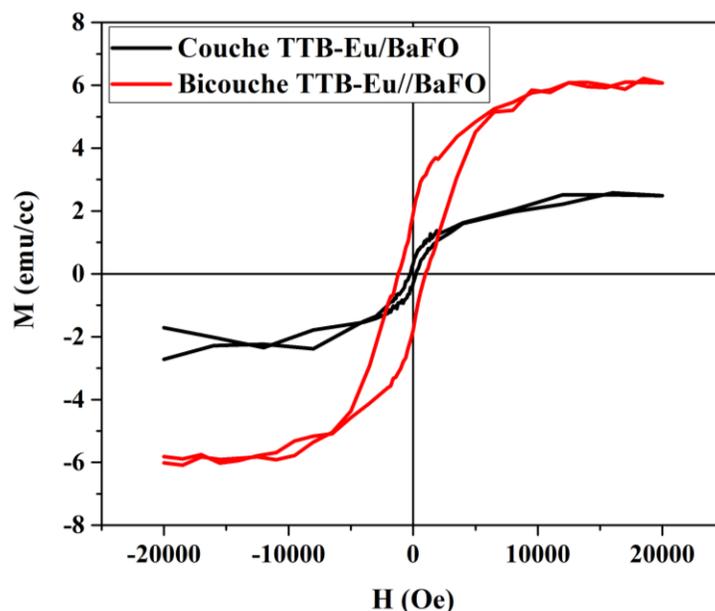


Figure 58 : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique appliqué pour des couches minces TTb-Eu/BaFO (courbe noire) et des bicouches minces TTb-Eu//BaFO (courbe rouge).

La **Figure 58** comporte un cycle d'hystérésis magnétique M-H pour des couches minces composites TTb-Eu/BaFO et un cycle d'hystérésis M-H pour des échantillons bicouches TTb-Eu//BaFO. L'épaisseur des couches TTb-Eu est pratiquement la même dans les deux cas (200 nm) pendant que l'épaisseur de la couche BaFO dans le cas des bicouches est de l'ordre de 20 nm. La comparaison entre ces résultats montre que les bicouches sont caractérisées par des propriétés magnétiques nettement meilleures que celles des couches minces. En effet, pendant que l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente étaient respectivement 2 uem/cc et 0,3 uem/cc pour les couches simples, elles ont passé à 6 uem/cc et 2,4 uem/cc pour les bicouches. Quant à lui, le champ coercitif a passé de 225 Oe à 970 Oe. L'augmentation de l'aimantation est attribuée à l'augmentation de la quantité de la phase magnétique, alors que l'augmentation du champ coercitif est attribuée à la microstructure de la phase magnétique (c'est-à-dire la taille des domaines magnétiques) (cf. **chapitre IV**).

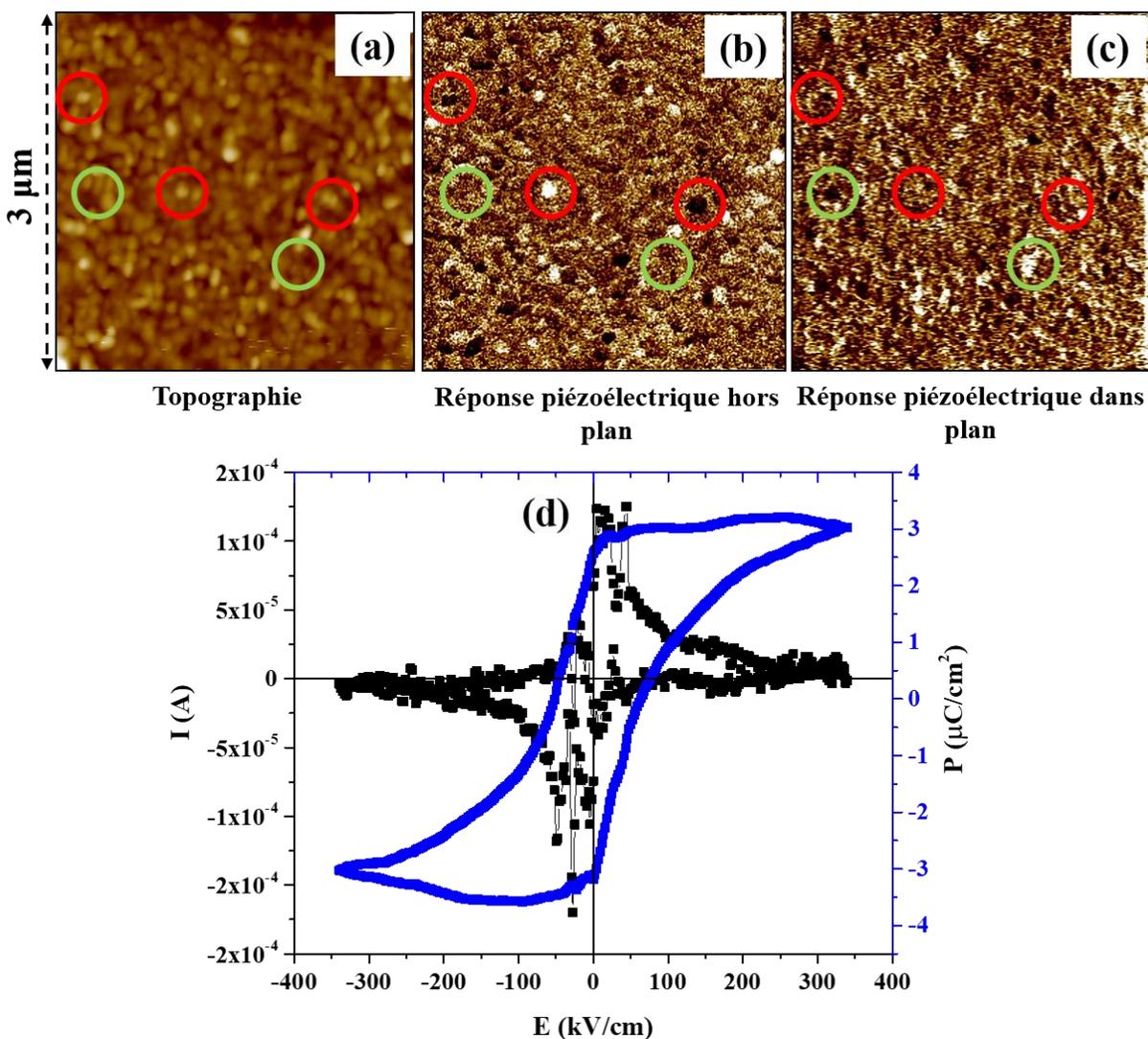


Figure 59 : Propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des bicouches TTB-Eu//BaFO déposées par PLD : (a), (b), (c) et (d) représentent respectivement la topographie, les réponses piézoélectriques hors plan et dans le plan ainsi que la variation de la polarisation et le courant de commutation à l'échelle macroscopique en fonction d'un cycle du champ électrique appliqué.

L'étude de la microstructure à l'aide d'un AFM montre que les bicouches TTB-Eu//BaFO sont caractérisées par une rugosité faible $\text{RMS} \approx 1,25$ nm. La microstructure de ces bicouches est constituée par des grains de taille moyenne de l'ordre de 50 nm. L'étude de la réponse piézoélectrique montre la présence des contrastes noirs et blancs qui n'ont pas de corrélation avec la topographie (voir les régions désignées par les cercles rouges et verts dans la **Figure 59 (a), (b) et (c)**). Ces contrastes sont attribués à l'apparition des polarisations locales suite à l'excitation de la surface des bicouches à l'aide d'une tension AC d'1 V d'amplitude et de 20 kHz de fréquence.

Cela montre que les échantillons étudiés possèdent des propriétés piézoélectriques et présentent des polarisations à l'échelle locale. En outre, le cycle d'hystérésis P-E et la courbe de courant I-E de la **Figure 59(d)** montrent que les bicouches synthétisées sont ferroélectriques à l'échelle macroscopique et à température ambiante. La polarisation à saturation est de l'ordre de $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, plus importante que dans le cas des céramiques mais plus faible que celle des meilleures couches minces TTB-Eu ($\approx 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Il est important de rappeler à ce stade que toutes ces propriétés ont été mesurées à la température ambiante, donnant ainsi plus de valeur à notre étude et montrant que nos composites sont de potentiels candidats pour les applications qui nécessitent des matériaux multiferroïques (ferroélectriques et magnétiques) à température ambiante.

III. Étude des propriétés optiques

Les matériaux de structure de bronze de tungstène quadratique peuvent aussi être considérés comme des alternatives prometteuses pour certains dispositifs optiques et électrooptiques. En effet, l'étude que nous avons effectuée sur les couches minces multiferroïques à base des niobates TTB-Ln a montré des propriétés ferroélectriques nettement meilleures que pour les céramiques de même composition. Par conséquent, ces couches minces sont aussi susceptibles de posséder des propriétés électrooptiques très intéressantes.

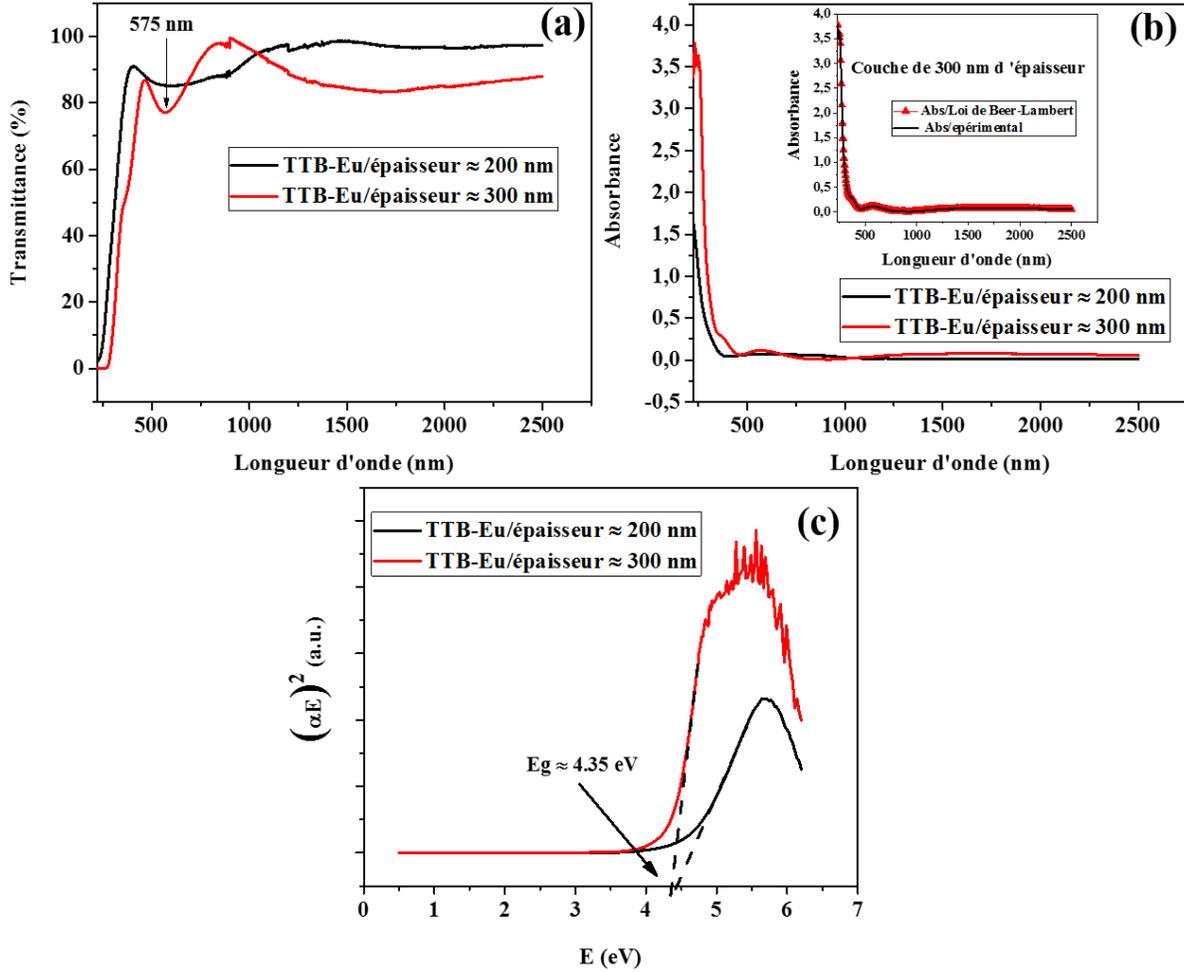


Figure 60 : Propriétés optiques des couches minces épitaxiées TTB-Eu sur MgO(100) : Variation de (a) la transmittance et (b) l’absorbance en fonction de la longueur d’onde pour deux couches d’épaisseurs 200 nm et 300 nm. (c) Variation de $(\alpha E)^2$ en fonction de l’énergie (E) (où est $\alpha(\nu)$ est le coefficient d’absorption) utilisé pour déterminer la largeur de la bande interdite E_g (énergie de gap). Encart de la Figure 60(b) montre une comparaison entre l’absorbance déterminée expérimentalement (courbe noire continue) et l’absorbance déduite de la transmittance à l’aide de la loi de Beer–Lambert (courbe rouge désignée par les triangles), attestant la consistance de nos mesures.

Les courbes présentes dans les **Figures 60(a)** et **60(b)** représentent respectivement la transmittance et l’absorbance des couches minces TTB-Eu en fonction de la longueur d’onde (entre 400 nm et 2500 nm) pour deux épaisseurs différentes (200 nm et 300 nm). L’absorbance (sans unité) peut être déduite de la transmittance en utilisant la loi de Beer–Lambert :

$$Absorbance = -\log(transmittance) \quad (16)$$

Dans notre cas, nous avons déterminé l'absorbance expérimentalement (**Figure 60(b)**), puis nous l'avons comparé avec l'absorbance déduite de la transmittance à l'aide de la loi de Beer-Lambert (encart de **Figure 60(b)**) pour vérifier la consistance de nos mesures. Nous avons trouvé que les couches minces TTB-Eu sont absorbantes dans le domaine de l'ultraviolet de longueur d'onde ≤ 240 nm. En plus, ces couches présentent une transmittance importante pour des longueurs d'onde $\lambda > 850$ nm, en particulier à la longueur d'onde d'intérêt en télécommunication ≈ 1550 nm (plus de 98 % de transmittance). En se basant sur la transmittance, nous avons estimé le gap optique E_g en utilisant l'équation de Tauc [128,129], donnée par :

$$(\alpha E)^m \propto (E - E_g) \quad (17)$$

Avec $m = 2$ et $E = hv$ l'énergie en eV, où v est la fréquence et h est la constante de Planck telle que $h \approx 4,135667662(25) \times 10^{-15}$ eV/s. La puissance m prend souvent la valeur 2 pour les matériaux TTB qui sont en général caractérisés par une bande interdite directe [129]. D'autre part, $\alpha(v)$ est le coefficient d'absorption qui dépend de la fréquence et qui est donné par :

$$\alpha(v) = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{100}\right) \quad (18)$$

où T est la transmittance en (%) et d est l'épaisseur de la couche. La largeur de la bande interdite (E_g) est alors donnée par l'intersection de l'extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha E)^2$ versus E avec l'axe d'énergie, comme le montre les lignes pointillées de la **Figure 60(c)**. L'énergie du gap est ainsi estimée aux alentours à 4,35 eV et est approximativement indépendante de l'épaisseur.

Plusieurs dispositifs ont été développés et testés pour la modulation des signaux optiques. Cette modulation peut être, par exemple, réalisée en injectant un flux de charge électrique (courant électrique) dans le matériau afin de changer son indice de réfraction (propriétés optiques) [130]. Néanmoins, cette approche se heurte à plusieurs contraintes expérimentales [116,130]. Parmi ces contraintes, la gamme réduite de fréquences de fonctionnement des dispositifs qui se basent sur cette approche. Mentionnons également, les dissipations importantes d'énergie par échauffement dues à l'injection du courant électrique et qui limitent beaucoup l'efficacité de ce type de dispositifs. Le développement des structures électrooptiques permet d'améliorer considérablement les systèmes de modulation [131,132]. En effet, dans un matériau électrooptique, il est possible de modifier les propriétés optiques à l'aide d'un champ électrique

appliqué [131]. Par conséquent, il est possible de contrôler la modulation à l'aide d'une tension (et non d'un courant) et remédier ainsi aux problèmes précédemment cités.

Conclusion générale et perspectives

I. Conclusion générale

L'un des thèmes principaux du *Ferroic-Lab* est la quête et l'étude de matériaux sous forme de couches minces présentant – à température ambiante – de bonnes propriétés multiferroïques et magnétoélectriques dans le but ultime de pouvoir les incorporer dans des dispositifs microélectroniques ou photoniques intégrés. L'objectif principal de cette thèse était le développement d'un certain type de nouveaux matériaux *composites* multiferroïques à température ambiante sous forme de couches minces, plus précisément de couches minces d'oxydes complexes ayant la structure cristalline des bronzes de tungstène quadratiques, pour lesquels – sous forme de céramiques – une phase magnétique d'hexaferrite de baryum se développe spontanément durant le processus d'élaboration de la céramique ferroélectrique, formant ainsi une céramique composite multiferroïque. Le but de la thèse était de synthétiser des couches minces de ces matériaux à l'aide de l'ablation laser pulsé (PLD) et d'étudier en détail leurs propriétés physiques, aussi bien structurales que fonctionnelles, les propriétés d'intérêt étant principalement les propriétés ferroélectriques et magnétiques, ainsi que leur possible couplage. Cet objectif a été réalisé en divisant le travail selon une méthodologie expérimentale bien définie. Le manuscrit de la thèse a donc été divisé en chapitres en respectant la méthodologie adoptée.

Afin de donner au lecteur une base théorique lui permettant de suivre la discussion des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, nous avons introduit dans un premier temps les matériaux possédant la structure des bronzes de tungstène quadratiques, en particulier les matériaux de formule $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (TTB-Ln, où Ln est un ion lanthanide), ainsi que leurs propriétés importantes. Dans un second temps, nous avons introduit les techniques expérimentales utilisées durant cette thèse pour étudier les propriétés structurales et multiferroïques de ces matériaux.

En ce qui concerne la partie expérimentale, nous avons commencé par discuter les principales étapes adoptées pour synthétiser les céramiques qui ont été utilisées comme des cibles pour déposer les couches minces. Nous nous sommes ensuite concentrés sur la synthèse et la caractérisation de couches minces des niobates contenant de l'euprimum de formulation $\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}$ (TTB-Eu). Tout d'abord, nous avons étudié la croissance de ces couches en fonction des conditions de dépôt. L'optimisation de ces conditions nous a permis de synthétiser des couches minces épitaxiées sur des substrats $\text{SrTiO}_3(100)$ dopés – ou non – avec le niobium

(NSTO(100)). L'étude approfondie de ces couches épitaxiées a montré que dans le cas des couches minces TTB-Eu/NSTO(100), la maille élémentaire de la structure TTB est tournée dans le plan d'un angle de $\pm 18^\circ$ par rapport à la structure cubique de substrat. L'étude des propriétés fonctionnelles a ensuite permis de montrer que les couches épitaxiées TTB-Eu/NSTO(100) sont multiferroïques à température ambiante. Nous avons montré que – similairement aux céramiques – la multiferroïcité dans ces couches est due à la présence de l'hexaferrite de baryum (BaFO) au sein de la phase ferroélectrique TTB-Eu. Nous avons attribué ce résultat important à la capacité de la PLD de préserver la stœchiométrie de la cible céramique pendant le processus de dépôt.

En raison de l'importance des substrats à base de silicium dans le domaine de la microélectronique et les dispositifs intégrés, nous avons étudié ensuite la croissance des couches TTB-Eu sur des substrats de silicium platinisé Pt/Si(100). Cette étude a permis de synthétiser des couches hautement orientées parallèlement à l'axe c qui sont caractérisées par une bonne microstructure (surface homogène et rugosité faible). En ce qui concerne les propriétés fonctionnelles, nous avons exploré les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques à l'échelle macroscopique et microscopique. Cela nous a permis de montrer que les couches obtenues possèdent des propriétés ferroélectriques considérablement améliorées par rapport aux couches minces déposées sur NSTO ainsi que par rapports aux céramiques de composition chimique similaire. De plus, ces couches minces possèdent une bonne endurance de leurs propriétés ferroélectriques, avec une polarisation rémanente qui ne diminue que d'environ 30 % de sa valeur initiale après 10^9 cycles.

Vu les améliorations et les importants résultats obtenus en étudiant les couches minces TTB-Eu, nous avons décidé d'élargir l'étude pour couvrir d'autres niobates TTB-Ln en changeant l'ion lanthanide (Ln). Nous avons, par conséquent, synthétisé et étudié des couches minces TTB-Ln avec $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+} \text{ et } \text{Eu}^{3+}$. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet des ions lanthanides sur les propriétés fonctionnelles. Pour cela, nous avons déposé des couches minces hautement orientées parallèlement à l'axe c sur des substrats à base de silicium dans les conditions optimales. Nous avons montré, ensuite, que les propriétés ferroélectriques et les propriétés magnétiques (la présence de la phase BaFO) sont très dépendantes de la nature des ions lanthanides. En particulier, nous avons montré que les mêmes tendances observées dans les matériaux céramiques sont reproduites dans les couches minces. Nous avons expliqué ces tendances – comme dans le cas des céramiques – par les distorsions qui affectent le réseau

cristallographique de la structure TTB-Ln en raison de la différence dans l'accommodation partielle des ions Ln dans les sites carrés de cette structure. Dans cette partie, nous avons montré également que les couches minces TTB-Ln avec $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ possèdent la polarisation ferroélectrique la plus importante avec la meilleure endurance ferroélectrique. Nous avons donc étudié dans un second temps les propriétés ferroélectriques des couches minces TTB-Nd en fonction de la pression d'oxygène. Nous avons déterminé que la polarisation macroscopique des couches TTB-Nd déposées à pression d'oxygène 10 mTorr ne diminue que d'environ 8 % et 12 % de sa valeur initiale respectivement après 10^6 et 10^8 mesures successives, mettant ainsi en évidence une endurance ferroélectrique exceptionnelle même par rapport aux meilleurs ferroélectriques et multiferroïques connus dans la littérature [103,104].

Au final, nous avons donc synthétisé et étudié des couches minces composites multiferroïques à température ambiante à base des bronzes de tungstènes quadratiques de composition $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (TTB-Ln) et nous avons ainsi réalisé la totalité des objectifs de notre projet.

II. Perspectives

Les résultats importants obtenus dans le cadre de cette thèse ainsi que l'amélioration des propriétés ferroélectriques ont ouvert la porte devant de nombreuses perspectives. En premier lieu, une étude approfondie de la microstructure des couches minces épitaxiées et hautement orientées à l'aide de la microscopie électronique en transmission est nécessaire. Cette étude a pour but d'avoir plus d'informations des différentes configurations d'épithaxie, des interfaces entre les couches et les substrats ainsi que sur la phase magnétique BaFO. D'autre part, la coexistence de la ferroélectricité et du ferromagnétisme dans les couches minces composites multiferroïques TTB-Ln/BaFO suggère comme perspective l'étude détaillée du couplage magnétoélectrique dans ces couches minces, qui a été réalisée de façon rapide durant cette thèse en raison des contraintes expérimentales et du temps à disposition, fait définitivement partie des perspectives et des travaux sur les couches minces composites multiferroïques de $\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}$ qui doivent être poursuivis. Bien que durant nos expériences préliminaires, nous ayons démontré l'effet d'un champ magnétique appliqué sur la ferroélectricité au travers des propriétés piézoélectriques et donc nous avons réussi à mettre en évidence l'effet magnétoélectrique direct, nous pensons que la mise en évidence de l'effet inverse est plus facile. En effet, dû au fait que le champ coercitif magnétique des couches minces est très réduit, nous

supposons qu'il est plus facile d'altérer les propriétés magnétiques en excitant électriquement les couches minces (entre autres la phase ferroélectrique) que le contraire.

Quoique les propriétés ferroélectriques des couches minces à base des structures TTB-Ln aient été considérablement améliorées, les propriétés magnétiques dans ces couches étaient plutôt modestes. Pour cette raison, nous proposons de chercher à améliorer le magnétisme dans ces composites multiferroïques. Une stratégie suggérée est d'étudier des bicouches (polycristallines puis épitaxiées), puis des multicouches de TTB-Ln et BaFO. Ensuite, nous proposons d'étudier le couplage magnétoélectrique dans ces bicouches/multicouches, en tenant compte des effets interfaciaux (effets piézoélectriques, piézomagnétiques ...) entre les phases ferroélectrique et magnétique.

Certaines structures à base des bronzes quadratiques ont été abondamment synthétisées et largement étudiées pour leurs propriétés électrooptiques prometteuses. En particulier, il a été démontré que les couches minces de SBN ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) et de CBN ($\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) appartenant à la famille TTB sont caractérisées par une bonne stabilité thermique et par des coefficients électrooptiques élevés (130 pm/V et 844 pm/V, respectivement) [129]. Nous avons, de notre part, montré que les couches minces de TTB-Ln synthétisées sur du silicium (ce qui est important pour l'intégration des dispositifs en microélectronique) sont caractérisées par de bonnes propriétés ferroélectriques à température ambiante (meilleures que celles du CBN et du SBN), ce qui est très prometteur pour entamer l'étude des propriétés électrooptiques de couches minces de ces matériaux. Nous suggérons donc comme perspective, l'étude détaillée des propriétés électrooptiques des couches ferroélectriques à base des TTB-Ln.

Annexes

Annexe I : Fiches de références JCPDS pour les diffractogrammes des rayons X

JCPDS désigne en anglais l'abréviation du nom du comité mixte sur les normes de diffraction des poudres "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" qui fournit des fiches de données de diffraction pour les matériaux sous forme de poudre à utiliser comme données de référence afin d'identifier les phases des spectres XRD mesurés par les scientifiques à travers le monde. Cette organisation a été fondée en 1941, et en 1978 son nom a été changé en "International Centre for Diffraction Data" (ICDD) pour mettre en évidence l'engagement global de cette entreprise scientifique, mais l'ancien nom reste pour le nom des diagrammes de diffraction. Dans cette thèse, nous avons utilisé les fichiers JCPDS pour identifier les différentes phases étudiées. Le **tableau 1** donne les différentes phases discutées dans notre étude ainsi que les numéros des fiches JCPDS utilisées pour identifier ces différentes phases.

Tableau 1 : Fiches de références JCPDS utilisées pour identifier les différentes phases étudiées dans ce travail.

Formule chimique	Notation dans la thèse	Code de référence
Ba₂EuFeNb₄O₁₅	TTB-Eu	00-058-0648
Ba₂SmFeNb₄O₁₅	TTB-Sm	00-059-0425
Ba₂NdFeNb₄O₁₅	TTB-Nd	00-058-0647
BaFe₁₂O₁₉	BaFO	00-007-0276

Afin d'illustrer les fiches de références JCPDS, nous donnons comme exemple les fiches de référence utilisées pour identifier les composés Ba₂NdFeNb₄O₁₅ (TTB-Nd) et BaFe₁₂O₁₉ (BaFO). La fiche de référence du composé TTB-Nd est représentatif des fiches de référence des composés TTB-Eu et TTB-Sm qui possèdent des compositions chimiques et des structures similaires.

Fiche de référence du composé Ba₂NdFeNb₄O₁₅ (TTB-Nd)**Name and formula**

Reference code:	00-058-0647
Compound name:	Barium Iron Neodymium Niobium Oxide
PDF index name:	Barium Iron Neodymium Niobium Oxide
Empirical formula:	Ba ₄ Fe ₂ Nb ₈ Nd ₂ O ₃₀
Chemical formula:	Ba ₄ Nd ₂ Fe ₂ Nb ₈ O ₃₀

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P4bm
Space group number:	100

a (Å):	12.4708
b (Å):	12.4708
c (Å):	3.9278
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Calculated density (g/cm ³):	5.91
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	610.85
Z:	1.00

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles:	Ceramic Inorganic
Quality:	Star (S)

Comments

Creation Date:	9/1/2008
Modification Date:	1/1/1970

Sample Preparation: Prepared by a solid-state reaction of "BaCO₃", "Nd₂O₃", "Fe₂O₃" and "Nb₂O₅" at 1573 K for 24 hours
 Temperature of Data Collection: Pattern taken at 296 K.

References

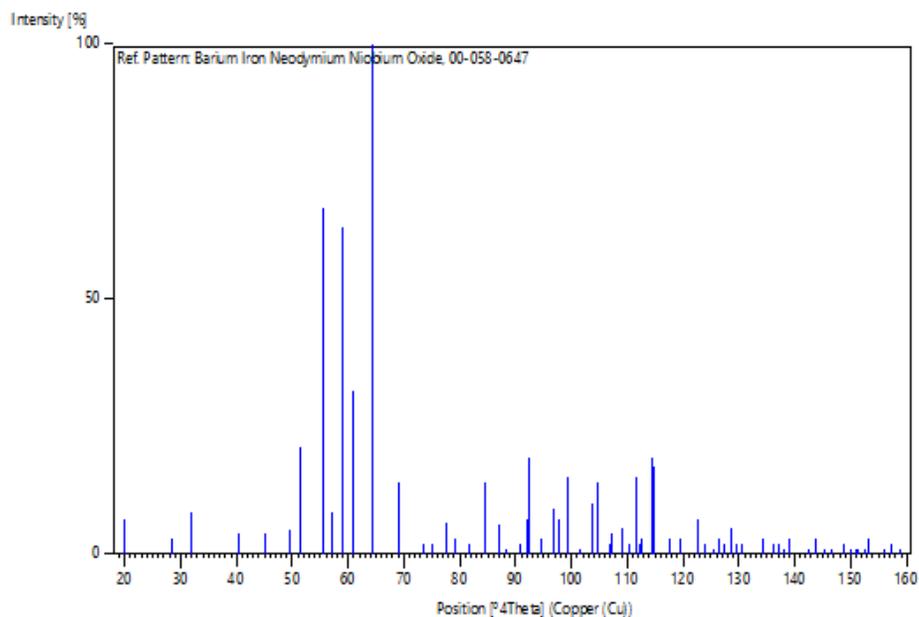
Primary reference: Fang, L., Xu, Y., Zhang, H., Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology, Ministry of Education, Guilin Univ. of Technology, P.R.China., *ICDD Grant-in-Aid*, (2006)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	8.81740	10.024	7.0
2	2	0	0	6.23320	14.198	3.0
3	2	1	0	5.57640	15.880	8.0
4	2	2	0	4.40940	20.122	4.0
5	3	1	0	3.94360	22.528	2.0
6	0	0	1	3.92930	22.611	4.0
7	1	1	1	3.58840	24.792	5.0
8	3	2	0	3.45890	25.735	21.0
9	2	1	1	3.21190	27.753	68.0
10	4	0	0	3.11780	28.608	8.0
11	4	1	0	3.02470	29.508	64.0
12	2	2	1	2.93360	30.446	32.0
13	3	1	1	2.78340	32.132	100.0
14	3	2	1	2.59580	34.525	14.0
15	4	0	1	2.44260	36.765	2.0
16	4	1	1	2.39650	37.498	2.0
17	5	2	0	2.31590	38.855	6.0
18	4	2	1	2.27360	39.608	3.0
19	4	4	0	2.20470	40.900	2.0
20	5	3	0	2.13880	42.219	14.0
21	6	0	0	2.07830	43.510	6.0
22	6	1	0	2.05040	44.133	1.0
23	5	2	1	1.99500	45.426	2.0
24	6	2	0	1.97170	45.993	7.0
25	0	0	2	1.96380	46.189	19.0
26	4	4	1	1.92250	47.241	3.0
27	5	3	1	1.87840	48.420	9.0
28	6	3	0	1.85900	48.958	7.0
29	6	0	1	1.83720	49.578	15.0
30	2	2	2	1.79390	50.859	1.0
31	7	1	0	1.76300	51.816	10.0
32	6	2	1	1.76300	51.816	10.0
33	5	4	1	1.74490	52.394	14.0
34	7	2	0	1.71290	53.450	2.0
35	3	2	2	1.70790	53.619	4.0
36	6	3	1	1.68040	54.568	5.0
37	4	0	2	1.66180	55.231	2.0
38	4	1	2	1.64720	55.763	15.0
39	7	3	0	1.63740	56.126	2.0
40	3	3	2	1.63310	56.287	3.0

41	7	1	1	1.60890	57.211	19.0
42	4	2	2	1.60570	57.335	17.0
43	7	2	1	1.57020	58.757	3.0
44	8	1	0	1.54680	59.735	3.0
45	8	2	0	1.51210	61.251	7.0
46	5	2	2	1.49790	61.895	2.0
47	6	5	1	1.47910	62.770	1.0
48	6	6	0	1.46970	63.218	3.0
49	8	3	0	1.45960	63.707	2.0
50	5	3	2	1.44660	64.348	5.0
51	8	1	1	1.43920	64.719	2.0
52	6	0	2	1.42760	65.310	2.0
53	6	2	2	1.39160	67.220	3.0
54	9	1	0	1.37710	68.024	2.0
55	8	3	1	1.36820	68.527	2.0
56	7	5	1	1.36010	68.993	1.0
57	6	3	2	1.35010	69.577	3.0
58	8	5	0	1.32180	71.291	1.0
59	7	1	2	1.31240	71.880	3.0
60	9	1	1	1.29950	72.707	1.0
61	7	2	2	1.29080	73.277	1.0
62	2	1	3	1.27460	74.364	2.0
63	9	4	0	1.26620	74.941	1.0
64	7	3	2	1.25740	75.557	1.0
65	2	2	3	1.25490	75.734	1.0
66	10	0	0	1.24730	76.278	1.0
67	9	3	1	1.24660	76.329	1.0
68	3	1	3	1.24270	76.612	3.0
69	10	2	0	1.22320	78.062	1.0
70	8	1	2	1.21520	78.675	2.0
71	9	4	1	1.20510	79.464	1.0

Stick Pattern



Fiche de référence du composé BaFe₁₂O₁₉ (BaFO)**Name and formula**

Reference code: 00-007-0276
PDF index name: Barium Iron Oxide
Empirical formula: BaFe₁₂O₁₉
Chemical formula: BaFe₁₂O₁₉

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63/mmc
Space group number: 194

a (Å): 5.8760
b (Å): 5.8760
c (Å): 23.1700
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Volume of cell: 692.82
Z: 2.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

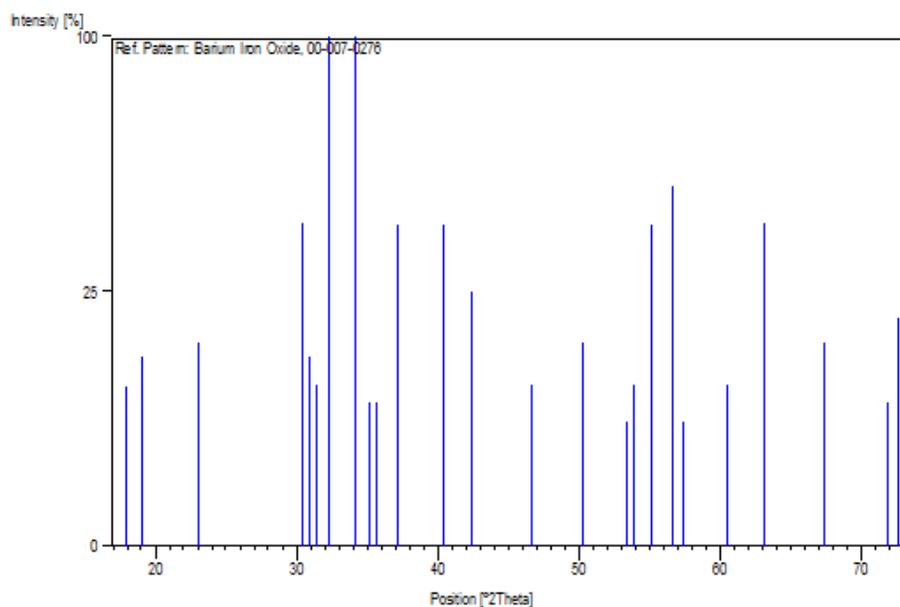
Deleted by: Deleted by 27-1029.

References

Primary reference: Paretzkin, Polytechnic Inst. of Brooklyn, Brooklyn, NY, USA.,
Private Communication, (1955)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4.94000	17.942	10.0
2	1	0	2	4.65000	19.071	14.0
3	0	0	6	3.86000	23.022	16.0
4	1	1	0	2.94000	30.378	40.0
5	0	0	8	2.89000	30.917	14.0
6	1	1	2	2.85000	31.362	10.0
7	1	0	7	2.77000	32.292	100.0
8	1	1	4	2.62000	34.196	100.0
9	2	0	0	2.55000	35.165	8.0
10	1	0	8	2.52000	35.598	8.0
11	2	0	3	2.42000	37.121	40.0
12	2	0	5	2.23000	40.416	40.0
13	2	0	6	2.13000	42.402	25.0
14	1	0	11	1.94500	46.662	10.0
15	2	0	9	1.81400	50.256	16.0
16	2	0	10	1.71500	53.379	6.0
17	3	0	0	1.69900	53.922	10.0
18	2	1	7	1.66600	55.080	40.0
19	2	0	11	1.62500	56.593	50.0
20	2	1	8	1.60600	57.324	6.0
21	2	0	12	1.53000	60.459	10.0
22	2	2	0	1.47300	63.060	40.0
23	3	1	3	1.38900	67.362	16.0
24	2	2	8	1.31300	71.842	8.0
25	1	1	16	1.30200	72.545	20.0

Stick Pattern

Annexes II : Calcul du degré d'orientation d'une couche mince

Le but de ce calcul est de donner une évaluation quantitative de l'orientation d'une couche mince qui présente une contribution polycristalline réduite.

Considérons comme exemple le cas des couches TTB/Pt/Si orientées parallèlement à l'axe c, c'est-à-dire de telle manière à ce que leur axe cristallographique c soit orienté (**chapitre IV**). On suppose que la poudre (et donc la céramique parfaitement polycristalline aussi) est la forme cristalline la plus polyorientée et isotrope du matériau étudié. Dans ce cas le rapport $\left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{\text{poudre}}$ (calculé en utilisant les fiches JCPDS) est une constante qui représente le matériau sous sa forme la plus polyorientée, avec (311) est le pic le plus intense du matériau dans cette forme et (002) est le pic qui va être utilisé pour évaluer l'orientation parallèlement à l'axe c des couches minces. Pour des couches – partiellement ou totalement – orientées parallèlement à l'axe c, le rapport $\left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{\text{couche}}$ varie en fonction du degré d'orientation de la couche entre 0 et $\left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{\text{poudre}}$. Pour évaluer le degré d'orientation des couches minces, nous définissons alors le degré d'orientation α comme :

$$\alpha = 1 - \frac{\left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{\text{couche}}}{\left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{\text{poudre}}} \quad (15)$$

En se basant sur la variation de l'intensité des pics (311) et (002) par rapport à l'orientation de la couche, deux cas limites peuvent se présenter :

- Si la couche est parfaitement polycristalline, nous trouvons :

$$\left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{\text{couche}} = \left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{\text{poudre}} \quad (19)$$

Dans ce cas le degré d'orientation $\alpha = 0$

- Dans le cas où la couche est parfaitement orientée parallèlement à l'axe c, le pic (311) doit disparaître et son intensité tend vers zéro, ce qui donne :

$$\left[\frac{I_{(311)}}{I_{(002)}} \right]_{\text{couche}} = 0 \quad (20)$$

Dans ce cas le degré d'orientation est $\alpha = 1$

Annexes III : Modulation structurale

- Définition d'une structure modulée

Dans cette partie, nous discutons le formalisme de super-espace qui est utilisé pour décrire les structures TTB qui présentent certaines déviations par rapport aux structures parfaitement périodiques usuelles. Pour cela, nous donnons une brève introduction sur la notion du super-espace et sur les structures modulées. En effet, un cristal parfait est caractérisé par une périodicité de la maille élémentaire qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace. Néanmoins, cette description classique parfois correcte, peut cependant aussi n'être qu'une idéalisation du cas réel. Dans certains cas réels, le cristal présente un ordre parfait à longue distance mais qui n'est qu'approximativement périodique [133]. Dans certains de ces cas, le composé peut présenter des perturbations périodiques ou non au niveau de sa structure cristalline. La propagation de cette perturbation dans le cristal peut être décrite à l'aide de ce que nous appelons une onde de modulation. À chacune de ces ondes, nous associons un vecteur d'onde de modulation $q = (\alpha, \beta, \gamma)_{(a^*, b^*, c^*)}$ où a^* , b^* et c^* sont les vecteurs de l'espace réciproque et α , β et γ sont les composantes de la modulation.

Dans le cas d'un cristal réel, la modulation peut se produire dans une seule direction ou dans les trois directions de l'espace. Pour cela, les structures cristallines présentant une ou des modulation(s) sont décrites dans ce que nous appelons un super-espace qui est constitué des trois dimensions de la structure cristalline de base, auxquelles on ajoute autant de dimensions qu'il existe de modulations. De plus, les structures modulées peuvent être divisées en deux catégories en fonction de la nature des composantes de modulation. (i) Lorsque les composantes de modulation sont des nombres rationnels, c'est-à-dire que la modulation se répète après un certain nombre de cellules unitaires, la modulation est dite commensurable. (ii) Dans le cas où les composantes de modulation sont des nombres irrationnels, la modulation est dite incommensurable.

- Les structures TTB modulées

Le formalisme de super-réseau est fréquemment utilisé dans la littérature pour décrire les structures modulées des bronzes quadratiques. Dans la plupart des cas, la description des structures TTB modulées nécessite de définir deux vecteurs de modulation :

$$q_1 = \alpha \times (a^* + b^*) + \frac{1}{2} \times c^* \quad (21)$$

$$q_2 = \alpha \times (a^* - b^*) + \frac{1}{2} \times c^* \quad (22)$$

Quoiqu'elles soient rarement observées, les modulations commensurables sont caractérisées par une composante de modulation α qui prend généralement les valeurs 1/2 et 1/4 comme dans le cas de la structure TTB de formulation $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (avec $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$, Sm^{3+} et Gd^{3+}) [42,43] et la structure quasi commensurable de formulation $\text{Ba}_{4,17}\text{Na}_{1,67}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [32]. D'autre part, les modulations incommensurables sont souvent observées dans les structures TTB avec un grand jeu de valeurs irrationnelles possibles pour la composante α , notamment dans les structures $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) et $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) [59,134–137]. Dans les structures niobates de formulation $\text{Ba}_2\text{LnNb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ (Ln étant un ion lanthanide) – qui possèdent la structure la plus proche de celle des TTB niobates qui font l'objet de cette thèse (où Ti est remplacée par Fe) – la modulation structurale est dépendante de la nature de l'ion lanthanide qui occupe le site carré. Essentiellement, deux types de modulations ont été déterminés pour ces composés. Pour les ions $\text{Ln} = \text{Bi}^{3+}$ et La^{3+} , l'étude structurale a montré que la structure subit une modulation qui est incommensurable dans deux directions, de vecteurs de modulation [30,42,43]:

$$q_1 = \alpha \times (a^* + b^*) \quad (23)$$

$$q_2 = \frac{1}{2} \times c^* \quad (24)$$

Par contraste, les céramiques qui contiennent les ions lanthanides Nd^{3+} , Sm^{3+} et Gd^{3+} présentent une modulation commensurable dans trois directions [43,136]. Les vecteurs de modulation utilisés pour décrire cette modulation structurale sont alors :

$$q_1 = \frac{1}{2} \times (a^* + b^*) \quad (25)$$

$$q_2 = \frac{1}{2} \times c^* \quad (26)$$

Dans le premier cas, la structure peut être décrite à l'aide d'une maille orthorhombique de paramètres de maille $a \approx 2\sqrt{2}a_0$, $b \approx \sqrt{2}a_0$ et $c \approx 2c_0$ où a_0 et c_0 sont les paramètres de maille de la structure quadratique de base. Dans l'autre type de modulation, le cristal est décrit également à l'aide d'une maille pseudo-quadratique de paramètre de maille $a \approx b \approx \sqrt{2}a_0$ et

$c \approx 2c_0$. À notre connaissance, la modulation commensurable reste rare pour les TTB et elle n'a été observée que dans les structures qui sont citées ci-dessus.

Tableau 15 : Paramètres de maille (a et c) et composante de modulation (α) de quelques composés TTB qui présentent une modulation incommensurable lorsque $\alpha = \beta$ et que la modulation est dans la direction (a^*+b^*) [135,138,139].

Composition	Composante de modulation α	Paramètres de maille	
		a (Å)	c (Å)
Ca_{0,7}Ba_{1,8}Nb₅O₁₅	0,2942	12,4529	7,9242
Sr_{1,525}Ba_{0,975}Nb₅O₁₅	0,3075	12,4566	7,8698
Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb₂O₆	0,30775	12,4566	7,8698
K_{0,085}Na_{0,07}Sr_{0,56}Ba_{0,38}Nb₂O₆	0,2942	12,4375	7,8807

Annexes IV : Rappel des propriétés fonctionnelles étudiées dans le cadre de cette thèse

I. La ferroélectricité

1. Définition de la ferroélectricité

Un diélectrique est un milieu matériel dépourvu de charges libres susceptibles de se déplacer macroscopiquement. Il s'agit alors d'un matériau qui ne conduit pas le courant électrique [140]. Néanmoins, il est possible que les charges (dites "charges liées") se déplacent à l'échelle locale (microscopique). L'application d'un champ électrique sur un matériau diélectrique conduit par conséquent à l'apparition d'une polarisation induite et à l'augmentation de la susceptibilité diélectrique. La polarisation d'un diélectrique s'écrit en fonction du champ électrique appliqué, en sommation d'Einstein, comme :

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^e E_j \quad (27)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide et χ_{ij}^e est un tenseur de rang 2 qui représente la susceptibilité diélectrique du matériau.

Un ferroélectrique est un matériau diélectrique qui possède une polarisation macroscopique spontanée en l'absence de toute excitation externe [74,141]. Dans un matériau ferroélectrique, la polarisation peut être commutée entre deux états d'équilibre stable par l'intermédiaire d'un champ électrique appliqué [74,90,142].

Les propriétés de la matière cristalline sont étroitement dépendantes de la symétrie de celle-ci. Selon le principe de Neumann [90], la propriété physique d'un matériau doit avoir au moins les mêmes éléments de symétrie que le matériau lui-même. La conséquence de ce principe est que certaines propriétés physiques ne peuvent se présenter dans un cristal que dans certaines conditions de symétrie bien définies. En particulier, une condition nécessaire pour qu'une propriété polaire soit présente dans un cristal est que le groupe d'espace de ce dernier ne contient pas un centre d'inversion. En conséquence, parmi les 32 groupes ponctuels¹⁶ qui définissent les 32 classes cristallines¹⁷, seuls 20 groupes des 21 groupes non-centrosymétriques sont compatibles avec l'existence de la piézoélectricité. Parmi ceux-ci, uniquement 10 groupes sont pyroélectriques. Ensuite, les ferroélectriques ne représentent qu'un sous-groupe des structures pyroélectriques. La **Figure 61** donne une illustration schématique des propriétés physiques polaires en fonction de la symétrie cristalline.

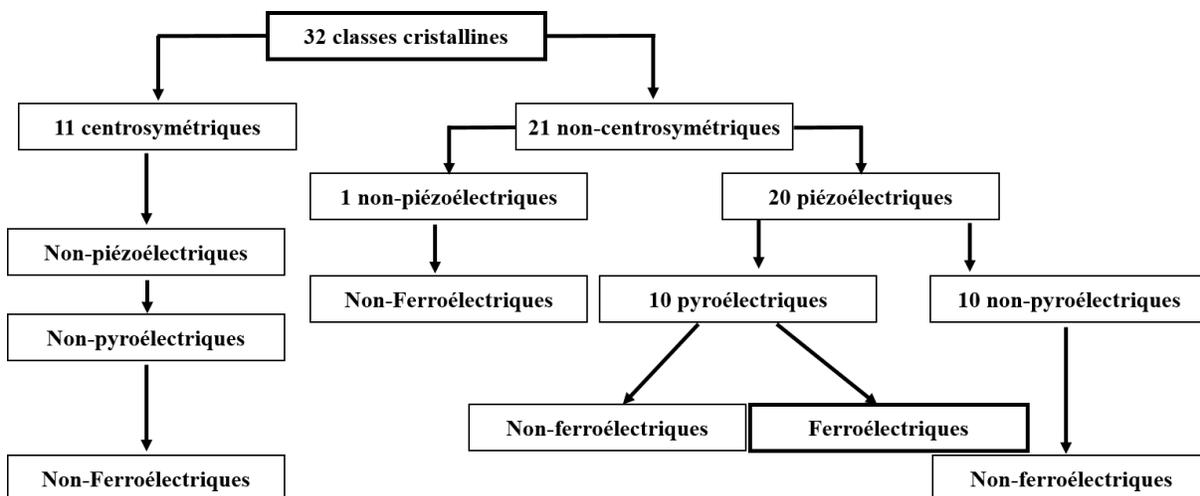


Figure 61 : Diagramme représentatif des propriétés polaires qui peuvent être présentes dans les différentes classes cristallines.

2. Transition de phase ferroélectrique-paraélectrique

a. Théorie de Landau pour la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique

Tout matériau ferroélectrique est caractérisé par une température, dite température de Curie (T_C), caractéristique de sa transition entre la phase ferroélectrique (pour $T < T_C$) et la phase

¹⁶ Un groupe ponctuel est formé par les opérations de symétrie qui laissent invariantes la structure d'un cristal ainsi que ses propriétés physiques

¹⁷ Les classes cristallines sont des catégories qui permettent de classer les groupes d'espace. Une classe cristalline est formée par les groupes d'espace ayant un même groupe ponctuel.

paraélectrique (ou non-ferroélectrique) (pour $T > T_C$). La transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est souvent décrite à l'aide de la théorie de Landau. Cette théorie doit son nom au physicien russe Lev Landau qui en a posé les principes généraux en 1937. Il s'agit d'une théorie phénoménologique qui est souvent utilisée pour décrire les transitions de phases dans un système physique. Selon cette théorie, Landau a constaté qu'une transition de phase est généralement accompagnée par une brisure de symétrie en passant d'une phase de haute symétrie vers une phase de symétrie plus basse. En plus, tous les éléments de symétrie de la phase de basse symétrie sont contenus dans les éléments de la phase de haute symétrie. Par conséquent, il est adéquat de définir un paramètre, dit paramètre d'ordre, qui permet de différencier les deux phases en fonction de leur symétrie. En particulier, lors de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, le matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée à basse température qui disparaît quand la température dépasse la température de Curie. De plus, la transition de la phase haute-température à la phase basse-température est en générale accompagnée par la suppression du centre d'inversion, ce qui fait que la transition s'effectue d'un état de haute symétrie vers un état de symétrie plus basse. Ainsi, dans ce type de transitions la polarisation (P) est la grandeur la plus adéquate qui peut être utilisée comme un paramètre d'ordre décrivant cette transition de phase. Dans le cadre de cette théorie, l'hypothèse de Landau consiste à considérer que l'énergie libre du système est une fonction analytique du paramètre d'ordre [143]. Par conséquent, le développement de Landau de l'énergie libre (F) en série du paramètre d'ordre est donné par :

$$F = -P \cdot E + \frac{1}{2} A \cdot P^2 + \frac{1}{4} B \cdot P^4 + \frac{1}{6} C \cdot P^6 + \dots \quad (28)$$

Où A est un coefficient qui dépend de la température, et qui est donné par :

$$A = a(T - T_0) \quad (29)$$

Où a est une constante positive qui ne dépend pas de la température et T_0 est la température critique. Les coefficients B , C ... sont supposés indépendants de la température. L'aspect phénoménologique de la théorie de Landau vient du fait que les coefficients A , B , C ... sont des paramètres ajustables déterminés par l'expérience.

- i. Les puissances paires du paramètre d'ordre indiquent que l'énergie du système est indépendante de l'orientation de la polarisation.

- ii. Les coefficients des puissances impaires sont annulés par la présence d'un centre d'inversion dans la phase paraélectrique.
- iii. Le terme $-P.E$ indique la diminution de l'énergie suite à l'application d'un champ électrique externe. Expérimentalement, cela se traduit par l'apparition d'une polarisation globale qui résulte de l'alignement des dipôles élémentaires parallèlement au champ électrique.

Le coefficient dépendant de la température A caractérise la phase ferroélectrique quand il est négatif. D'autre part, le signe du coefficient B détermine l'ordre de la transition. Ainsi, la transition est de premier ordre quand B est négatif, et elle est de second ordre dans le cas opposé c'est-à-dire lorsque B est positif.

L'ordre de la transition peut être relié à l'évolution en température de la permittivité diélectrique et de la polarisation (paramètre d'ordre). En effet, pour une transition de premier ordre, la polarisation est discontinue à la transition ($T = T_C$) et l'inverse de la permittivité diélectrique tend vers une valeur minimale différente de zéro. D'autre part, la polarisation est continue avec une valeur nulle de l'inverse de la permittivité à $T = T_C$ pour une transition de second ordre [144]. La **Figure 62** donne une illustration schématique de la variation de la polarisation et de l'inverse de la permittivité en fonction de la température pour une transition de premier et de second ordre.

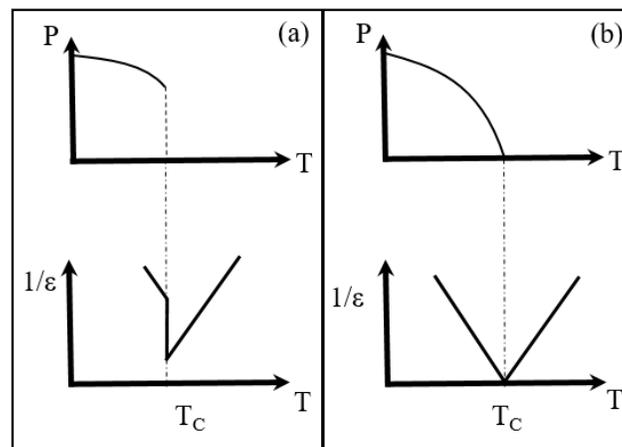


Figure 62 : Variation de la polarisation et de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température dans le cas d'une transition ferroélectrique-paraélectrique (a) de premier ordre et (b) de second ordre [90].

Quoique la théorie de Landau soit couramment utilisée pour décrire les transitions de phase – particulièrement, la transition ferroélectrique-paraélectrique –, cette théorie présente certaines

limitations. Il s'agit alors d'un modèle phénoménologique où les coefficients de l'énergie libre sont déterminés par ajustement avec les résultats de l'expérience. Ce qui fait qu'il n'est pas possible de prédire si un matériau donné est ferroélectrique, ni de prédire la température ou l'ordre de sa transition de phase. En outre, cette théorie repose sur l'approximation du champ moyen (champ homogène en tout point du matériau). Par conséquent, cette approche ne tient en compte ni de l'état microstructuré, ni de la composition chimique du matériau.

b. Transition de phase ordre-désordre et transition de phase displacive

Dans la nature, nous distinguons deux principaux types de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Le premier type de transition porte le nom d'ordre-désordre. Dans cette situation, le matériau contient des moments dipolaires locaux orientés de manière aléatoire dont les corrélations mutuelles sont nulles dans la phase désordonnée, donnant alors une polarisation globale nulle. À la transition vers la phase ferroélectrique, les interactions qui se produisent entre les moments dipolaires locaux permettent leur alignement corrélé, faisant alors apparaître une polarisation globale non nulle dans la phase ordonnée. Ce type de transition a été observé dans les matériaux à liaison hydrogène comme le sel de rochelle de formulation $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [145,146].

En revanche, dans une transition de phase displacive la polarisation est le résultat des déplacements des ions en dehors de leurs positions de haute symétrie. En effet, dans la phase paraélectrique de haute symétrie, le composé ne présente pas de moments dipolaires, même à l'échelle locale, généralement car le matériau dans la phase paraélectrique cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique. Au moment de la transition, les déplacements ioniques engendrent des polarisations locales dont la résultante est non-nulle. Le mouvement ionique a pour effet de diminuer les éléments de symétrie du matériau qui se trouve alors dans la phase ferroélectrique de basse symétrie (suppression du centre d'inversion). Ce type de transition a été observé expérimentalement dans le titanate de baryum BaTiO_3 [147].

3. Domaines ferroélectriques et comportement d'hystérésis de la polarisation

Dans le cas réel, après la transition à l'état ferroélectrique, le matériau se divise en différentes régions qui se distinguent par l'orientation de leurs propres polarisations. La région qui est caractérisée par des polarisations uniformément orientées est appelée un domaine ferroélectrique. Ces domaines sont séparés par des parois de domaines. Les domaines ferroélectriques se forment afin de minimiser l'énergie électrostatique des champs dépolarisants ainsi que l'énergie élastique

qui est générée pendant la transition de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. Les champs dépolarisants se développent chaque fois qu'une distribution non-homogène de la polarisation spontanée apparaît. Entre autre, la chute de la polarisation au niveau des joints de grains provoque de forts champs dépolarisants (≈ 10 kV/cm), défavorisant l'état d'un seul domaine ferroélectrique. La minimisation de l'énergie électrostatique associée s'effectue alors en divisant le ferroélectrique en domaines de polarisations opposées.

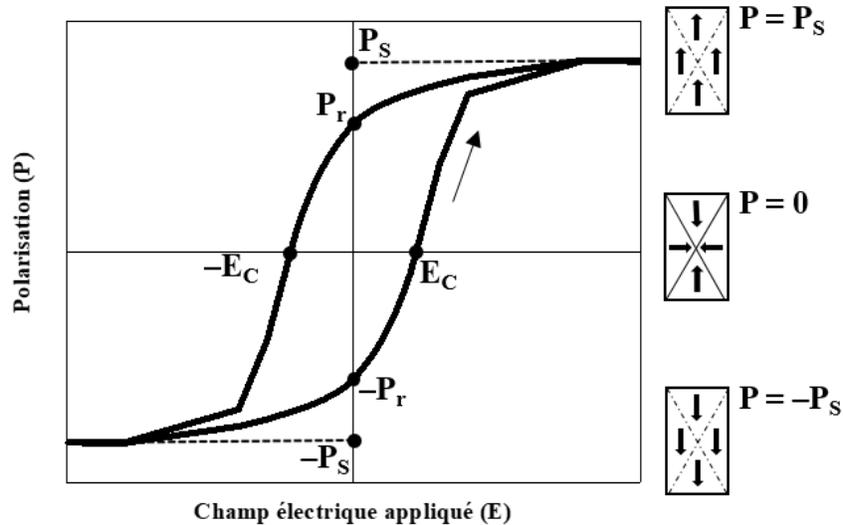


Figure 63 : Cycle d'hystérésis représentatif de l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un matériau ferroélectrique. Les encarts représentent une illustration schématique simplifiée d'une configuration possible des domaines ferroélectriques ainsi que des parois de domaines associées. Les grandeurs caractéristiques d'un cycle d'hystérésis ferroélectrique sont notées : P_s , P_r et E_C , représentant respectivement la polarisation à saturation, la polarisation rémanente, c'est-à-dire la polarisation qui reste présente lorsque le champ électrique n'est plus présent, ainsi que le champ coercitif, qui est le champ électrique "additionnel" nécessaire pour "annuler" la polarisation rémanente.

Lorsqu'il est dans son état polaire, un matériau ferroélectrique réel possède une polarisation non-nulle, dite polarisation spontanée. L'application d'un champ électrique externe permet de commuter la polarisation globale entre deux états d'équilibre. Dans ce type de matériau, la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué implique la présence de phénomènes irréversibles (le mouvement des parois de domaines) et elle est décrite par un cycle d'hystérésis, **Figure 63**. Suite à l'application d'un champ électrique qui augmente avec le temps, les parois de domaines ferroélectriques se déplacent de sorte que les domaines dont la polarisation est parallèle au champ appliqué croissent en volume au détriment des domaines dont la polarisation est orientée dans d'autres directions. À champ suffisamment élevé, la polarisation atteint une valeur maximale appelée polarisation à saturation (P_s), où tous les domaines sont

orientés dans une seule direction. Quand le champ appliqué diminue à partir de la saturation, la polarisation diminue jusqu'à atteindre une valeur non-nulle lorsque le champ électrique est nul, dite polarisation rémanente (P_r). P_r est toujours différente de zéro pour un ferroélectrique et elle représente la polarisation résiduelle quand l'excitation électrique n'est plus présente. Pour annuler cette polarisation résiduelle, il faut alors appliquer un champ électrique négatif additionnel, dit champ coercitif (E_C).

Remarque : Durant toute cette thèse, la polarisation et le champ électrique sont notés respectivement comme P et E et ils sont exprimés respectivement en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et kV/cm .

4. Les matériaux ferroélectriques relaxeurs

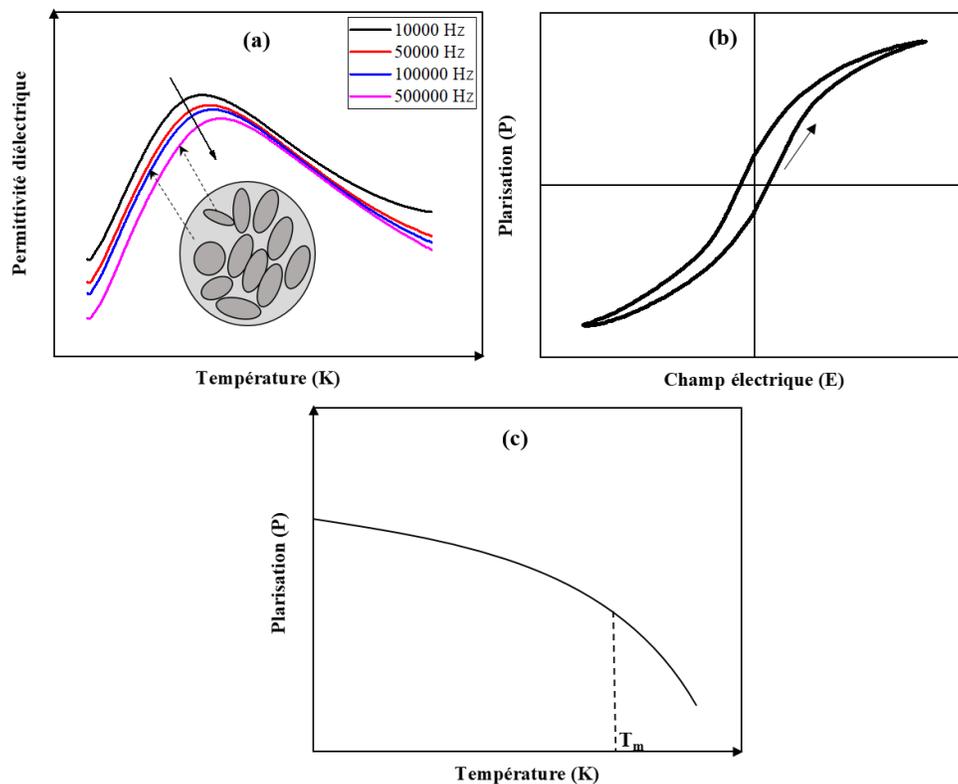


Figure 64 : (a) Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence de mesure pour un matériau relaxeur typique. L'encart de cette figure donne une illustration possible de l'origine de la relaxation qui est due à la présence des domaines microscopiques polaires dont les propriétés diélectriques sont dépendantes de la fréquence. (b) cycle d'hystérésis ferroélectrique représentant la variation de la polarisation en fonction d'un champ électrique pour un matériau relaxeur : Le cycle d'hystérésis est caractérisé par une polarisation rémanente et un champ coercitif réduits par rapport aux matériaux ferroélectriques classiques. (c) Variation de la polarisation en fonction de la température pour un matériau relaxeur où T_m est la température de maximum de permittivité.

Mise en évidence expérimentale

Un matériau relaxeur (ou un ferroélectrique relaxeur) est un ferroélectrique qui possède des propriétés diélectriques particulières. En se basant sur leur comportement diélectrique ainsi que sur la variation de leurs grandeurs physiques caractéristiques (polarisation, permittivité, résistivité ...) sous l'effet de différentes excitations physiques (champ électrique, température, contrainte ...), il est possible de reconnaître si le matériau étudié est un relaxeur ou non. Par contraste au comportement diélectrique d'un ferroélectrique classique (nous l'appelons également un ferroélectrique) (voir ci-dessus), nous discutons dans ce qui suit le comportement diélectrique des relaxeurs :

- Une des expériences les plus utilisées pour identifier un relaxeur est d'étudier la variation de sa permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences de mesure $\epsilon^f(T)$. Pour un relaxeur, $\epsilon^f(T)$ présente un pic large dont le maximum change de position dépendamment de la fréquence de mesure, i.e. le maximum de $\epsilon^f(T)$ est différent et se trouve à une température différente pour différente fréquence. Ce comportement est souvent nommé "transition diffuse". À chaque pic est associée une température caractéristique T_m (m : maximum) qui dépend à son tour de la fréquence. La **Figure 64(a)** donne une illustration de la variation de $\epsilon^f(T)$ pour une céramique relaxeure.
- La variation de la polarisation d'un matériau relaxeur en fonction d'un champ électrique appliqué décrit un cycle d'hystérésis (P-E) qui est caractérisé par une polarisation rémanente et un champ coercitif réduit. Le cycle d'hystérésis P-E peut alors être qualifié d'étroit : pour un champ suffisamment élevé les domaines polaires du relaxeur s'orientent avec le champ donnant lieu à une polarisation importante. Quand le champ est annulé, la plus part de ces domaines relaxent tout en revenant à leur état d'orientation aléatoire initiale, donnant lieu à une polarisation rémanente très faible et à un cycle d'hystérésis étroit (**Figure 64(b)**).
- Pour un ferroélectrique classique, la transition de phase s'effectue de façon abrupte avec une polarisation nulle pour $T > T_C$ qui devient non-nulle pour $T < T_C$. Par contraste, la polarisation d'un relaxeur diminue "douceusement" en fonction de la température avec une polarisation résiduelle non-nulle mais faible qui persiste même pour $T > T_m$ [148] (**Figure 64(c)**).

Modèles décrivant les matériaux relaxeurs

Plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer le comportement diélectrique des matériaux relaxeurs. L'idée de base de ces modèles est liée à la formation et à la dynamique de régions polaires locales (RPL).

- *G. Smolenskii et al* [149] ont proposé un modèle qui repose sur la fluctuation de la composition chimique à l'échelle locale. Ce modèle a permis d'expliquer la distribution statistique de la température de transition, mais il a échoué à expliquer le comportement de relaxation dans les matériaux qui ne présentent pas une fluctuation de leur composition.
- En partant du modèle de Smolenskii, *L. E. Cross* [150,151] a proposé un modèle de relaxation superparaélectrique par analogie avec le comportement superparamagnétique qui est observé à basse température dans les matériaux magnétiques [93]. Dans ce modèle le comportement de relaxation diélectrique étant attribué à la présence des micro ou nanoclusters superparaélectriques (régions polaires microscopiques) dont chacun est caractérisé par une température d'activation qui lui est propre. Par conséquent, l'apparition de l'ordre polaire ne s'effectue pas à la même température pour tous les clusters et le comportement de l'ensemble donne lieu à une relaxation diélectrique.
- *D. Viehland et al.* [152] ont établi que les interactions coopératives des clusters superparaélectriques peuvent produire un comportement de congélation des dipôles par analogie avec les systèmes exhibant un comportement verre de spin "spin-glass"¹⁸.
- C'est en étudiant l'effet du champ électrique sur la formation et la dynamique des clusters polaires que *H. Qian et L. Bursill* [148,153] ont proposé que le comportement de relaxation peut être associé à un moment dipolaire dans un potentiel à double puits. Selon ce modèle, le comportement de dispersion est le résultat des changements de tailles et des longueurs de corrélation¹⁹ des clusters en fonction de la température.

Au final, l'explication de la réponse diélectrique dans les systèmes relaxeurs est très complexe et nécessite des informations théoriques et expérimentales supplémentaires afin d'identifier l'origine des anomalies observées.

¹⁸ Un verre de spin : Aimant désordonné dont les spins magnétiques des atomes ne sont pas régulièrement alignés.

¹⁹ Longueur de corrélation : Définie comme la distance au-dessus de laquelle les RPL deviennent des régions non interactives

II. Propriétés magnétiques de la matière

Ce paragraphe donne un rappel bref des propriétés magnétiques de la matière. Cette partie permet au lecteur de mieux comprendre et suivre les discussions des propriétés magnétiques des céramiques et couches minces élaborées au cours de cette thèse.

Microscopiquement, les propriétés magnétiques de la matière sont le résultat du mouvement des électrons autour du noyau atomique (moment orbital) et sur eux-mêmes (moment du spin). Le moment magnétique de la matière est donc constitué d'une contribution orbitale et une contribution du spin.

Diamagnétisme

Un matériau diamagnétique est un matériau qui ne possède pas de moment magnétique permanent en l'absence du champ magnétique appliqué. Ce type de matériaux est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative et faible, qui ne varie pas avec la température. Lorsqu'un matériau diamagnétique est placé dans une région où règne un champ magnétique, il apparaît une aimantation induite (faible), qui est proportionnelle et antiparallèle au champ magnétique appliqué. Cet effet existe dans tous les matériaux. Néanmoins, il peut parfois être masqué par d'autres effets (paramagnétisme, ferromagnétisme...) plus importants quand ils coexistent ensemble dans un même matériau.

Paramagnétisme

Un matériau paramagnétique est constitué de moments magnétiques microscopiques orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation résultante (macroscopique) est nulle. L'application d'un champ magnétique externe a pour effet de partiellement orienter les moments magnétiques microscopiques. Ce mécanisme fait apparaître une aimantation globale non-nulle qui est orientée parallèlement et dans le même sens que le champ magnétique appliqué. Contrairement à un matériau diamagnétique, un matériau paramagnétique est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive de valeur relativement faible (mais plus importante en valeur que celle des matériaux diamagnétiques) qui est indépendante du champ magnétique. Cette susceptibilité varie linéairement avec l'inverse de la température selon la loi de Curie-Weiss.

Ordre magnétique spontané : matériaux ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique

Un matériau ferromagnétique est un matériau qui possède une aimantation spontanée en absence de tout champ magnétique extérieur. Cette aimantation peut être commutée à l'aide d'un champ magnétique appliqué. Ce type de matériau est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive, qui varie en fonction du champ magnétique appliqué. La variation de l'aimantation en fonction d'un champ appliqué dans un tel matériau est décrite à l'aide d'un cycle d'hystérésis. En effet, par analogie avec la ferroélectricité²⁰, un matériau ferromagnétique est formé par des domaines uniformément aimantés (domaines de Weiss), séparés par des barrières énergétiques, dits parois de domaines. Dans ces matériaux, deux types de parois de domaines peuvent être distingués. (i) Les parois de Bloch sont les régions entre les domaines de Weiss où les moments magnétiques changent d'orientation autour d'un axe perpendiculaire sur le plan de la paroi. (ii) Quant à elles, les parois de Néel forment les régions où l'orientation des moments magnétiques change dans un plan parallèle à celui de la paroi. Pendant que l'orientation de la polarisation spontanée dans un ferroélectrique est gouvernée par la symétrie du matériau, l'aimantation spontanée d'un ferromagnétique peut être orientée dans n'importe quelle direction, ce qui se traduit par des configurations plus complexes des parois de domaines. L'application d'un champ magnétique tend alors à déplacer les parois de sorte que les domaines d'aimantation parallèle au champ se développent au détriment du reste des domaines. À la saturation tous les domaines (en réalité la majorité) sont orientés parallèlement avec le champ magnétique, donnant lieu à une aimantation maximale, dite aimantation à saturation (M_S). Quand le champ magnétique appliqué est annulé une aimantation non-nulle persiste, qui est appelée aimantation rémanente (M_r). Pour ramener l'aimantation résiduelle d'un ferromagnétique à zéro, il faut appliquer un champ de signe opposé. Le champ qui annule l'aimantation est donc appelé champ coercitif (H_C).

Remarque : Durant toute cette thèse, l'aimantation et le champ magnétique sont notés respectivement comme M et H et ils sont exprimés respectivement en uem/cc et Oe.

²⁰ Historiquement, le ferromagnétisme fut découvert avant la ferroélectricité. Néanmoins nous avons adopté cet ordre pour respecter la méthodologie adoptée dans cette thèse

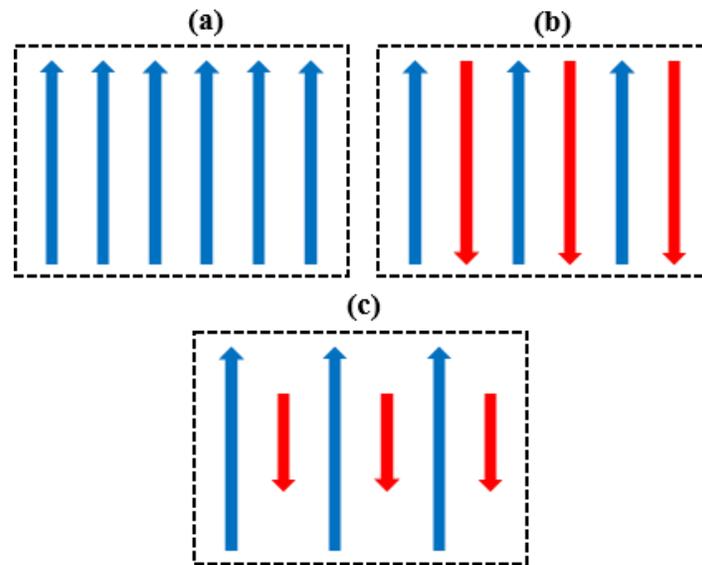


Figure 65 : Représentation schématique simplifiée de l'arrangement des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique (a), antiferromagnétique (b) et ferrimagnétique (c).

Nous trouvons dans la nature des systèmes magnétiques ordonnés, où il existe dans le matériau des moments magnétiques permanents même en l'absence de champ magnétique. Dans le cas du ferromagnétisme, tous les moments magnétiques microscopiques sont parallèles et orientés dans le même sens. L'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme, se distinguent des ferromagnétiques par l'orientation antiparallèle alternée de leurs moments magnétiques microscopiques permanents. Dans un matériau antiferromagnétique, les moments magnétiques disposés de façon antiparallèle sont de même grandeur, donnant lieu à une aimantation globale nulle. Un matériau présentant un couplage antiferromagnétique est alors caractérisé par une susceptibilité magnétique nulle ou très faible. Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont disposés de la même façon que dans un matériau antiferromagnétique (c'est-à-dire arrangés antiparallèlement), mais les moments magnétiques antiparallèles sont caractérisés par des amplitudes différentes, de sorte que l'aimantation résultante est non-nulle. La **Figure 65** donne une représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans le cas d'un ferromagnétique, un antiferromagnétique et un ferrimagnétique.

III. Les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques

Un matériau est multiferroïque s'il présente au moins deux propriétés ferroïques simultanément. Nous distinguons dans la nature trois propriétés ferroïques principales : les propriétés

ferroélectriques (y compris l'antiferroélectricité), les propriétés ferromagnétisme (y compris l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme) et les propriétés ferroélastiques.

De point de vue historique, la recherche sur les matériaux multiferroïques a débuté en Russie depuis la fin des années 50 en essayant de remplacer partiellement des ions diamagnétiques par des ions paramagnétiques en sites octaédriques dans des structures pérovskites [154]. A cette époque, ces matériaux ont été appelés des ferromagnétiques-ferroélectriques. Le terme multiferroïque a été utilisé pour la première fois en 1994 par Hans Schmid pour désigner les matériaux qui possèdent deux propriétés ferroïques ou plus [154]. Ensuite, ce terme fut communément utilisé pour qualifier les matériaux qui présentent des propriétés ferroélectriques et des propriétés magnétiques simultanément (**Figure 66**). Dans ce qui suit, nous regardons le couplage entre ces deux propriétés ferroïques ; il s'agit du couplage appelé couplage magnétoélectrique. Nous pouvons distinguer le couplage magnétoélectrique direct et le couplage magnétoélectrique indirect (**Figure 67**) :

- Couplage magnétoélectrique direct : Ce type de couplage est observé principalement dans les matériaux multiferroïques monophasés. Dans certaines structures – comme par exemple $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [155] et TbMnO_3 [156] – où l'ordre polaire n'apparaît que dans un état magnétique ordonné. La périodicité de l'ordre magnétique est généralement non-compatible avec celle du réseau cristallin, conduisant alors à la brisure du centre d'inversion et l'apparition d'une polarisation. Par conséquent, l'application d'un champ électrique qui agit sur l'ordre polaire a pour effet de modifier l'ordre magnétique, ce qui est à l'origine du couplage direct entre l'ordre polaire et l'ordre magnétique. De façon similaire, l'application d'un champ magnétique qui agit sur l'ordre magnétique, agit aussi sur l'ordre polaire.
- Couplage magnétoélectrique indirect : ce couplage est en général présent dans les matériaux où les propriétés ferroélectriques et les propriétés magnétiques proviennent de deux phases ou structures différentes (composites, hétérostructures ...) [11]. Dans ce cas, l'ordre polaire et l'ordre magnétiques sont couplés par l'intermédiaire des propriétés élastiques à l'interface entre les phases piézoélectriques (par exemple ferroélectriques) et magnétiques (la piézoélectricité et le piézomagnétisme ...) [157].

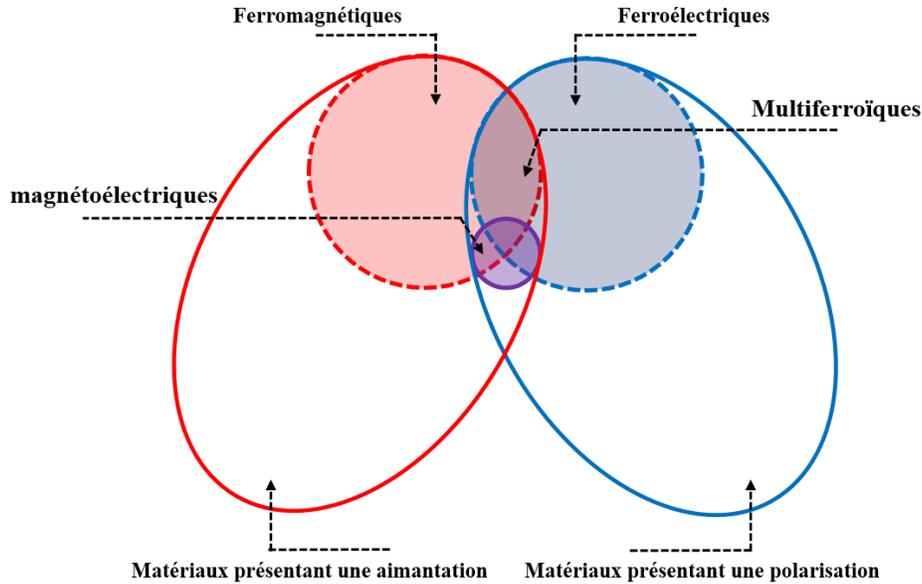


Figure 66 : Schéma des relations entre les matériaux ferroélectriques et magnétiques comme sous-ensemble des matériaux qui présentent une polarisation et une aimantation spontanée dont la présence simultanée donne lieu aux propriétés multiferroïques et magnétoélectriques.

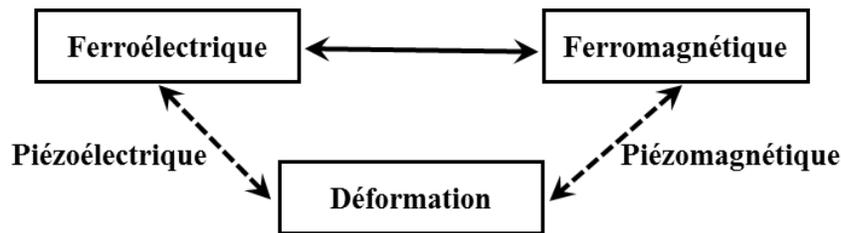


Figure 67 : Illustration schématique montrant la différence entre un couplage magnétoélectrique direct (flèche continue) et un couplage magnétoélectrique indirect (flèches interrompues). Le couplage indirect se passe à travers la déformation du matériau par effet piézoélectrique (électrostrictif) ou piézomagnétique (magnétostrictif).

Description thermodynamique de l'effet magnétoélectrique

De façon similaire aux systèmes ferroélectriques, l'effet magnétoélectrique dans un cristal monphasé peut être décrit à l'aide de la théorie de Landau en écrivant son énergie libre (F) en termes de composantes du champ électrique E_i ainsi qu'en termes de composantes du champ magnétique H_i . Considérons un matériau non-ferroïque homogène en absence de contraintes. L'énergie libre d'un tel système s'écrit en sommation d'Einstein comme [157,158] :

$$-F(E, H) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \left[\alpha_{ij} E_i H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k \right] + \dots \quad (29)$$

- Le premier terme de l'énergie libre décrit la réponse électrique en présence d'un champ électrique avec ε_0 et ε_{ij} sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité du composé (tenseur de rang 2).
- Le deuxième terme décrit la réponse magnétique en présence d'un champ magnétique avec μ_0 et μ_{ij} sont respectivement la perméabilité du vide et la perméabilité du composé (tenseur de rang 2).
- Le troisième terme (terme dans le cadre rectangulaire) décrit le couplage magnétoélectrique :
 - α_{ij} est un tenseur de rang 2 qui décrit le couplage magnétoélectrique linéaire.
 - β_{ijk} et γ_{ijk} sont deux tenseurs de rang 3 décrivant des couplages magnétoélectriques d'ordre supérieur (quadratique).

Dans ce cas, la polarisation (P_i) et l'aimantation (M_i) peuvent être obtenues en différenciant l'énergie libre du système par rapport au champ électrique (E_i) et champ magnétique (H_i), respectivement. L'effet magnétoélectrique peut alors être déduit de l'expression de (P_i) et l'aimantation (M_i) en prenant $E_i = 0$ dans le premier cas et $H_i = 0$ dans le deuxième cas [157,159].

$$P_i(H_i) = \left(-\frac{\partial F}{\partial E_i} \right) = \alpha_{ij}H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}H_jH_k + \dots \quad (30)$$

$$M_i(E_i) = \left(-\frac{\partial F}{\partial H_i} \right) = \alpha_{ij}E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2}E_jE_k + \dots \quad (31)$$

Dans un matériau ferroïque la situation est plus compliquée et nécessite de tenir en compte la dépendance de la permittivité et la perméabilité aux différentes excitations (champ électrique et champ magnétique). Par conséquent, pour un matériau ferroïque (présentant un ordre ferroélectrique et/ou un ordre ferromagnétique) il est possible d'utiliser la polarisation ou l'aimantation comme paramètres d'ordre pour développer l'énergie libre ce qui permet de rejoindre la théorie standard de Landau [157].

Dans notre discussion du couplage magnétoélectrique, nous avons aussi ignoré l'effet des contraintes élastiques qui peuvent être appliquées et agissent sur le composé magnétoélectrique. En particulier, si nous tenons compte de l'effet piézoélectrique (ou de l'effet électrostrictif) nous devons ajouter à l'énergie libre des termes proportionnels aux contraintes et qui varient

linéairement (ou quadratiquement) en fonction de E_i . De même, des termes supplémentaires dépendants de H_i doivent être ajoutés à F si nous tenons compte de l'effet piézomagnétique (ou magnétostrictif) [160].

Production scientifique dans le cadre de la thèse

Liste de publications

1. **T. Hajlaoui**, C. Harnagea, M. Josse, A. Pignolet, Improvement of magnetism and microscopic study of magnetoelectric coupling in $\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanocomposite thin films synthesized by laser ablation, à soumettre dans "The Journal of Physical Chemistry C".
2. **T. Hajlaoui**, C. Chabanier, C. Harnagea, A. Pignolet, Epitaxial $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based multiferroic nanocomposite thin films with tetragonal tungsten bronze structure, *Scr. Mater.* 136 (2017) 1–5.
3. **T. Hajlaoui**, C. Harnagea, A. Pignolet, Influence of lanthanide ions on multiferroic properties of $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} and Nd^{3+}) thin films grown on silicon by pulsed laser deposition, *Mater. Lett.* 198 (2017) 136–139.
4. **T. Hajlaoui**, C. Harnagea, D. Michau, M. Josse, A. Pignolet, Highly oriented multiferroic $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based composite thin films with tetragonal tungsten bronze structure on silicon substrates, *J. Alloys Compd.* 711 (2017) 480–487.
5. **T. Hajlaoui**, L. Corbellini, C. Harnagea, M. Josse, A. Pignolet, Enhanced ferroelectric properties in multiferroic epitaxial $\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}$ thin films grown by pulsed laser deposition, *Mater. Res. Bull.* 87 (2017) 186–192.
6. **T. Hajlaoui**, M. Josse, C. Harnagea, A. Pignolet, Tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based composite thin films multiferroic at room temperature, *Mater. Res. Bull.* 86 (2017) 30–37.
7. L. Corbellini, **T. Hajlaoui**, C. Harnagea, A. Pignolet, The Quest for new Room Temperature Lead-free Multiferroic Thin Films, in: *CANSMART 2015 Int. Conf. Smart Mater. Struct. SMN 2015 5th Int. Conf. Smart Mater. Nanotechnol. Eng.*, Vancouver, 2015.

Compte-rendus de conférences

1. **T. Hajlaoui**, M. Pinsard, C. Harnagea, A. Pignolet, F. Légaré, Ferroelectric and optical properties of $\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based thin films grown by pulsed laser deposition, présentation orale à la conférence Photonics North, Juin 6-7, 2017, Ottawa, ON, Canada.
2. **T. Hajlaoui**, M. Pinsard, C. Harnagea, A. Pignolet, F. Légaré, Ferroelectric and optical properties of tetragonal tungsten bronze-based epitaxial thin films, présentation orale à la conférence Plasma-Québec, Mai 17-18, 2017, Montréal, QC, Canada.
3. **T. Hajlaoui**, L. Corbellini, M. Josse, A. Pignolet, The Quest for Thin Films of Room Temperature Multiferroic/Magnetoelectric Materials, présentation par affiche à la conférence 4^e Atelier du GdRI-NMC Nanomatériaux multifonctionnels contrôlés, Juin 12-14, 2017, Montréal, QC, Canada.
4. **T. Hajlaoui**, M. Josse, A. Pignolet, Room-temperature multiferroic thin films deposited by pulsed laser deposition from ceramic targets of $\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}$, présentation par affiche à la conférence Electroceramics XV conference, Juin 27-29, 2016, Limoges, France.
5. **T. Hajlaoui**, M. Josse, A. Pignolet, New room-temperature multiferroic thin films of $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln = Eu and Sm) deposited by pulsed laser deposition, presentation par affiche à la conférence The Canadian Association of Physicists congress, Juin 13-17, 2016, Ottawa, ON, Canada. Atteint la demi-finale.
6. **T. Hajlaoui**, C. Harnagea, A. Pignolet, New multiferroic thin films based on tetragonal tungsten bronze structure $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln = Eu and Sm) deposited by pulsed laser deposition, presentation orale à la conference Plasma-Québec, Juin 1-2, 2016, Montréal, QC, Canada.
7. **T. Hajlaoui**, M. Josse, A. Pignolet, New room-temperature multiferroic epitaxial thin films of $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln = Eu and Sm) grown by pulsed laser ablation, presentation orale à la conférence Photonics North, Mai 24-26, 2016, Ville de Québec, QC, Canada.
8. **T. Hajlaoui**, C. Harnagea, A. Pignolet, Ferroelectric and structural properties of lanthanides-doped tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ thin films prepared by pulsed laser ablation, presentation par affiche à la conférence Advanced functional materials (AFM), 29 juin au 3 juillet, 2015, Stony Brook, New York, USA.

9. **T. Hajlaoui**, M. Josse, A. Pignolet, Ferroelectric thin films of lanthanides-doped tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ grown by pulsed laser deposition, présentation orale à la conférence Plasma-Quebec, Juin 3-5 2015, Montréal, QC, Canada.
10. **T. Hajlaoui**, D. Michau, M. Josse, A. Pignolet, Study of structural and ferroelectric properties of tetragonal tungsten bronze thin films $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ grown by pulsed laser deposition, présentation par affiche à la conférence E-MRS, May 11-15 2015, Lille, France. Prix de meilleure présentation par affiche.
11. **T. Hajlaoui**, R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, A. Pignolet, Physical and structural study of tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ thin films, présentation par affiche à la conférence Electroceramics XIV, Juin 16-20 2014, Bucharest, Roumanie. Prix de meilleure présentation par affiche.
12. **T. Hajlaoui**, R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, A. Pignolet, Characterization of tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln = Eu, Sm, La, Pr, Nd) thin films grown by pulsed laser deposition, présentation par affiche à la conférence Plasma-Québec, Juin 04-06 2014, Montréal, Québec, Canada.
13. **T. Hajlaoui**, R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, A. Pignolet, Study of structural and physical properties of tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ thin films, présentation par affiche à la conférence Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/IWATMD/PFM), Mai 12-16 2014, Penn State University in State College, PA, USA.

Références

- [1] M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Muhll, O. Nguyen, M. Maglione, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1118–1123.
- [2] R. Ramesh, N.A. Spaldin, *Nat. Mater.* 6 (2007) 21–29.
- [3] F. Yang, M.H. Tang, Z. Ye, Y.C. Zhou, X.J. Zheng, J.X. Tang, J.J. Zhang, J. He, *J. Appl. Phys.* 102 (2007).
- [4] M. Bibes, A. Barthélémy, *Nat. Mater.* 7 (2008) 425–426.
- [5] T. Mikolajick, C. Dehm, W. Hartner, I. Kasko, M.J. Kastner, N. Nagel, M. Moert, C. Mazure, *Microelectron. Reliab.* 41 (2001) 947–950.
- [6] W. Kleemann, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 1–4.
- [7] W. Kinney, F.D. Gealy, in: *Solid-State Circuits Conf. 1994, IEEE Xplore, 1994*, pp. 93–94.
- [8] J.-M. Hu, T. Nan, N.X. Sun, L.-Q. Chen, *MRS Bull.* 40 (2015) 728–735.
- [9] D.A. Sanchez, N. Ortega, A. Kumar, R. Roque-Malherbe, R. Polanco, J.F. Scott, R.S. Katiyar, *AIP Adv.* 1 (2011).
- [10] Y. Hamasaki, T. Shimizu, H. Taniguchi, T. Taniyama, S. Yasui, M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 1–5.
- [11] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 1–35.
- [12] M. Josse, *Des Fluorures Aux Ferroïques, L’empire de La Cristallographie*, Université de Bordeaux, 2012.
- [13] A. Magnéli, *Ark. Kem.* 1 (1949) 213.
- [14] A. Magnéli, *Ark. Kem.* 1 (1949) 966.
- [15] A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 315–324.
- [16] L.M. Kahn, J. Ruvalds, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 5652–5660.
- [17] J.P. Remeika, T.H. Geballe, B.T. Matthias, *Phys. Lett. A* 24A (1967) 565–566.
- [18] R. Sweedler, M.A. Jensen, S. Broadston, T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* 13 (1964) 746–747.
- [19] F. Kubel, M. Pantazi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 752–756.
- [20] Y. Han, M. Yang, Y. Zhang, J. Xie, D. Yin, C. Li, *Chem. Mater.* 28 (2016) 3139–3147.
- [21] M. V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud, M.S. Molokeev, A. V. Kartashev, E.I. Pogoreltsev, O.A. Bayukov, *J. Fluor. Chem.* 168 (2014) 204–211.
- [22] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 4352–4363.
- [23] A. Rotaru, A.J. Miller, D.C. Arnold, F.D. Morrison, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 372 (2014) 1–13.
- [24] E.O. Chi, A. Gandini, K.M. Ok, L. Zhang, P.S. Halasyamani, *Chem. Mater.* 30 (2004) 3616–3622.

-
- [25] C.D. Capio, E.F. Dearborn, W.A. Bonner, R. November, C.N.B. Hannay, *Mat. Res. Bull.* 3 (1968) 47–57.
- [26] A.J. Miller, A. Rotaru, D.C. Arnold, F.D. Morrison, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 10738–10745.
- [27] J. Gardner, F.D. Morrison, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 11687–11695.
- [28] N. Wakiya, J. Wang, A. Saiki, K. Shinozaki, N. Mizutani, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1071–1075.
- [29] S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 2355–2364.
- [30] V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko, D. Nuzhnyy, K. Knížek, M. Savinov, J. Petzelt, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 1–7.
- [31] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 5048–5057.
- [32] P. Labbé, B. Raveau, J. Schneck, J.C. Tolédano, H. Leligny, *J. Phys. Condens. Matter* 2 (1989) 25–43.
- [33] S. Ijima, J.G. Allpress, *Acta Crystallogr. Sect. A* (1972) 22–29.
- [34] S. Ijima, *Acta Crystallogr. Sect. A* (1978) 922–931.
- [35] X.L. Zhu, K. Li, X.M. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 329–338.
- [36] J.R. Sun, G.H. Rao, J.K. Liang, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1900–1902.
- [37] E. C. Subbarao, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1961) 1959–1962.
- [38] X. Zhu, M. Fu, M.C. Stennett, P.M. Vilarinho, I. Levin, C.A. Randall, J. Gardner, F.D. Morrison, I.M. Reaney, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3250–3261.
- [39] G. Goodman, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 368–372.
- [40] M.P. Trubelja, E. Ryba, D.K. Smith, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1435–1443.
- [41] E. Castel, “Synthèse de Nouveaux Matériaux Multiferroïques Au Sein de La Famille Des Bronzes Quadratiques de Formule $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$,” université de bordeaux 1, 2009.
- [42] G.C. Miles, M.C. Stennett, I.M. Reaney, A.R. West, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 798–802.
- [43] M.C. Stennett, I.M. Reaney, G.C. Miles, D.I. Woodward, A.R. West, C.A. Kirk, I. Levin, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 1–7.
- [44] P.J. Lin, L.A. Bursill, *Acta Crystallogr. Sect. B* 43 (1987) 504–512.
- [45] J. Schneck, J.C. Toledano, R. Whatmore, F.W. Ainger, *Ferroelectrics* 36 (1981) 327–330.
- [46] L.A. Bursill, P.J. Lin, *Acta Cryst. B* 43 (1987) 49–56.
- [47] M. Josse, P. Heijboer, M. Albino, F. Molinari, F. Porcher, R. Decourt, D. Michau, E. Lebraud, P. Veber, M. Velazquez, M. Maglione, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 5428–5435.
- [48] M. Eßer, M. Burianek, D. Klimm, M. Mühlberg, *J. Cryst. Growth* 240 (2002) 1–5.
- [49] Sébastien Vigne Thèse, Synthèse et Gravure de Couches Minces Électro-Optiques de $CaXBa_{1-x}Nb_2O_6$ Pour Le Développement de Dispositifs Photoniques, Université du Québec, 2015.
- [50] M. Chauvet, A. Guo, G. Fu, G. Salamo, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 1–5.
-

-
- [51] A. Infortuna, Pulsed Laser Deposition of (Srba) Nb₂O₆ Thin Films and Their Properties, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- [52] J.E. Geusic, H.J. Levinstein, J.J. Rubin, S. Singh, L.G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* 11 (1967) 269–271.
- [53] M. Khachane, A. Moure, M. Elaati, A. Zegzouti, M. Daoud, A. Castro, *J. Alloys Compd.* 424 (2006) 231–236.
- [54] W. Zhang, N. Kumada, T. Takei, Y. Yonesaki, N. Kinomura, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 844–850.
- [55] P.H. Fang, R.S. Roth, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) S278.
- [56] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, S. Yu, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 1–6.
- [57] M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, A. Bellemain, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 5302–5309.
- [58] S. Ando, K. Konakahara, S. Okamura, T. Tsukamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1369–1372.
- [59] A. Gabelotaud, J. Aubree, B. Joukoff, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 1766–1785.
- [60] E. Castel, P. Veber, M. Albino, M. Velázquez, S. Pechev, D. Denux, J.P. Chaminade, M. Maglione, M. Josse, *J. Cryst. Growth* 340 (2012) 156–165.
- [61] M. Albino, P. Veber, E. Castel, M. Velazquez, K. Schenk, G. Chapuis, M. Lahaye, S. Pechev, M. Maglione, M. Josse, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 2817–2825.
- [62] M. Albino, P. Veber, S. Pechev, M. Maglione, *Cryst. Growth Des.* 15 (2014) 500–512.
- [63] M. Kinka, M. Josse, E. Castel, S. Bagdzevicius, V. Samulionis, R. Grigalaitis, J. Banys, M. Maglione, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 59 (2012) 1879–1882.
- [64] E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 1–5.
- [65] V.A. Stephanovich, *J. Physics. Condens. Matter* 22 (2010) 235902.
- [66] *Europhys. News* 40/6 p.18 (2009) 15.
- [67] F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1709–1716.
- [68] W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel, *J. Phys. Condens. Matter* 17 (2005) 7753–7753.
- [69] I.Y. Gershov, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 2 (1963) 227–234.
- [70] S. Capraro, J.P. Chatelon, M. Le Berre, H. Joisten, T. Rouiller, B. Bayard, D. Barbier, J.J. Rousseau, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) e1805–e1806.
- [71] H.-W. Zhang, J. Li, H. Su, T.-C. Zhou, Y. Long, Z.-L. Zheng, *Chinese Phys. B* 22 (2013) 1–21.
- [72] M.P. Sharrock, L.W. Carlson, *IEEE Trans. Magn.* 31 (1995) 2871–2876.
- [73] E. Castel, M. Josse, F. Roulland, D. Michau, L. Raison, M. Maglione, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1773–1777.
- [74] L. Pintilie, *Ferroelectr. Phys. Eff.* (2009) 101–134.
- [75] R. Tang, H. Zhou, R. Zhao, J. Jian, H. Wang, J. Huang, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 115305 (2016) 1–6.
- [76] O. Gautreau, C. Harnagea, L. Gunawan, G.A. Botton, F. Normandin, T. Veres, L. Pintilie, M.

-
- Alexe, A. Pignolet, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 1–6.
- [77] M. Mohebbi, C. Vittoria, *J. Magn. Magn. Mater.* 344 (2013) 158–161.
- [78] R. Nechache, W. Huang, S. Li, F. Rosei, *Nanoscale* 8 (2016) 3237–3243.
- [79] A. Shiotari, Y. Sugimoto, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14313.
- [80] S.K. Park, T. Higuchi, T. Yamasaki, Y. Suzuki, K. Gotoh, T. Hattori, T. Tsukamoto, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 84108.
- [81] T. Yamasaki, T. Higuchi, T. Hattori, T. Tsukamoto, *J. Alloys Compd.* 449 (2008) 40–43.
- [82] V.G. Kostishyn, L. V. Panina, A. V. Timofeev, L. V. Kozhitov, A.N. Kovalev, A.K. Zyuzin, *J. Magn. Magn. Mater.* 400 (2016) 327–332.
- [83] X. Wang, M. Li, C. Zhou, M. Wang, W. Lu, *Ceram. Int.* 40 (2014) 39–45.
- [84] W. Chen, S. Kume, C. Duran, K. Watari, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 647–653.
- [85] V.G. Kostishin, L. V. Panina, L. V. Kozhitov, A. V. Timofeev, A.K. Zyuzin, A.N. Kovalev, *Tech. Phys.* 60 (2015) 1189–1193.
- [86] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, *World J. Nano Sci. Eng.* 2 (2012) 154–160.
- [87] A. Infortuna, P. Muralt, M. Cantoni, N. Setter, A. Infortuna, P. Muralt, M. Cantoni, N. Setter, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 1–7.
- [88] K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S.L. Reddy, T. Endo, *Adv. Mater. Phys. Chem.* 3 (2013) 72–89.
- [89] L. Jin, F. Li, S. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 1–27.
- [90] D. Damjanovic, *Reports Prog. Phys.* 61 (1998) 1267–1324.
- [91] N. Balke, I. Bdikin, S. V. Kalinin, A.L. Kholkin, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1629–1647.
- [92] C. Harnagea, M. Azodi, R. Nechache, C.-V. Cojocaru, V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, P. Nanni, F. Rosei, a. Pignolet, *Phase Transitions* 86 (2013) 635–650.
- [93] N. Lakshmi, V. Sebastian, K. Venugopalan, B. Aktas, F. Mikailov, in: B. Aktas, F. Mikailov (Eds.), *Adv. Nanoscale Magn., Springer Proceedings in Physics*, 2009, pp. 21–35.
- [94] M. Chipara, D. Hui, J. Sankar, D. Leslie-pelecky, A. Bender, L. Yue, *Compos. Part B* 35 (2004) 235–243.
- [95] S. Che, J. Wang, Q. Chen, P. Condens, S. Che, J. Wang, Q. Chen, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) L335–L339.
- [96] H. Zhang, H. Shen, J. Zhou, X. Liu, 2 (2009) 1033–1035.
- [97] J.T. Clemens, *Bell Labs Tech. J.* 2 (2002) 76–102.
- [98] R. Thomas, J.F. Scott, D.N. Bose, R.S. Katiyar, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 1–17.
- [99] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, *J. Theor. Appl. Phys.* 6 (2012) 1–8.
- [100] T. Hajlaoui, M. Josse, C. Harnagea, A. Pignolet, *Mater. Res. Bull.* (2016).
- [101] R.M.M. C.S. Lynch, L. Chen, W. Yang, Z. Suo, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 6 (1995) 191–198.
-

-
- [102] J. Shieh, J.E. Huber, N.A. Fleck, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 95–109.
- [103] D.-H. Do, P.G. Evans, E.D. Isaacs, D.M. Kim, C.B. Eom, E.M. Dufresne, *Nat. Mater.* 3 (2004) 365–369.
- [104] L. Zhang, J. Chen, H. Zhao, L. Fan, Y. Rong, J. Deng, R. Yu, X. Xing, *Dalton Trans.* 42 (2013) 585–590.
- [105] S.H. Baek, C.M. Folkman, J.W. Park, S. Lee, C.W. Bark, T. Tybell, C.B. Eom, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1621–1625.
- [106] P. Shepherd, K.K. Mallick, R.J. Green, *J. Magn. Magn. Mater.* 311 (2007) 683–692.
- [107] D. Primc, D. Makovec, D. Lisjak, M. Drofenik, *Nanotechnology* 20 (2009) 315605.
- [108] S. Che, J. Wang, Q.W. Chen, *J. Physics-Condensed Matter* 15 (2003) L335–L339.
- [109] J. Wang, Q. Chen, S. Che, *J. Magn. Magn. Mater.* 280 (2004) 281–286.
- [110] A. Lisfi, J.C. Lodder, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 12339–12352.
- [111] R. Bodeux, D. Michau, M. Maglione, M. Josse, *Mater. Res. Bull.* 81 (2016) 49–54.
- [112] D. Michau, A. Simon, M. Maglione, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 75407 (2009) 75407.
- [113] C. Scheuerlein, G. Arnau, P. Alknes, N. Jimenez, B. Bordini, A. Ballarino, M. Di Michiel, L. Thilly, T. Besara, T. Siegrist, *Supercond. Sci. Technol.* 27 (2014) 25013.
- [114] H.-I. Hsiang, F.-S. Yen, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1053–1060.
- [115] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott, *October* 77 (2005) 1083–1130.
- [116] S. Vigne, S.M. Hossain, S.M. Humayun Kabir, J. Margot, K. Wu, M. Chaker, *Opt. Mater. Express* 5 (2015) 2404–2414.
- [117] J. Melorose, R. Perroy, S. Careas, in: Robert Eason (Ed.), *Statew. Agric. L. Use Baseline 2015*, 2015.
- [118] Can Wang, B.L. Cheng, S.Y. Wang, H.B. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, G.Z. Yang, *Thin Solid Films* 485 (2005) 82–89.
- [119] C. Wang, M. Takahashi, H. Fujino, X. Zhao, E. Kume, T. Horiuchi, S. Sakai, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 54104.
- [120] D. Hong, L. Liu, X. Song, Y. Li, *J. Supercond. Nov. Magn.* 24 (2011) 1707–1713.
- [121] C. Sun, J. Wang, H. Kang, J. Chen, M.J. Kim, X. Xing, *Dalton Trans.* 39 (2010) 9952–9955.
- [122] J. Chen, W. Xing, Q. Yun, W. Gao, C. Nie, S. Zhao, *Electron. Mater. Lett.* 11 (2015) 601–608.
- [123] R.C.G. Naber, K. Asadi, P.W.M. Blom, D.M. De Leeuw, B. De Boer, *Adv. Mater.* 22 (2010) 933–945.
- [124] J.F. Scott, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4567–4574.
- [125] C. Harnagea, C.V. Cojocaru, A. Pignolet, *MRS Proc.* 902 (2005) 1–6.
- [126] C. Harnagea, M. Alexe, J. Schilling, J. Choi, R.B. Wehrspohn, D. Hesse, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1827–1829.
-

-
- [127] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 242–244.
- [128] J. Tauc, A. Menth, *J. Non. Cryst. Solids* 8–10 (1972) 569–585.
- [129] W.C. Liu, C.L. Mak, K.H. Wong, D.Y. Wang, H.L.W. Chan, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 1–6.
- [130] A. Liu, R. Jones, L. Liao, D. Samara-rubio, *Nature* 427 (2004) 615–618.
- [131] M. Thakur, J. Xu, A. Bhowmik, L. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 635–637.
- [132] Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J.H. Bechtel, L.R. Dalton, B.H. Robinson, W.H. Steier, *Science* 288 (2000) 119–122.
- [133] Dieter Schwarzenbach, *Cristallographie*, 1e édition, École polytechnique fédérale de Lausanne, Lausanne, 1996.
- [134] J. Schneck, D. Françoise, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 383–388.
- [135] A. Surmin, P. Fertey, D. Schaniel, T. Woike, *Acta Crystallogr. Sect. B* 62 (2006) 228–235.
- [136] I. Levin, M.C. Stennett, G.C. Miles, D.I. Woodward, A.R. West, I.M. Reaney, *IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.* 122908 (2007) 266–268.
- [137] S. Volkov, R. Bubnova, N. Bolotina, M. Krzhizhanovskaya, O. Belousova, S. Filatov, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 71 (2015) 489–497.
- [138] T. Woike, V. Petříček, M. Dušek, N.K. Hansen, P. Fertey, C. Lecomte, A. Arakcheeva, G. Chapuis, M. Imlau, R. Pankrath, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 59 (2003) 28–35.
- [139] H.A. Graetsch, C.S. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 68 (2012) 101–106.
- [140] S.S. Gevorgian, A.K. Tagantsev, A.K. Vorobiev, in: *Tuneable Film Bulk Acoust. Wave Reson.*, Springer, 2013, pp. 17–54.
- [141] D.G. Schlom, L.-Q. Chen, C.-B. Eom, K.M. Rabe, S.K. Streiffer, J.-M. Triscone, *Annu. Rev. Mater. Res* 37 (2007) 589–626.
- [142] S. V Kalinin, A.N. Morozovska, L.Q. Chen, B.J. Rodriguez, *Reports Prog. Phys.* 73 (2010) 1–67.
- [143] C. Kittel, P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics*, 7^{ème} ed, John Wiley & Sons, 1986.
- [144] N.W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, College ed, Thomson Learning, 1976.
- [145] J. Valasek, *Phys. Rev.* 17 (1921) 475–481.
- [146] M. Takashige, S.-I. Hamazaki, *Ferroelectrics* 266 (2002) 125–130.
- [147] G.H. Kwei, a C. Lawson, S.J.L. Billinge, S.W. Cheong, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 2368–2377.
- [148] A. Peláiz-Barranco, F. Calderón-Piñar, O. García-Zaldívar, Y. González-Abreu, in: *Adv. Ferroelectr.*, InTech, 2016, pp. 85–107.
- [149] G. Smolenski, V. Alsapov, S. Popov, *Sov. Phys. Sol. Sta.* 2 (1961) 2584.
- [150] L.E. Cross, *Ferroelectrics* 76 (1987) 241–267.
- [151] L.E. Cross, *Ferroelectrics* 151 (1994) 305–320.
- [152] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 2916–2921.
-

-
- [153] H. Qian, L.A. Bursill, *Int. J. Mod. Phys. B* 10 (1996) 2007–2025.
- [154] H. Schmid, *Ferroelectrics* 162 (1994) 317–338.
- [155] T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 1–4.
- [156] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature* 426 (2003) 55–58.
- [157] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, J. F, *Nature* 442759 (2006) 759–765.
- [158] W.F. Brown, R.M. Horneigh, S. Shtrikman, *Phys. Rev.* 168 (1967) 574–577.
- [159] S. V. Suryanarayana, *Bull. Mater. Sci.* 17 (1994) 1259–1270.
- [160] H. Grimmer, *Acta Crystallogr. Sect. A* 48 (1992) 266–271.