

**Université du Québec
INRS - Énergie, Matériaux et Télécommunications**

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES
ÉPITAXIÉES DE MATÉRIAUX MULTIFERROIQUES**

**Par
Riad NECHACHE**

**Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'énergie et des matériaux**

Jury d'évaluation

**Président du jury
et examinateur interne**

**Prof. Andreas Ruediger
INRS-Énergie, Matériaux
et Télécommunications**

Examineur externe

**Prof. Arthur Yelon
du département de génie physique
de l'École Polytechnique
de Montréal**

Examineur externe

**Dr. Manuel Bibes
de l'Unité Mixte de Physique
CNRS-Thales (UMR)
à Orsay (France)**

Examineur interne

**Dr. Teodor Veres
de l'Institut des Matériaux
Industriels CNRC
à Boucherville**

Directeur de recherche

**Prof. Alain Pignolet
INRS-Énergie, Matériaux
et Télécommunications**

Résumé

Ce travail de thèse avait pour objectif premier la synthèse du matériau $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) sous forme de couches minces monophasées. Le BFCO n'avait jamais été fabriqué et le synthétiser était un défi intéressant en soi que nous avons essayé de relever avec succès. La croissance de films minces de BFCO a été réalisée par l'ablation laser (PLD). Cette méthode de dépôt permet d'avoir un contrôle sur la composition chimique et la structure des matériaux, et a connu des succès retentissants particulièrement pour les oxydes complexes. L'élaboration de ce matériau étant basée sur la fabrication de couches minces de BiFeO_3 (BFO) - le matériau multiferroïque le plus étudié à ce jour - le point de départ de l'étude sur le BFCO s'est faite logiquement en se référant à nos travaux précédents sur le BFO, ainsi qu'à la littérature récente abondante à ce sujet. Nous nous sommes donc appuyé sur les conditions optimales de la croissance épitaxiale par *PLD* de couches de BFO obtenues dans notre groupe, que nous avons utilisé pour guider nos études préliminaires sur la synthèse de couches minces de BFCO. Ensuite, ces conditions ont été améliorées et affinées au fur et à mesure que le projet avançait.

Notre second but - tout aussi ambitieux - était de comprendre l'origine des différences entre le BFO et le BFCO, ainsi que les raisons pour lesquelles ce dernier est tellement supérieur au BFO - notamment il possède une magnétisation tout à fait appréciable à température ambiante. Afin de réaliser cet objectif, nos efforts ont été axés au départ sur l'identification de la structure cristalline réelle de nos couches minces de BFCO. Une croissance épitaxiale sur des substrats de SrTiO_3 (STO) a été privilégiée permettant ainsi une microstructure des couches mieux contrôlée. Dans notre cas, la croissance épitaxiale était aussi plus intéressante pour une étude fondamentale des propriétés du BFCO. La morphologie de leur surface et le contrôle de leur orientation ainsi que leurs propriétés fonctionnelles ont été systématiquement étudiées. Par conséquent, une grande partie de l'étude a été consacrée au développement de l'hétéroépitaxie de couches minces du BFCO. Cette étude nous a révélé que des couches minces épitaxiales de BFCO monophasé sont obtenues dans une fenêtre de paramètres de déposition très étroite. Ceci est dû essentiellement à la variation de composition en bismuth, un élément volatile et donc sensible aux conditions de croissance. Nous avons

néanmoins déterminé avec précision, à l'intérieur de cette fenêtre, les conditions optimales de dépôt pour les couches minces épitaxiées de BFCO.

En dehors de cette fenêtre de paramètres de déposition, des phases secondaires se forment et perturbent sérieusement les propriétés fonctionnelles (électriques, ferroélectriques et magnétiques) du matériau. L'optimisation de la croissance des couches et l'analyse détaillée de leur structure cristalline nous ont permis de mettre en exergue la relation directe existante entre le degré de l'ordre cationique Fe/Cr dans les couches de BFCO et leurs propriétés magnétiques. Cet ordre cationique a été essentiellement mis en évidence par des techniques basées sur la diffraction des rayons X. Nous avons aussi montré que cet ordre cationique est sensible aux paramètres de croissance, et qu'il dépend de l'épaisseur des couches.

Nous avons également établi avec certitude que les cations de fer et ceux de chrome ont une valence 3+ dans nos couches de BFCO et que la compétition entre des interactions de superéchange antiferromagnétique et ferromagnétique entre les cations magnétiques Fe^{3+} et Cr^{3+} , via les ions d'oxygène, est à l'origine du magnétisme de nos couches de BFCO et permet d'expliquer leurs propriétés magnétiques observées. En vue de ces résultats, nous constatons que le BFCO offre un bel exemple de système d^5-d^3 dont les propriétés magnétiques sont régies par des interactions de superéchange de différentes natures. La forte magnétisation observée dans nos couches ($\sim 2 \mu_B/u.f.$ pour des couches de 80 nm) a été attribuée à leur haut degré d'ordre cationique Fe/Cr . La magnétisation à température ambiante de ces films est un fait inattendu, mais qui peut être expliqué par l'effet des paires d'électrons non appariés d'orbitales $6s$ du bismuth couplé à celui des contraintes épitaxiales. Nos couches de BFCO possèdent aussi d'excellentes propriétés ferroélectriques à température ambiante avec une polarisation à saturation de l'ordre de $55 \mu C/cm^2$ selon la direction cristalline cubique $[001]_c$ pour des couches de 200 nm . La magnétisation à température ambiante de ces dernières couches est appréciable, mais cependant plus faible que celle obtenue pour une épaisseur plus faible. Ce constat nous a amené à étudier plus en détails le comportement des propriétés physiques des couches de BFCO en fonction de leurs épaisseurs.

Cette étude en fonction de l'épaisseur nous a permis de corrélérer le changement de la magnétisation observé à celui de l'ordre cationique Fe/Cr . Plus précisément, un désordre

de l'arrangement alterné des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} cause une diminution de la magnétisation. Ce désordre augmente significativement au delà d'une épaisseur des couches de 80 nm. Ces changements affectent directement l'interaction magnétique de superéchange entre les ions Fe et Cr en la diminuant. Par contre, les propriétés ferroélectriques estimées à partir du coefficient piezoélectrique d_{zz} ne varient pas avec l'épaisseur des couches.

En conclusion, nous avons synthétisé avec succès des couches minces de BFCO, un matériau qui avait été prédit par des simulations et des calculs *ab-initio*, mais jamais synthétisé auparavant. Nous avons déterminé la fenêtre – très étroite – des paramètres de dépôt pour lesquels les films de BFCO sont monophasé et avons ensuite établi les conditions de synthèse qui optimisent leurs propriétés. Ces couches possèdent de bonnes propriétés multiferroïques, qui dépassent même les prédictions et simulations théoriques. En effet ces couches épitaxiées de BFCO présentent à la fois de très bonnes propriétés ferroélectriques, mais aussi une magnétisation appréciable à *température ambiante*, largement suffisante pour des applications, ce qui fait des couches minces épitaxiées de BFCO un *système multiferroïque à température ambiante* tout à fait unique. Puis nous avons montré que l'origine du magnétisme de nos couches de BFCO était la compétition entre des interactions de superéchange antiferromagnétiques et ferromagnétiques entre les cations magnétiques Fe^{3+} et Cr^{3+} via les ions d'oxygène, ce qui permet d'expliquer les propriétés magnétiques observées. Nous avons enfin établi que c'était l'ordre cationique Fe/Cr dans les couches de BFCO qui expliquaient leurs propriétés magnétiques exceptionnelles à température ambiante, et aussi que cet ordre diminuait avec l'épaisseur des couches lorsque celles-ci excédaient 80-90 nm.

Ces résultats représentent une avancée considérable, aussi bien en ce qui concerne l'exploit de synthétiser un nouveau matériau jamais réalisé auparavant, mais aussi en ce qui concerne la compréhension des phénomènes fondamentaux expliquant les propriétés uniques des couches minces épitaxiées de BFCO, et cela ouvre surtout la porte à de nombreuses applications potentielles où ces couches minces de BFCO peuvent être utilisées pour réaliser des dispositifs novateurs et réels *fonctionnant à température ambiante*.



Riad Nechache
Étudiant



Alain Pignolet
Directeur de Recherche

Remerciements

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

Je tiens tout d'abord à remercier le *Professeur Alain Pignolet* pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire et pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions. Je le remercie pour sa qualité de son encadrement et pour m'avoir donné envie d'étudier le domaine fascinant des matériaux multiferroïques. Je tiens aussi à le remercier pour sa disponibilité et pour ses qualités scientifiques, professionnelles et humaines.

Je tiens à remercier également les membres du Jury de cette thèse de m'avoir fait l'honneur d'évaluer mon travail et d'y avoir consacré des heures précieuses de leur emploi du temps très chargé, à commencer par le *Professeur Andreas Ruediger* de l'INRS - Énergie, Matériaux et Télécommunications, d'avoir accepté la présidence de mon jury, pour poursuivre par les autres membres du jury, les docteurs *Manuel Bibes* de l'Unité Mixte de Physique CNRS-Thales (UMR) à Orsay (France) et *Teodor Veres* de l'Institut des Matériaux Industriels du Conseil National de Recherches du Canada à Boucherville (Canada) ainsi que le *Professeur émérite Arthur Yelon* du département de génie physique de l'École polytechnique de Montréal (Canada).

Je souhaite remercier aussi mes collègues, à commencer par ceux de mon groupe de recherche: *Dr. Catalin Harnagea*, *Dr. Cristian-Victor Cojocaru* et *Dr. Olivier Gautreau*, pour nos discussions fructueuses et leurs contributions dans la réalisation de cette étude ainsi qu'aux différentes communications scientifiques publiées. Je tiens maintenant à remercier spécialement les techniciens de laboratoire pour leur grande disponibilité et leur grand professionnalisme. Je remercie enfin toutes les personnes: collègues et amis, professeurs, étudiants et membres du personnel de l'INRS - ÉMT, dont la rencontre et le

commerce durant la vie quotidienne à l'INRS-EMT ont rendu cette étape de ma vie agréable et productive.

Un grand merci à *Louis-Philippe Carignan* et au *Professeur David Ménard* du département de génie physique l'École polytechnique de Montréal pour leur collaboration et discussions fructueuses sur la partie essentielle de cette thèse, le magnétisme. Je les remercie pour avoir mis à ma disposition l'équipement de mesure (magnétomètre VSM) et pour leur temps consacré à ma formation, ainsi que pour leur contribution dans la communication scientifique de ces résultats. Par la même occasion, je remercie *Dr. Mangala Prasad Singh* et le *Professeur Patrick Fournier* du Regroupement Québécois Sur les Matériaux de Pointe au département de Physique de l'Université de Sherbrooke, pour le temps investi dans les mesures magnétiques à basses températures, ainsi que l'analyse et la communication des résultats sur le magnétisme de nos couches minces. Ces mesures ont grandement contribué à la compréhension des propriétés magnétiques de nos films minces.

Je tiens également à remercier les *Dr. Marin Alexe* et *Dr. Lucian Pintilie* du 'Max Planck Institute for Microstructure Physics' à Halle (Allemagne) pour les mesures macroscopiques des propriétés ferroélectriques et de transport du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ et pour leur contribution dans la communication scientifique des résultats.

Un grand merci également à *Lina Gunawan* et au *Professeur Gianluigi A. Botton* du "Brockhouse Institute for Materials Research" de l'Université McMaster, Hamilton, Ontario, pour leur collaboration efficace et le travail important et difficile qu'ils ont effectuée pour la mesure, l'interprétation et la communication scientifique des résultats de microscopie électronique en transmission.

Plus généralement, mes remerciements vont aussi à tous les enseignants, notamment ceux d'Algérie et de France et à toutes les personnes que j'ai rencontré au cours de mon cursus scolaire et professionnel, pour m'avoir transmis l'envie, la motivation et l'inspiration qui m'ont permis de réaliser ce parcours professionnel et académique.

Et finalement, un grand merci à toutes les personnes que j'ai eu la chance de côtoyer lors de mon séjour au Québec et à L'INRS-EMT, tout particulièrement à *Brahim* et à *Tarik* (pardon docteur *Bordjiba* !) pour votre amitié.

Pour terminer, je remercie tout particulièrement ma famille et plus précisément ma mère, ma grand-mère, mes sœurs, mon père et mon frère pour leur soutien et leurs encouragements constants, malgré la distance. Je dirai simplement et en quelques mots que, tout a débuté grâce à vous et tout a abouti pour vous.

Table des matières

Résumé.....	i
Remerciements.....	v
Table des matières.....	viii
Table des figures.....	xi
Table des tableaux.....	xvii
Introduction.....	1
Chapitre I. Ferroélectricité, ordres magnétiques et multiferroïcité dans les pérovskites à base de bismuth.....	6
1. Généralités sur les oxydes de structure pérovskite à base de bismuth.....	6
1.1. Description de la maille pérovskite et double pérovskite.....	6
1.2. Pérovskites avec un ordre cationique M de type $1:1$	7
1.2.1. Ordre cationique des ions M	8
1.2.2. Effets de l'ordre cationique sur la diffraction des rayons X	9
1.2.3. Paramètre d'ordre à longue portée.....	11
1.3. Rotations des octaèdres.....	11
1.3.1. Facteur de tolérance.....	11
1.3.2. Notation de Glazer décrivant les rotations des octaèdres.....	12
1.3.3. Effet de la rotations des octaèdres sur la diffraction des rayons X	14
1.4. Facteurs électroniques.....	15
2. Interactions magnétiques dans les pérovskites d'ions de transition métallique.....	16
2.1. Généralités sur le magnétisme.....	17
2.1.1. Ordre magnétique et Interaction d'échange.....	18
2.1.1.1. Ferromagnétisme (FM).....	19
2.1.1.2. Antiferromagnétisme (AFM) et ferrimagnétisme (FiM).....	20
2.1.1.3. Relation entre ordre orbital et ordre magnétique. Règles de superéchange (SE) de Goodenough-Kanamori-Anderson.....	21
2.1.2. Interaction de double échange.....	24
2.1.3. Anisotropie d'échange.....	24
2.2. Les structures magnétiques dans les pérovskites.....	25
2.3. Cas particulier d'un Ferromagnétisme faible ou antiferromagnétisme non compensé.....	26
2.3.1. Définition.....	26
2.3.2. Aspect théorique: Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya.....	27
3. Ferroélectricité dans les pérovskites.....	28
3.1. Matériaux ferroélectriques (FE).....	28
3.1.1. Polarisation d'une phase ferroélectrique.....	30
3.1.1.1. Domaines ferroélectriques.....	31
3.1.1.2. Cycle d'hystérésis.....	32
3.1.2. Transition ferroélectrique - paraélectrique.....	33
3.1.3. Théorie du réseau dynamique (phonon mou / « soft mode ») et Théorie thermodynamique de Laudau-Ginzburg-Devonshire.....	34
3.1.4. Matériaux antiferroélectriques (AFE).....	36
3.2. Origine de la ferroélectricité dans les pérovskites.....	36
4. Matériaux Multiferroïques.....	38
4.1. Quelques définitions.....	38
4.2. Couplages magnétoélectriques.....	39
4.3. Théorie thermodynamique.....	41

4.4. État de la recherche sur les composés multiferroïques.....	42
4.5. Les couches minces d'oxydes multiferroïque à base de bismuth.....	45
4.5.1. Les couches minces épitaxiales de BFO.....	46
4.5.1.1. Structure cristalline.....	46
4.5.1.2. Propriétés ferroïques.....	47
4.5.2. Les couches minces épitaxiales de BiCrO ₃ (BCO).....	48
4.6. Système Bi ₂ FeCrO ₆ : un nouveau matériau multiferroïque?.....	48
4.6.1. Nouveau matériau théorique.....	48
4.6.2. Objectifs de la thèse.....	50
4.6.3. De la théorie à l'expérimentation: Méthodologie.....	50

Chapitre II. Techniques expérimentales..... 53

1. Synthèses de couches minces épitaxiales par ablation laser pulsée.....	54
1.1. Dispositif expérimental utilisé.....	54
1.2. Croissance hétéroépitaxiale.....	56
1.3. Substrats utilisés.....	58
1.4. Procédure de dépôt des couches minces.....	58
2. Techniques de caractérisations.....	59
2.1. Technique d'analyses de la morphologie de la surface.....	59
2.1.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) : Images en mode Électrons Secondaires (mode SEI).....	59
2.1.2. Microscopie à force atomique (AFM).....	60
2.2. Caractérisation de la composition chimique.....	60
2.2.1. Imagerie en mode Électrons Rétrodiffusés par MEB (BEI).....	60
2.2.2. Spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS).....	61
2.3. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X (DRX).....	63
2.3.1. Diffraction ω - 2θ en mode symétrique et asymétrique.....	64
2.3.2. Texture et degré de désorientation.....	65
2.3.3. État des contraintes épitaxiales et structure en domaines : Cartographie des réseaux réciproque (RR).....	66
2.4. Caractérisations des propriétés fonctionnelles.....	70
2.4.1. Ferroélectricité.....	70
2.4.1.1. Microscope à réponse Piézoélectrique (PFM).....	70
2.4.1.2. Mesures macroscopiques de la polarisation ferroélectrique.....	72
2.4.2. Techniques de caractérisations magnétiques.....	73

Chapitre III. Croissance et Caractérisation des couches minces de Bi₂FeCrO₆..... 75

1. Optimisation des conditions de croissance.....	75
1.1. Température de dépôt (T_S).....	76
1.2. Pression de dépôt (pO_2).....	78
1.3. Composition chimique et stoechiométrie.....	80
1.4. Diagramme Température – Pression : Conditions optimales.....	84
1.5. Ordre cationique Fe/Cr dans les couches minces.....	86
1.5.1. Mise en évidence de la présence de l'ordre cationique.....	86
1.5.1.1. Observation de l'ordre cationique par cartographie du réseau réciproque (RR).....	87
1.5.1.2. Balayage ω - 2θ asymétrique de la réflexion (111).....	89
1.5.1.3. Croissance épitaxiale des couches minces de BFCO sur de substrats orientés (111).....	90
1.5.1.4. Analyse de la microstructure des couches par microscopie électronique à transmission (MET).....	91
1.5.2. Estimation de l'ordre cationique Fe/Cr.....	92
1.5.3. Évolution de l'ordre cationique Fe/Cr en fonction des conditions de croissance.....	93
1.5.3.1. Température de dépôt (T_S).....	93

1.5.3.2. Pression d'oxygène (pO_2)	95
1.5.3.3. Taux de répétition du laser ou fréquence d'ablation.....	95
2. Propriétés magnétiques des films de BFCO	96
2.1. Effet des phases parasites.....	96
2.2. Origine de l'augmentation de la magnétisation dans la phase de BFCO	98
2.3. Magnétisation en fonction de la température : Courbe $M(T)$	100
2.4. Effet de l'ordre cationique sur la magnétisation	104
2.4.1. Observations expérimentales.....	104
2.4.2. Relation entre le désordre et les propriétés magnétiques des pérovskites dans un cas général	105
2.4.3. Relation entre le désordre et les propriétés magnétiques de BFCO.....	108
2.4.4. Relation entre le désordre et les propriétés magnétiques de nos couches minces BFCO ...	110
3. Propriétés ferroélectriques et diélectriques des films de Bi_2FeCrO_6.....	112
3.1. Caractérisation macroscopique des propriétés ferroélectriques – <i>TFA</i>	112
3.1.1. Cycles de polarisation à température ambiante	112
3.1.2. Évolution de la polarisation après plusieurs cycles	114
3.1.3. Évolution des propriétés ferroélectrique et diélectrique en fonction de la température	115
3.1.4. Constante diélectrique	116
3.2. Caractérisation locale des propriétés ferroélectriques – <i>PFM</i>	117
3.3. Caractérisation Infrarouge (<i>IR</i>)	119
Chapitre IV. Étude des couches minces épitaxiées de Bi_2FeCrO_6 en fonction de leur épaisseur.....	121
1. Orientation cristalline et composition chimique des couches de BFCO.....	121
1.1. Texture des couches minces de BFCO.....	121
1.2. Composition chimique des couches de BFCO en fonction de l'épaisseur	123
2. Évolution de la morphologie des films minces avec l'épaisseur	125
3. Propriétés magnétiques des couches.....	126
4. Corrélation entre le magnétisme et la structure cristalline.....	129
4.1. Structure cristalline des couches de BFCO en fonction de l'épaisseur	129
4.1.1. Évolution des paramètres de la maille cristalline de BFCO	129
4.1.2. Covalence des liaisons <i>MT-O</i>	133
4.1.2.1. Analyse XPS en surface des couches minces	134
4.1.2.2. Analyse XPS en profondeur	135
4.1.3. Intégrale d'échange dans les couches minces de BFCO	137
4.2. Ordre cationique et moment magnétique des couches en fonction de leur épaisseur.....	138
4.3. Discussion.....	141
4.3.1. Effet possible du désordre sur le volume de la maille de BFCO	141
4.3.2. Profil de la magnétisation dans les couches de BFCO	143
5. Evolution des propriétés ferroélectrique en fonction de l'épaisseur	145
Chapitre V. Conclusions et perspectives.....	148
1. Conclusion générale	148
2. Perspectives et autres axes de recherche.....	151
2.1. Couches ultraminces de BFCO pour des applications en spintronique.....	151
2.2. Super-réseaux épitaxiés de BFO/BCO	154
2.3. Nanostructures épitaxiées et organisées de BFCO.....	156
3. Épilogue.....	158
Liste des publications.....	159
Références.....	161

Liste des figures

Figure 1 (a) Structure pérovskite idéale de formule AMO_3 (b) Représentation alternative avec les polyèdres BO_6 au coin du cube et le cation de grande taille A au milieu.	6
Figure 2 (a) Structure cubique idéale d'une double pérovskite de type $A_2MM'O_6$. Les atomes d'oxygène sont localisés aux extrémités des octaèdres et les atomes M et M' sont alternés. Les lignes solides délimitent la maille tétragonale. (b) Maille élémentaire trigonale (rhomboédrique)	8
Figure 3 Types d'ordre dans les pérovskites avec deux différents sites cationiques M : (a) ordre complet de type NaCl, (b) un ordre partiel de type NaCl avec désordre local et défaut d'anti-phase et (c) désordre complet.	9
Figure 4 Spectres de diffraction de rayons X obtenus pour une double pérovskite partiellement ordonnée $A_2MM'O_6$ (haut) et une autre complètement désordonnée $AM_{1/2}M'_{1/2}O_3$ (bas).	10
Figure 5 Cinq types de rotations d'octaèdres dans les doubles pérovskites. Les groupes de symétrie correspondant aux systèmes de rotations peuvent être consultés sur le tableau 1. Il est à noter que les structures ne sont pas toutes observées selon la même direction.	13
Figure 6 (a) Les cinq orbitales d, (b) Levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie des ions Mn placés dans champs cristallin octaédrique.	15
Figure 7 Représentation schématique des arrangements de spins pour les différents ordres magnétiques.	18
Figure 8 Cycle d'hystérésis ferromagnétique montrant l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. L'aimantation à saturation est dénotée M_s et l'aimantation rémanente à champ nul est dénotée M_r	20
Figure 9 Règles de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) pour les interactions de superéchange à 180° . D'après J. B. Goodenough et ses collaborateurs. ^[25]	22
Figure 10 Représentation schématique des cycles d'hystérésis magnétique selon (a) l'axe d'aimantation facile et (b) d'aimantation difficile.	25
Figure 11 Les différents types de structures magnétiques dans les pérovskites.	25
Figure 12 Légères inclinaisons des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique pouvant conduire à l'apparition d'une faible aimantation spontanée.	26
Figure 13 Cycle d'hystérésis d'un composé antiferromagnétique présentant un faible moment magnétique spontané.	27
Figure 14 Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans le cas d'une interaction de Dzialoshinskii-Moriya.	28
Figure 15 Classification des classes cristallines selon leurs propriétés.	30
Figure 16 Courbe d'énergie d'un système ferroélectrique en fonction de la position des ions dans la maille qui fait apparaître un double puits de potentiel.	31

- Figure 17 **Cycle d'hystérésis ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. L'évolution de l'orientation des domaines ferroélectriques à différentes étapes du cycle est également schématiquement représentée à gauche.....**32
- Figure 18 **Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique, comprenant une représentation schématique de l'arrangement des dipôles élémentaires.** 36
- Figure 19 **Déplacements ioniques dans une pérovskite ferroélectrique $Pb(Zr,Ti)O_3$ sous l'effet d'un champ électrique. La polarisation ferroélectrique correspondant à ces différents déplacements est aussi présentée. D'après la référence [40] et adaptée de la référence [41]......** 37
- Figure 20 **Couplage magnétoélectrique direct (flèche verte) et indirect (flèche rouge) entre les propriétés ferroïques.....** 40
- Figure 21 Représentation de la structure cristalline de $BiFeO_3$ dans : (a) la maille pseudo-cubique ($a = 3.96\text{Å}$ et $\alpha = 89.47^\circ$), (b) la maille rhomboédrique ($a_{rh} = 5.63\text{Å}$ et $\alpha_{rh} = 59.35^\circ$).(c) Représentation schématique du couplage antiferromagnétique imparfait entre les spins de fer produisant un ferromagnétisme faible (flèche en rouge).....**46
- Figure 22 (a) Réseau NaCl de BFCO. Structure théorique rhomboédrale (b) et pseudo-cubique (c) de BFCO..... 49
- Figure 23 **Schéma du dispositif d'ablation laser. Un laser excimère est envoyé dans la chambre de dépôt par des miroirs puis à travers une lentille de manière à focaliser le faisceau sur la cible, située dans un bâti ultravide. Le substrat est situé vis-à-vis de la cible. Un carrousel permet éventuellement de changer de cible sans ouvrir le bâti.** 55
- Figure 24 (a) **Illustration schématique du mécanisme de la photoémission (b) Exemple d'un décalage chimique des raies fondamentales Fe 2p dans l'oxyde de fer FeO. « Sat. » équivaut aux pics satellites. ...**61
- Figure 25 **Représentation schématique des angles utilisés dans un diffractomètre 4-cercles.** 64
- Figure 26 **Représentation du réseau réciproque de l'ensemble couche-substrat pour (a) une couche contrainte et (b) une couche relaxée. Adaptée de la référence [41].....**66
- Figure 27 (a) **Présentation schématique de réseaux réciproques parallèles au plan cubique H-L du substrat illustrant les trois possibles domaines structuraux d'une maille distordue. Les cercles bleu et rouge indiquent les valeurs dans le cas où l'angle de distortion β est dans le plan H-L, et le cercle blanc correspond à des valeurs lorsque cet angle est perpendiculaire à ce plan. (b) Relation entre la structure cristalline et la distribution des taches du réseau réciproque observées dans une carte du réseau réciproque. Adaptée de la références [91].....** 68
- Figure 28 (a) **Schéma du microscope à force atomique à réponse piézoélectrique permettant de mettre en évidence les domaines ferroélectriques. (b) Processus de détection à l'aide d'une petite tension alternative des domaines ferroélectriques écrits préalablement à l'aide de la pointe du PFM.....** 71
- Figure 29 **Géométrie standard utilisée pour mesurer la polarisation ferroélectrique « macroscopique » et le courant circulant dans un simple circuit résistif en fonction de la tension appliquée à l'échantillon sous la forme d'un condensateur dont le diélectrique est le matériau ferroélectrique à caractériser.....** 73

Figure 30 Images MEB (a-c) et les spectres XRD correspondants (d-e) obtenus pour les films de BFCO déposés sous une pression d'oxygène de 1.2×10^{-2} mbar et à différentes températures. (a) 680°C (film B), (b) 600°C (film A) et (c) 850°C (film C). 77

Figure 31 (a) Spectres XRD obtenus pour les films déposés à 680°C et à différentes pressions d'oxygène— de bas en haut : sous vide (#1) ; $pO_2 = 4.2 \times 10^{-3}$ mbar (#2) ; $pO_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ mbar (#3) ; $pO_2 = 2.7 \times 10^{-2}$ mbar (#4) et $pO_2 = 1.0 \times 10^{-1}$ mbar (#5). Notons ici que le film #3 et le film B de la figure 30 sont préparés dans les mêmes conditions. (b) Diffraction DRX aux alentours de la réflexion pseudo-cubique $(002)_p$ de BFCO $[(004)]$ dans le système double pérovskite] pour le film #2. Images MEB en mode électrons secondaires des surfaces : (c) film #1, (d) film #3 et (e) film #5. 79

Figure 32 Spectre XPS des raies Fe2p observés pour les films déposés à une température de substrat de 680°C, sous vide (#1) ; $pO_2 = 4.2 \times 10^{-3}$ mbar (#2) ; $pO_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ mbar (#3), respectivement montrant la présence des valences Fe²⁺ et Fe³⁺ pour les films #1 et #2 et seulement de celle de Fe³⁺ pour le film #3 déposé dans les conditions optimales. Les paramètres utilisés pour la déconvolution sont listés dans le tableau 3. 81

Figure 33 (a) Diagramme de phase température-pression pour les couches minces du système Bi-Fe-Cr-O ayant une épaisseur nominale de 80 nm. (b) (Pression d'oxygène- température du substrat). Les paramètres (en bleu) dans le diagramme de phase pour lesquels une phase pure de BFCO est obtenue ensemble avec la courbe de pression de vapeur de Bi métallique (en rouge) dessiné sur le même graphe, mettant en évidence l'importance critique de la volatilité du Bi dans la difficulté d'obtenir la phase pur de BFCO dans les films. 85

Figure 34 Représentation schématique des différents empilements des octaèdres FeO₆ (vert) et CrO₆ (bleu) et les distances interatomiques correspondants le long des directions cubiques (a) $[001]_p$ et (b) $[111]_p$. 87

Figure 35 (a) Spectre DRX obtenu pour un film de BFCO orienté (001) et (b) le balayage en phi des réflexions cubiques $\{101\}_c$ correspondants. (c) cartographie du réseau réciproque (RR) autour de la réflexion cubique (111) de STO. 88

Figure 36 Paramètre de maille hors plan c de la couche de BFCO déposée par ablation laser sur un substrat STO(100). 89

Figure 37 Spectres de diffraction RX asymétrique des plans cubiques $(111)_c$ et $(101)_c$ obtenus pour un film de BFCO orienté (001) et de 30 nm d'épaisseur. 89

Figure 38 (a) Spectre XRD de film de BFCO orienté (111) et le phi-scan de la réflexion cubique $(101)_c$ correspondant. Pour comparaison, Le spectre DRX du STO orienté (111) est présenté Etoiles et carrés représentent les raies de contamination K_β et $W\alpha$ du substrat. (b) balayage en phi des réflexions cubiques $\{101\}_c$ correspondants. (c) Détermination de d_{111} par la méthode de Nelson-Riley. 91

Figure 39 (a) Image MET de la coupe transversale d'une hétérostructure de BFCO/SRO/STO orientée (001) , (b) Image en haute résolution (HR^o) correspondant prise selon la direction $[010]$, (c) grossissement de l'image HR illustrant un bon arrangement atomique. Cliché de diffraction selon l'axe de zone cubique $\langle 110 \rangle$ qui révèle la présence de taches additionnelles selon la direction 111 caractéristiques de la superstructure de BFCO (cercles bleus). (e) Représentation schématique des réflexions selon l'axe de zone cubique $\langle 110 \rangle$ 92

Figure 40 (a) de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des réflexions d_{111} de la sous-maille et $d_{1/2/1/2}$ de la super-maille. (b) Distances interplanaires d_{111} de la sous-structure et la moitié de la distance interplanaire $d_{1/2/1/2}$ de la super-maille, en fonction de la température de croissance T_s 94

Figure 41 Dépendance en pression d'oxygène du degré d'ordre lors de la croissance d'une couche de BFCO.	95
Figure 42 Evolution du degré d'ordre cationique en fonction de la fréquence de répétition du laser pendant l'ablation.....	96
Figure 43 Cycles d'hystérésis magnétiques $M(H)$ mesurés dans le plan à t_{amb} pour des films déposés à $T_s = 680^\circ\text{C}$ et: sous vide (#1); $p\text{O}_2 = 4.2 \times 10^{-3}$ mbar (#2); $p\text{O}_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ mbar (#3); $p\text{O}_2 = 2.7 \times 10^{-2}$ mbar (#4).....	97
Figure 44 (a) Courbes d'hysteresis magnétiques dans le plan des films minces épitaxiés de BFCO (90 nm) déposées sur STO, mesurées dans un champ magnétique variant de -5kOe à maximum de + 5 kOe à 10 et 300 K par magnétomètre SQUID. (b) Magnétisation en fonction de la température obtenue pour une couche de BFCO sous un champ magnétique de 0.5 kOe appliqué parallèlement à la surface.	100
Figure 45 Courbes d'hystérésis magnétiques de couches minces de BFCO déposés dans des conditions différentes mais toujours dans la région optimale du diagramme de phase indiqués par des cercles ouverts appelés P1 à P6. En encart, un agrandissement au alentours de $H = \text{zéro}$. (b) Corrélation entre le degré d'ordre cationique estimé à partir du rapport des intensités $I_{(1/2,1/2)p}/I_{(111)p}$ et la magnétisation à saturation mesurée à température ambiante. En encart, les profils extraits des cartographies de réseau réciproque des réflexions de superstructure $(1/2,1/2)$ réalisés pour les différents films..	104
Figure 46 Représentation schématique d'un joint d'antiphase dans le plan (001) d'une double pérovskite de type A_2FeMoO_6 . OD indique les domaines magnétiques A_2FeMoO_6 ordonné et APB (AFM) indique un couplage antiferromagnétique au niveau du joint d'antiphase. MS représente la magnétisation dans un champ magnétique nul. Adaptée de référence [131].	107
Figure 47 Représentations schématiques des antisites Cr couplés (a) parallèlement ou (b) antiparallèlement avec les ions Fe en site normal. Adaptée de la référence [128].	108
Figure 48 Magnétisation MS en fonction de la densité d'imperfections p présentes dans les différents films de BFCO. Les courbes AS(FiM1), AS(FiM2) et APBs sont tracées à partir des modèles développés dans le texte..	111
Figure 49 Mesure du courant de commutation de la polarisation ferroélectrique en fonction de la tension appliquée à température ambiante sur une couche mince épitaxiée de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6(001)$ de 200 nm d'épaisseur.....	112
Figure 50 Cycles d'hystérésis de polarisation électrique à température ambiante en fonction de la tension électrique appliqué $P(V)$ sur une couche de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ de 200 nm d'épaisseur : courbe brute (bleu), courbe sans la contribution des courants de fuite (noir) et mesure du courant en fonction de la tension appliquée (courbe rouge et échelle de droite)..	113
Figure 51 Evolution de la polarisation spontanée lors du cyclage électrique d'une couche mince de BFCO de 200 nm d'épaisseur à température ambiante.	114
Figure 52 Modification graduelle (a) des cycles d'hystérésis $P(V)$ et (b) des cycles d'hystérésis $I(V)$ au cours du cyclage électrique. Les mesures sont faites sur un film épitaxié de BFCO de 200nm d'épaisseur.....	116
Figure 53 Évolution de la constante diélectrique des couches minces de BFCO de 200nm en fonction de T et de V . Les flèches indiquent le sens de la variation de la température (rouge : refroidissement & noir :	

chauffage). La discontinuité est due au changement de contact et n'a pas de base physique..
.....117

Figure 54 Orientation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué via la pointe PFM... 117

Figure 55 (a) Commutation à l'échelle microscopique de la polarisation rémanente : l'image en mode topographie de surface, 2 image en mode piézoréponse après l'application d'une tension négative sur une région carrée et 3 piézoréponse après l'application d'une tension positive sur une région carrée plus petite que la précédente. Toutes les images ont une taille de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. (b) Commutation de la polarisation rémanente à l'échelle nanométrique (un seul grain cristallin). Le contraste blanc/noir représente une polarisation orientée vers le haut/bas. (c) cycles d'hystérésis mesurés pour la même cristallite de BFCO. 118

Figure 56 (a) Spectres de diffraction de RX obtenus pour les films de BFCO ayant différentes épaisseurs. (b) Paramètre de maille hors du plan (à gauche) et Intensité des pics 004 normalisée par rapport à celle des réflexions (200) de STO en fonction de l'épaisseur des couches. La zone hachurée délimite le domaine d'épaisseurs pour lesquelles les couches présentent des excroissances de BO. (c-d) Images MEB en mode électrons secondaires obtenues pour les films de 90 nm et 370 nm d'épaisseur, respectivement et (e-f) les images MEB en mode électrons rétrodiffusés (BE) correspondantes.. 122

Figure 57 Profil en profondeur de la composition chimique déterminée à partir des analyses XPS pour des couches de BFCO de (a) ~50 nm, (b) ~100 nm et (c) ~300 nm d'épaisseur. L'incertitude expérimentale est de l'ordre de 2%..... 123

Figure 58 Évolution de la morphologie des couches en fonction de l'épaisseur : Haut, Morphologie de la surface des couches de BFCO [Images AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}$)] ; Bas à droite : évolution avec l'épaisseur de la rugosité moyenne et de la dénivellation maximale et à gauche : évolution de la taille et de la hauteur des grains en fonction de l'épaisseur.....125

Figure 59 (a) Mesure de la magnétisation en fonction de l'épaisseur, pour plusieurs séries de couches de BFCO épitaxiées. Les lignes discontinues sont des guides pour les yeux. (b) Courbes de la magnétisation en fonction du champ magnétique H_{ex} appliqué obtenues pour les échantillons de la série 1. En encart, un agrandissement au alentours de $H = \text{zéro}$ 126

Figure 60 Représentation schématique de l'effet des contraintes compressives sur une structure pérovskite.
..... 128

Figure 61 Cartographies du réseau réciproque des réflexions (a) $(004)_c$, (b) $(204)_c$ et (c) $(114)_c$ de BFCO pour des couches de 200 nm. Le symbole (*) indique la position des réflexions du substrat STO. (d) Représentation schématique de la maille pseudo-cubique de BFCO (en bleu). Les axes de la maille monoclinique sont illustrés en rouge. La maille cubique de STO est en noir. 129

Figure 62 Cartographies du réseau réciproque aux alentours de la réflexion $(204)_c$ obtenues pour les épaisseurs : (a) 34 nm, (b) 100 nm et (c) 160 nm. 130

Figure 63 (a) Dépendance en épaisseur des paramètres de la maille pseudo-cubique et de l'angle de distorsion δ ($\delta = 90^\circ - \beta$) des couches minces épitaxiées de BFCO déposées sur des substrats STO. (b) Évolution de la position (2θ) des réflexions pseudo-cubiques BFCO $(002)_p$ en fonction de l'épaisseur des films..... 131

Figure 61 Représentation schématique des différents angles caractéristiques résultants de la rotation et de la distorsion des octaèdres d'oxygène.133

Figure 62 Raies spectrale 2p des ions Fer et Cr à la surface des couches de BFCO en fonction de leurs épaisseurs.	134
Figure 66 Évolution en fonction de l'épaisseur des couches de BFCO (a) de la position (énergie de liaison) des pics principaux MT2p3/2 et (b) de l'intensité relative de leurs satellites. « BE » est l'énergie de liaison des spectres XPS des raies 2p des cations (« Binding Energy » en anglais).	136
Figure 67 (a) Magnétisation en fonction de la température de couches de BFCO de différentes épaisseurs. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à la surface du substrat. (b) Comparaison des valeurs de J obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques.	137
Figure 68 (a) Évolution du degré de l'ordre (S) et la largeur à mi-hauteur relative du rapport des pics de superstructures dans les couches minces de BFCO en fonction de leurs épaisseurs. (b) Évolution de la magnétisation M_S en fonction de l'épaisseur des couches. AS(FiMI) et APBs sont les tendances obtenues par l'application des équations cités dans le texte pour le modèle avec des antisites et celui avec des parois d'antiphase, respectivement.	139
Figure 69 Comparaison des tailles des cristallites et des domaines ordonnés des couches de BFCO pour différentes épaisseurs : (a) pour des films épitaxiés (100), (b) pour des films orientés (111).	140
Figure 70 Paramètre de maille de la double pérovskite extrait des réflexions de la sous-maille et de la super-maille en fonction de l'épaisseur des couches de BFCO.	142
Figure 71 Asymétrie magnétique d'une couche mince de BFCO (150 nm) obtenue par la PNR à basse température et à un champ magnétique de 6T.	144
Figure 72 Variation du coefficient d_{zz} (en noir) et du champ électrique coercitif E_c (en bleu) des couches de BFCO en fonction de leur épaisseur.	145
Figure 73 Bandes de valences obtenus par XPS pour les films de 34nm et 160nm comparées à celles des films épitaxiés de BFO et BCO.	147
Figure 74 Images AFM des surfaces (a) de STO après traitement chimique et thermique, de la couche de 10 nm de BFCO déposé sur STO traité (b) à des conditions optimales discutées dans l chapitre III (TS = 680°C , pO2 = 9 mTorr, un taux de dépôt de 0.2Å/s et une fréquence laser de 8Hz) et (c) à TS = 600°C , pO2 = 4 mTorr, un taux de dépôt de 0.1Å/s et une fréquence laser de 4Hz) à 600°C. (d)-(f) La topographie de l'hétérostructure de BFCO(10nm) / SRO(12nm) ainsi que le contraste PFM correspondant sont présentés. (g) Réponses piézoélectriques hors- plan et (h) cycles de magnétisation obtenus à température ambiante pour les deux configurations (avec et sans couche tampon SRO)..	152
Figure 75 Propriétés structurales de l' hétéroépitaxie BFO/BCO [Spectres XRD en θ -2 θ (a et b) et (c) images à haute résolution d'une coupe transversale prise par microscope en transmission (MET)]. (d) et (e) Propriétés ferroélectriques et magnétiques obtenues pour les multicouches de BFO/BCO dans une hétéroépitaxie orientée (001).	155
Figure 76 (a) Représentation schématique de la méthode de déposition au moyen de nano-masques. Morphologies des masques (b) et des nanostructure de BFCO obtenues (c et d). (e) Cycle d'hystérèse ferroélectrique d'une nanostructure individuelle obtenu par microscopie de réponse piézoélectrique. (f) Magnétisations de l'ensemble des nanostructures mesurées par VSM selon la direction parallèle et perpendiculaire à la surface du substrat de STO	157

Liste des Tableaux

Tableau 1 <i>Systèmes de Glazer et groupes de symétrie correspondants</i>	14
Tableau 2 <i>Réflexions multiples attendues dans les doubles pérovskites pour les différentes rotations des octaèdres et les différents groupes de symétrie.[17,13,14]</i>	14
Tableau 3 <i>Principales valeurs des paramètres spectraux obtenues comme résultat des déconvolutions des raies spectrales Fe2p pour les échantillons(1) et (3) ainsi que ceux obtenus pour le BFO de même épaisseur</i>	84
Tableau 4 <i>Angles et distances interatomiques de BFCO estimés à partir des positions atomiques prédites théoriquement par Spaldin[123] (« Massif 1 ») et celles prédites par le logiciel SPuDs,« Massif 2» et « Film »</i>	102
Tableau 5 <i>Principales valeurs des paramètres spectraux obtenues à partir des déconvolutions des raies spectrales XPS Fe2p et Cr2p pour des films de différentes épaisseurs. « BE » est l'énergie de liaison des spectres XPS des raies 2p des cations (« Binding Energy » en anglais)</i>	135

Introduction

Les oxydes inorganiques et leurs composés nanostructurés présentent une gamme incroyablement large de propriétés physiques. Ils peuvent être isolants, conducteurs, semi-conducteurs, supraconducteurs, ferroélectriques, ferromagnétiques.^[1,2] La liste ne fait que s'allonger dû aux efforts soutenus de recherche dans les domaines de la microélectronique et des télécommunications, notamment au développement de nouveaux matériaux, ouvrant ainsi la voie à l'étude approfondie de phénomènes relativement récents, comme par exemple, la supraconductivité, la magnéto-résistance, la présence d'ordre de charges, le couplage spin-orbite ainsi que la multiferroïcité.^[3] Le couplage des ces propriétés fonctionnelles à l'échelle microscopique dans les matériaux multiferroïques est une des solutions les plus prometteuses pour l'intégration de fonctions nouvelles, leur étude constitue à la fois un défi et une motivation pour les recherches actuelles et futures menée au « Ferroic Lab ».

En effet, un regain d'intérêt pour ces matériaux est observé ces dernières années, dû essentiellement à la meilleure compréhension de la physique régissant les propriétés des oxydes complexes et à la maîtrise de leur croissance sous formes de couches minces de haute qualité (comme par exemple le dépôt par ablation laser).^[4] Ces développements ont été initiés par la découverte et l'étude des supraconducteurs à haute température, avec un structure « pérovskite en couche » à base d'oxyde de cuivre^[5] et par les efforts déployés aussi bien par les chercheurs académiques que par l'industrie à leur intégration - sous forme de couches minces - dans divers dispositifs.

Le terme « *multiferroïques* » se réfère à une classe de matériaux au sein desquels deux (voir plus) paramètres d'ordre peuvent co-exister, menant ainsi à la co-existence de propriétés fonctionnelles spécifiques leur étant associées, par exemple, la ferroélectricité et le ferri- ou ferromagnétisme. Les matériaux ferroélectriques exhibent une polarisation électrique spontanée, c'est-à-dire même en l'absence d'un champ électrique externe (Polarisation spontanée P_s qui est le paramètre d'ordre pour les matériaux ferroélectriques). Cette polarisation spontanée est commutable par une application d'un champ électrique externe. Le ferri- ou ferromagnétisme est un phénomène par lequel un matériau présente une magnétisation spontanée en l'absence d'un champ magnétique (Magnétisation spontanée M_s qui est le paramètre d'ordre pour les matériaux ferri- et

ferromagnétiques). Cette magnétisation est commutable par une application d'un champ magnétique externe. En raison de leur symétrie, les matériaux ferroélectriques sont aussi piézoélectriques (c.-à.-d., ils possèdent la propriété de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique, c'est l'effet piézoélectrique direct, ou ils possèdent la propriétés de se déformer sous l'action d'un champ ou d'un tension électrique, c'est l'effet piézoélectrique inverse). On peut considérer que la piézoélectricité est le couplage entre le champ électrique et la déformation ferroélastique et l'utilisation des matériaux ferroélectriques est largement établie dans le domaine d'application des capteurs et des actuateurs. Par analogie, le couplage entre le ferromagnétisme et la ferroélasticité a pour conséquence la magnétostriction et l'application des matériaux piézomagnétiques en tant que capteurs et qu'actuateurs. La catégorie de matériau la moins connue est celle regroupant les multiferroïques magnétoélectriques^[6] qui sont simultanément ferroélectriques et magnétiques (ferri-, ferro- ou antiferromagnétiques). Ces matériaux ont récemment suscités un intérêt grandissant tant du point de vue de la physique fondamentale que de leurs applications.

Aujourd'hui les matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques ont trouvé un large domaine d'applications, parmi lesquelles, les mémoires non-volatiles,^[7] les condensateurs à haute capacité, les capteurs, les actuateurs (piézoélectriques), ou encore le stockage magnétique de l'information et les transformateurs.

Pour les matériaux multiferroïques (ci-après appelés simplement multiferroïques), de nouvelles applications peuvent être envisagées.^[8] La co-existence des propriétés ferroélectriques et magnétiques au sein d'un seul matériau et la possibilité d'un couplage entre les deux paramètres d'ordre permet d'avoir un degré de liberté supplémentaire pour la conception des dispositifs.

Les matériaux magnétoélectriques peuvent être utilisés dans un guide d'onde dans le domaine de l'optique intégrée.^[9] Ils pourraient offrir une nouvelle manière de moduler la phase et l'amplitude d'un signal électromagnétique transmis (*EM*) au moyen d'une champ électrique ou magnétique.

On peut citer d'autres applications, comme la mémoire à états multiples,^[10] dans laquelle une information peut être stockée dans un seul matériau indépendamment dans un bit magnétique ou électrique, ou encore un nouveau type de mémoire^[8] qui permet l'écriture

de l'information dans un 'bit ferroélectrique' et sa lecture en détectant le champ magnétique généré par l'effet de couplage magnétoélectrique. En plus de ces applications, encore toutes potentielles, la physique fondamentale des matériaux multiferroïques est riche et fascinante.

Cependant, on connaît encore très mal les corrélations existant entre les propriétés magnétiques et diélectriques. De plus, les composés multiferroïques monophasés sont très rares et, dans les matériaux étudiés jusqu'à ici, les effets sont souvent trop petits pour être utilisés dans des dispositifs. La physique fondamentale derrière la rareté de la co-existence de la ferroélectricité et le ferromagnétisme a été expliquée par Nicola A. Hill.^[11] Elle conclut qu'en général, les électrons de l'orbitale introduits par les éléments de transitions métalliques, qui sont essentiellement responsables du magnétisme, tendent à réduire la distorsion ferroélectrique. Par conséquent, une « force » électronique ou structurale additionnelle est nécessaire afin que la ferroélectricité et le ferromagnétisme se produisent d'une manière simultanée, « force » additionnelle dont seront responsables d'autres constituants que les éléments de transitions métalliques (pour une analyse théorique détaillée, voir article original de N. A. Hill^[11]). La plupart des oxydes magnétiques sont souvent centro-symétriques, ce qui exclut toutes propriétés ferroélectriques. Par ailleurs, la plupart des ferroélectriques ne contiennent pas d'ions magnétiques. On observe présentement un effort international important visant, d'une part, à une meilleure compréhension fondamentale des rares matériaux multiferroïques monophasés découverts à ce jour et, d'autre part, à leur synthèse sous forme de couches minces.

Le multiferroïque le plus étudié ces dernières années est le matériau à structure cristalline double pérovskite BiFeO_3 (BFO) qui, sous forme de couches minces, exhibe d'excellentes propriétés ferroélectriques et un fort magnétisme.^[64] L'origine de ce fort magnétisme était ambiguë et a longuement été discuté dans la littérature récente. Finalement, un consensus s'est établi qui conclut que le BFO pur est un antiferromagnétique avec une très faible magnétisation à température ambiante.^[67] En effet, ces matériaux sont en général des isolants et l'interaction magnétique entre les spins des ions magnétiques (du Fer dans le BFO) se fait via l'oxygène : c'est ce que l'on appelle l'interaction de superéchange. Celle-ci favorise l'arrangement antiparallèle des

spins du fer et une résultante magnétique nulle est alors obtenue. La faible valeur de la magnétisation (0.05 magnéton de bohr par unité de formule- $\mu_B/u. f.$), observée pour des couches minces de ce matériau est due au fait que les spins du fer ne sont pas rigoureusement anti-parallèles, mais sont légèrement inclinés (de l'ordre de 1°) par rapport aux directions qu'ils auraient dans un antiferromagnétique idéal. Cette magnétisation est cependant trop faible et inexploitable pour la plupart des applications citées précédemment. Néanmoins Spaldin *et al.* avaient proposé une solution pour améliorer le magnétisme dans ce composé et cela sans altérer ses excellentes propriétés ferroélectriques. Pour contourner les difficultés usuelles liées à la production d'un ferromagnétique fortement isolant, le groupe de Spaldin suggère l'incorporation d'un magnétisme avec un comportement ferrimagnétique. En substituant un atome de fer par un atome de nature chimique et de moment magnétique différents (le chrome par exemple) selon la direction $[111]$, on induit un ferrimagnétique avec une magnétisation résultante non nulle. Si un atome de fer sur deux est remplacé par un atome de chrome, cette configuration donne naissance à un nouveau matériau multiferroïque, le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) dont les propriétés multiferroïques prédites par des simulations et des calculs *ab-initio* seraient excellentes. Sa structure cristalline étant proche de celle de BFO, la ferroélectricité est assurée par l'activité stéréochimique des paires non appariées d'électrons $6s$ du bismuth (comme pour le BFO). Par contre, la liaison $Fe-O-Cr$ est responsable de l'établissement de l'ordre ferro/ferrimagnétique dans le matériau comme c'est le cas dans le $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$.^[12] Le choix d'ions métalliques résistants à l'oxydation et à la réduction, comme le Fe et le Cr , semble favoriser un comportement isolant pour le BFCO.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes proposés de synthétiser ce matériau sous forme de couches minces au moyen de l'ablation laser. Cette technique de dépôt est en effet particulièrement adéquate pour la croissance de ce genre d'oxydes complexes. L'objectif premier de ces travaux consistait à déterminer les conditions de dépôt les plus favorables (optimales) pour la croissance contrôlée de couches minces épitaxiées de BFCO monophasé, et de vérifier leur caractère multiferroïque. Notre attention était portée sur la mise en évidence de la présence de l'ordre cationique Fe/Cr dans les films ainsi que sur l'étude détaillée de leur structure cristalline. L'optimisation des conditions de

dépôt des couches nous a permis d'établir une relation claire entre le degré de l'ordre cationique et les propriétés magnétiques du BFCO. La ferroélectricité de ces couches est observée à l'échelle macro- et microscopique. Nos résultats expérimentaux ont confirmé en partie les prédictions théoriques obtenues pour ces matériaux. Cependant, l'apparition d'une magnétisation appréciable à température ambiante est un fait inattendu, mais à la fois intéressant et très prometteur pour les applications, que nous avons essayé d'expliquer tout le long de notre étude. En deuxième lieu, l'étude de la magnétisation *en fonction de l'épaisseur des couches* nous a permis de comprendre plus en détail la corrélation entre l'ordre cationique, les paramètres structuraux et les propriétés magnétiques caractérisant les couches minces.

Ce manuscrit est donc organisé suivant quatre parties :

Partie 1 : Aspects théoriques. Le chapitre 1 est une introduction aux concepts physiques intervenant dans les matériaux multiferroïques à base de bismuth. Le système $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ est plus particulièrement présenté en détail. L'objectif et la méthodologie employée pour cette étude sont également discutés en détails dans ce chapitre.

Partie 2 : Techniques expérimentales. Dans le chapitre 2, nous décrivons la méthode utilisée pour la croissance des couches minces ainsi que les techniques de caractérisations utilisées durant ces travaux de recherche.

Partie 3 : Résultats expérimentaux. Les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans les chapitres 3 et 4. Le premier porte sur l'optimisation des paramètres de croissance des couches minces de BFCO et la vérification de leur « multiferroïcité ». La présence de l'ordre cationique au sein de ces couches est expérimentalement mise en évidence. Le chapitre 4 traite l'étude des propriétés multiferroïques de ces couches en fonction de leur épaisseur.

Partie 4 : Conclusions et Perspectives. Après une conclusion générale nous présenterons quelques résultats préliminaires et les travaux futurs qui devront être menés pour évaluer le potentiel d'intégration du BFCO dans des dispositifs pratiques et fonctionnels.

Chapitre I. Ferroélectricité, ordres magnétiques et multiferroïcité dans les pérovskites à base de bismuth

Ce chapitre est une introduction à la physique des matériaux étudiés dans cette thèse. Après une courte présentation de la structure pérovskite ainsi que de la physique associée où nous expliquerons la base des interactions magnétiques se produisant dans ce système, nous aborderons ensuite les mécanismes responsables de l'apparition de la ferroélectricité. La dernière partie du chapitre est dédiée aux matériaux multiferroïques où les deux ordres ferroélectriques et magnétiques coexistent.

1. Généralités sur les oxydes de structure pérovskite à base de bismuth

1.1. Description de la maille pérovskite et double pérovskite

Les oxydes multiferroïques auxquels nous nous sommes intéressés cristallisent dans une structure de type pérovskite ou double pérovskites.

La structure pérovskite de formule AMO_3 (cf. Fig. 1) - dans le cas d'une phase non polaire - est une structure cubique dite « idéale », dans laquelle :

- Des cations métalliques de grande taille A occupent les sommets d'un cube;
- Des cations métalliques de petite taille M occupent le centre d'un cube;
- Des atomes d'oxygène occupent le milieu des faces du cube.

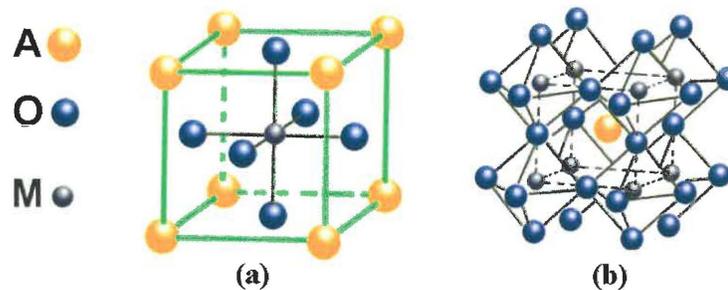


Figure 1 (a) Structure pérovskite idéale de formule AMO_3 (b) Représentation alternative de la pérovskite avec les polyèdres BO_6 au coin du cube et le cation de grande taille A au milieu.

1.2. Pérovskites avec un ordre cationique M de type $1:1$

Les pérovskites^b avec un ordre cationique M de type $1:1$ ont deux cations différents M et M' alternativement situés au milieu de la structure pérovskite. Les deux unités pérovskites AMO_3 et $AM'O_3$, contenant des cations distincts, peuvent aussi avoir une distorsion différente l'une de l'autre. De point de vue de la cristallographie, une nouvelle maille élémentaire est donc nécessaire, que l'on appelle aussi 'double pérovskite', et qui peut être décrite par l'empilement de deux mailles pérovskites, AMO_3 et $AM'O_3$. La figure 2 présente une structure idéale de la double pérovskite. Elle possède une stoechiométrie de type $A_2MM'O_6$, ou les deux cations M et M' sont ordonnés suivant un réseau de type $NaCl$, la nouvelle maille élémentaire ayant une symétrie trigonale ou rhomboédrique. Dans les structures étudiées dans le cadre de cette thèse, les sites A sont occupés par le Bi et les sites M par les cations de transition métallique trivalents Cr^{3+} et Fe^{3+} . L'arrangement $NaCl$ des cations M et M' modifie le groupe d'espace $Pm-3m$ (dans une pérovskite simple) qui devient $Fm-3m$. Le changement du groupe d'espace reflète le dédoublement du paramètre de maille primitif (a_c) de la structure cubique.

On peut noter ici que plusieurs facteurs peuvent faire dévier la double pérovskite de sa structure idéale. On peut citer:

- Des lacunes en oxygènes
- Un ordre cationique M partiel
- Des facteurs d'ordre électronique comme par exemple la présence d'ions donnant lieu à un effet 'Jahn-Teller' (JT) (ex. Mn^{3+}) ou encore de l'activité stéréochimique de la paire non appariée d'électrons d'orbitale ns dans le site A ou dans le site M/M' (comme par exemple pour le cation trivalent Bi^{3+}).
- Des distorsions dues aux rotations des octaèdres d'oxygène

^b Les matériaux ayant une *structure pérovskite* ou une *structure double pérovskite* sont appelés, par abus de langage, des *pérovskites* ou des *doubles pérovskites*.

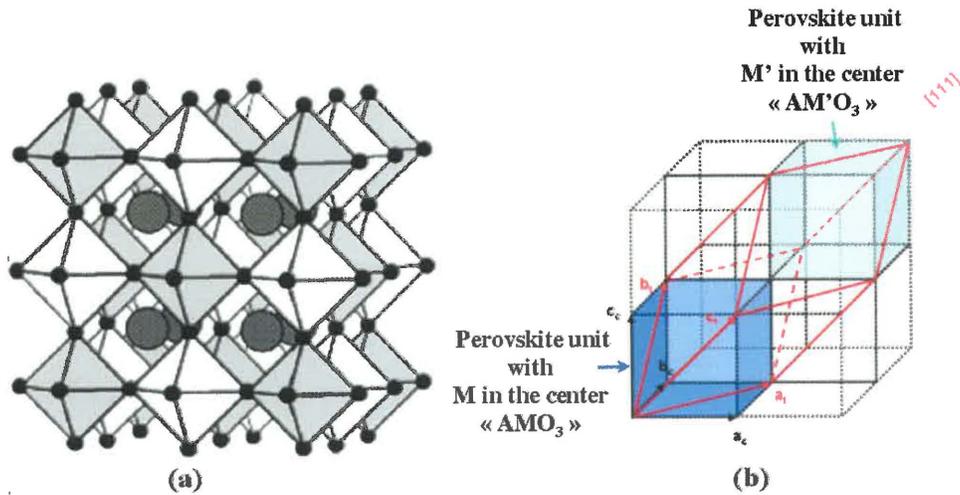


Figure 2 (a) Structure cubique idéale d'une double pérovskite de type $A_2MM'O_6$. Les atomes d'oxygène sont localisés aux extrémités des octaèdres et les atomes M et M' sont alternés. Les lignes solides délimitent la maille tétragonale. (b) Maille élémentaire trigonale (rhomboédrique)

1.2.1. Ordre cationique des ions M

Comme cité auparavant, dans une double pérovskite idéale (DP), les cations M sont disposés dans des sites cristallographiques distincts et suivant un réseau de type $NaCl$. Par exemple, dans une pérovskite cubique, possédant un groupe d'espace $Fm3m$, un cation occupe seulement les sites $4a$ ($0,0,0$) et l'autre occupe les sites $4b$ ($1/2,0,0$). En réalité, il y a quatre types d'ordre cationique : (a) un ordre complet de type $NaCl$, (b) un ordre de type $NaCl$ partiel (c) un désordre complet, ou encore (d) un arrangement en couche complètement ordonné. Les facteurs influençant l'ordre cationique dans une double pérovskite sont essentiellement la différence entre les charges des ions M et M' , la différence entre leurs rayons ioniques, la polarisabilité de certains cations et enfin les conditions de synthèse du matériau.

Le degré d'ordre cationique serait important pour une différence de charges d'oxydation de plus de deux et/ou une différence de rayons ioniques élevée. [13]

La *nature* des cations M/M' joue un rôle significatif dans l'accomplissement d'un ordre à longue portée. Par exemple pour une même structure, le Sr_2FeTaO_6 ne présente aucun ordre cationique alors que son vis-à-vis le Sr_2FeSbO_6 est ordonné avec un ordre cationique de 59%. [14]

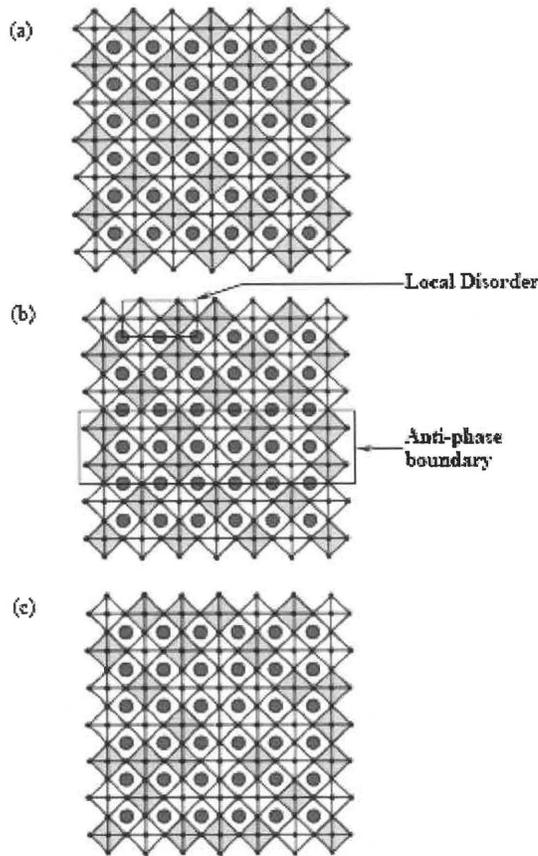


Figure 3 Types d'ordre dans les pérovskites avec deux différents sites cationiques M : (a) ordre complet de type NaCl, (b) un ordre partiel de type NaCl avec désordre local et défaut d'anti-phase et (c) désordre complet.

La raison de cette différence est que contrairement à Ta^{5+} , Sb^{5+} ne possède pas d'orbitales d favorables à l'arrangement linéaire $M-O-M$. Les méthodes utilisées pour la préparation des doubles pérovskites ainsi que la température de synthèse sont également des facteurs pouvant influencer sur la qualité de l'ordre cationique dans ces dernières.^[15]

1.2.2. Effets de l'ordre cationique sur la diffraction des rayons X

La présence d'un ordre cationique peut être observée par la diffraction des rayons X (DRX). Considérons le cas d'une double pérovskite (DP) cubique et ordonnée (de groupe d'espace $Fm-3m$) avec un paramètre de maille $2 \times a_c$ (a_c étant le paramètre de la maille élémentaire cubique d'une pérovskite simple), les réflexions peuvent être séparées en deux groupes basés sur leurs indices de Miller h, k, l . Les pics hkl avec les valeurs h, k, l toutes paires sont indépendants de l'ordre cationique et sont des réflexions de « sous-structure ». Les réflexions avec des indices de Miller hkl avec h, k, l tous impairs sont

indicatives d'un ordre cationique et sont appelées « réflexions de superstructure ». ^c Dans une structure désordonnée, l'absence de ces réflexions dites « de superstructures » est due à la distribution aléatoire des cations M sur les mêmes sites cristallographiques.

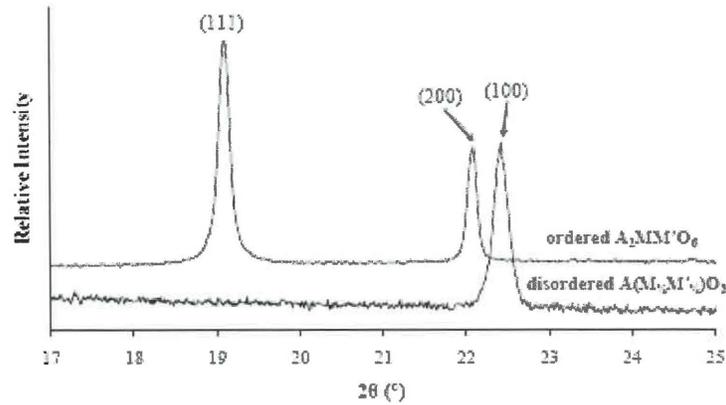


Figure 4 Spectres de diffraction de rayons X obtenus pour une double pérovskite partiellement ordonnée $A_2MM'O_6$ (haut) et une autre complètement désordonnée $AM_{1/2}M'_{1/2}O_3$ (bas).

Les réflexions de sous-structure sont toujours présentes mais le groupe de symétrie est maintenant le même que celui d'une simple pérovskite ($Pm-3m$). Par conséquent, les indices correspondants aux réflexions de superstructure sont réduits d'un facteur 2 (cf. Fig.4).

La position, la forme et l'intensité de ces pics de superstructure reflètent le type et le degré de l'ordre cationique présents dans la structure. Le décalage et l'élargissement du pic sont caractéristiques de la présence de parois d'anti-phases ($APBs$). Ces défauts microcristallins se produisent lorsque des plans inappropriés de cations se glissent entre deux régions ordonnées brisant ainsi l'ordre parfait (exemple, $M...-M-M'-M-M'-M-M'-M-M'-M-M'-M...$ en une dimension). En regard des distributions des cations M avant et après les $APBs$, les deux domaines ordonnés sont alors décalés d'une demi maille élémentaire (d'où le nom anti-phase) (cf. Fig. 3b). La présence de parois d'anti-phase engendre une expansion de la maille de la sous-structure qui peut être observée dans le paramètre de maille de la superstructure.

^c Dans certaines situations, la maille pseudo-cubique P est utilisée pour le BFCO afin de mieux comparer par rapport au substrat cubique $SrTiO_3$. Dans ce système P , les réflexions de super-structure (111) et celles de la sous-structure (222) s'inscriront $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})_p$ et $(111)_p$, respectivement.

1.2.3. Paramètre d'ordre à longue portée

L'analyse des résultats de la diffraction des rayons X peut être très utile pour déterminer le degré de d'ordre cationique présent dans le matériau. Ce degré d'ordre est déterminé par le paramètre d'ordre à longue portée (long range ordering parameter: LRO)

$$LRO = 2 \times (Occ)_M - 1$$

où $(Occ)_M$ représente le taux maximum d'occupation du site cristallographique particulier M par le cation M (par opposition à son occupation par un cation M'). Ce facteur peut être extrait des analyses *Rietveld* (simulations) des données expérimentales de DRX. $LRO = 1$ correspond ainsi à un ordre à longue portée parfait et un LRO de zéro à un ordre à longue portée inexistant. La croissance épitaxiale de nos couches mince limite le nombre de réflexions en diffraction des rayons X , ce qui ne permet pas de déterminer avec précision le paramètre d'ordre. Cependant, comme on va le voir plus tard dans ce document, une estimation de l'ordre cationique est possible par une analyse plus détaillée de la structure cristalline de la couche.

1.3. Rotations des octaèdres

Dans les pérovskites, la rotation des octaèdres (dans notre cas des octaèdres d'oxygène) se produit lorsque la taille du cation A n'est pas appropriée pour leurs sites cuboctaédriques. La déformation de la maille idéale se fait essentiellement par la rotation des octaèdres rigides MO_6 , qui sont fortement liés par leurs sommets au réseau cristallin. L'environnement immédiat des cations A se voit modifié, en particulier les liaisons ioniques $A-O$. La rotation des octaèdres stabilise énergétiquement la structure et il en résulte une réduction de la symétrie de la maille cubique.

1.3.1. Facteur de tolérance

Pour prédire si la phase pérovskite est stable ou si une distorsion est très probablement présente dans cette structure, il est nécessaire d'introduire un facteur de tolérance, appelé facteur de Goldschmidt.^[16] Ce dernier mesure l'écart à la structure cubique idéale. À l'origine ce facteur est déterminé pour les pérovskites simples (AMO_3) comme suit :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_M + r_O)$$

où r_A , r_M et r_O sont les rayons ioniques des atomes A , M et O respectivement. Cette formule peut être utilisée pour les doubles pérovskites en remplaçant r_M par $\langle r_M \rangle$, la moyenne des rayons ioniques des deux cations M/M' .

La phase pérovskite est stable pour des valeurs de t comprises entre 0.8 et 1.1. En particulier, si $0.95 < t \leq 1.00$, nous avons la structure pérovskite cubique idéale.

Dans tous les autres cas, il y aura déformation de la maille accompagnée d'un changement de symétrie :

- si $t > 1$: phase hexagonale (BaTiO_3 $T < 200\text{K}$)
- si $0.95 < t \leq 1$: phase cubique (SrTiO_3)
- si $0.9 < t \leq 0.95$: phase tétragonale (PbTiO_3)
- si $0.8 < t \leq 0.9$: phase orthorhombique (CaTiO_3 , RMnO_3 avec $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)
- si $t < 0.8$: phase hexagonale (RMnO_3 avec $R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}$)

1.3.2. Notation de Glazer décrivant les rotations des octaèdres

La nomenclature décrivant les opérations par lesquelles les distorsions sont causées par des rotations des octaèdres dans les pérovskites a été développée par Glazer^[17] et Aleksandrov.^[18]

Dans le cadre de cette thèse, la notation de Glazer est utilisée. Cette notation décrit les rotations d'octaèdres se produisant autour des axes pseudo-cubiques $[100]_p$, $[010]_p$ et $[001]_p$, équivalents à x , y , z dans le repère cartésien. La rotation le long de ces trois directions est décrite par un ensemble de lettre abc .

Si par exemple, la valeur de la rotation est la même le long des trois axes alors la notation est aaa . Sachant que les octaèdres (que l'on suppose rigides) sont connectés les uns aux autres par leurs sommets, la rotation de l'un d'entre eux autour d'un axe particulier, entraîne automatiquement la rotation dans le sens opposé (autour du même axe) des octaèdres adjacents situés le long des directions perpendiculaires à l'axe de rotation. Si les rotations des octaèdres sont identiques pour les couches adjacentes le long d'un axe particuliers, elles sont appelées rotations « en phase » et sont notées par un exposant « + ».

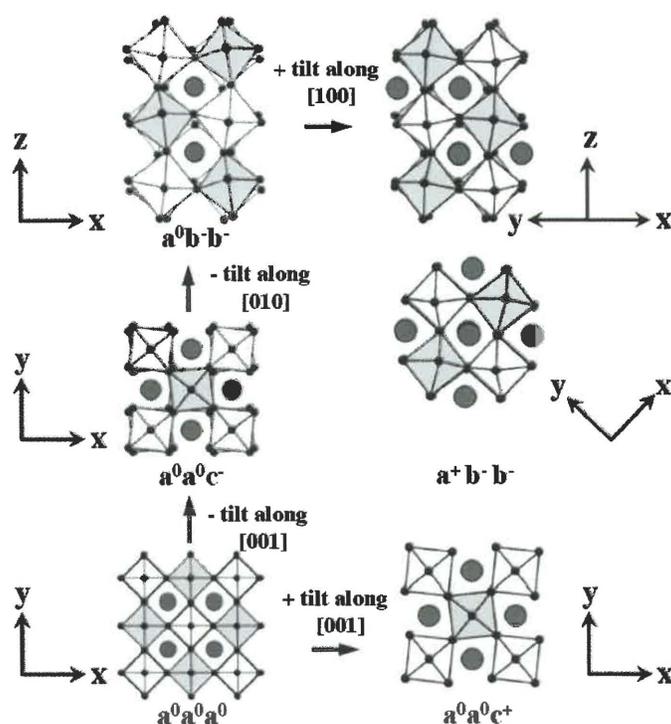


Figure 5 Cinq types de rotations d’octaèdres dans les doubles pérovskites. Les groupes de symétrie correspondant aux systèmes de rotations peuvent être consultés sur le tableau 1. Il est à noter que les structures ne sont pas toutes observées selon la même direction.

Si ces rotations pour les couches adjacentes sont de sens opposés, alternant donc des rotations dans un sens et dans l’autre lorsque l’on passe d’une couche à l’autre le long de l’axe de rotation, alors elles sont dites « contre phase » et sont dénotées par un exposant « - ». L’exposant « 0 » dénote une situation où aucune rotation n’a eu lieu.

On prend l’exemple du système de rotation a⁰a⁰c* (où * est soit - soit +), illustré sur la figure 5, dans le plan l’octaèdre en gris tourne dans le sens opposé de ses plus proches voisins. En l’absence de rotation le long des directions cubiques [100]_c et [010]_c, les octaèdres de la couche adjacents peuvent tourner soit dans le même sens (+) soit dans le sens opposé (-) que ceux de la couche dessinée dans le plan de la figure.

Glazer a initialement défini 23 systèmes de rotations assignés à 15 groupes de symétrie, mais depuis la liste a été révisée. D’autres systèmes et groupes de symétrie ont été déterminés par Woodward.^[15] Les systèmes de rotations de Glazer et les groupes de

symétries correspondant pour les simples (or Site M 1:1 désordonnés) et les doubles (ordonnées) pérovskites sont présentés sur le [tableau 1](#).

Tilt System (#)	$AM_3/A(M_3M'_{1/2})X_3$ Space Group (#)	$A_2MM'X_6$ Space Group (#)
0-Tilt		
$a^0a^0a^0$ (23)	$Pm\bar{3}m$ (221)	$Fm\bar{3}m$ (225)
1-Tilt		
$a^0a^0c^-$ (22)	$I4/mcm$ (140)	$I4/m$ (87)
$a^0a^0c^-$ (21)	$P4/m\bar{2}m$ (127)	$P4/mnc$ (128)
2-Tilt		
$a^0b^0b^0$ (20)	$Imma$ (74)	$I2/m$ (12)
$a^0b^0c^-$ (19)	$I2/m$ (12)	$I\bar{1}$ (2)
3-Tilt		
$a^0a^0a^0$ (14)	$R\bar{3}c$ (167)	$R\bar{3}$ (148)
$a^0b^0b^0$ (13)	$I2/a$ (15)	$F\bar{1}$ (2)
$a^0b^0c^-$ (12)	$F\bar{1}$ (2)	$F\bar{1}$ (2)
$a^0b^0b^0$ (10)	$Pnma$ (62)	$P2_1/n$ (14)
$a^0b^0c^-$ (12)	$P2_1/m$ (11)	$P\bar{1}$ (2)

Tableau 1 *Systèmes de Glazer et groupes de symétrie correspondants.*^[17]

1.3.3. Effet de la rotations des octaèdres sur la diffraction des rayons X

Le type de rotation est essentiel pour déterminer le groupe de symétrie d'une pérovskite donnée.^[17] L'effet direct de ces rotations sur les spectres de diffraction de rayons X est la séparation des réflexions du spectre *DRX* de la structure sans rotation en réflexions multiples. Le tableau 2 est la liste des réflexions multiples attendues pour les différentes rotations des octaèdres et les différents groupes de symétrie dans les doubles pérovskites.^[17]

Crystal System	Cubic	Tetragonal	Rhombohedral	Monoclinic/ Pseudo-orthorhombic	Inclined Pseudo-monoclinic
Tilt System	$a^0a^0a^0$	$a^0a^0c^-$	$a^0a^0a^0$	$a^0b^0b^0$	$a^0b^0c^-$
Reflections (Approximate Relative Intensity)	200	002 (1) 110 (2)	011	110 (2) 002 (1)	110 (2) 002 (1)
	220	112 (2) 200 (3)	112 (1) 011 (1)	020 (1) 112 (2) 200 (1)	020 (1) 112 (2) 112 (2) 200 (1)
	222	202	222 (1) 002 (3)	022 (1) 202 (1)	022 (2) 202 (1) 202 (2)
	400	004 (1) 220 (2)	022	220 (2) 004 (1)	220 (2) 004 (1)
	420	114 (1) 222 (1) 310 (1)	123 (1) 112 (1)	130 (1) 222 (2) 114 (2) 310 (1)	130 (1) 222 (1) 222 (1) 114 (1) 114 (1) 114 (1) 310 (1)
	422	204 (1) 312 (2)	233 (1) 013 (2) 112 (1)	132 (2) 024 (1) 204 (1) 312 (2)	132 (2) 024 (1) 024 (2) 204 (1) 204 (1) 312 (2) 312 (2)

Tableau 2 *Réflexions multiples attendues dans les doubles pérovskites pour les différentes rotations des octaèdres et les différents groupes de symétrie.* [17,19,20]

1.4. Facteurs électroniques

Il existe deux facteurs électroniques qui permettent des distorsions dans les structures pérovskites : (i) La présence de cations sur le site M qui subissent des distorsions de type Jahn-Teller (JT) de premier ou de second ordre ou (ii) l'activité stéréochimique de la paire d'électrons non appariés $6s$ pouvant être présente dans le cation se trouvant sur le site A (comme c'est le cas pour le Bi^{3+}). Pour illustrer le premier cas (JT), on va prendre l'exemple du manganèse (Mn). Les ions comme le Mn^{3+} sont énergétiquement instables lorsqu'ils sont placés dans un champ cristallin produit par l'octaèdre d'oxygène et les orbitales d se combinent alors pour générer les orbitales t_{2g} et e_g (cf. Fig. 6).

Une distorsion de JT de premier ordre se produit pour lever la dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales t_{2g} et e_g , permettant une des deux situations : (i) l'élongation des deux liaisons axiales $M-O$ et la compression des 4 autres liaisons dans le plan, (ii) la formation de deux liaisons $M-O$ longues, deux liaisons $M-O$ intermédiaires et deux liaisons $M-O$ courtes.^[21] Le premier type de distorsion permet une élongation de la liaison $M-O$ selon l'axe z et le raccourcissement des autres liaisons selon les directions $[100]_p$ et $[010]_p$.

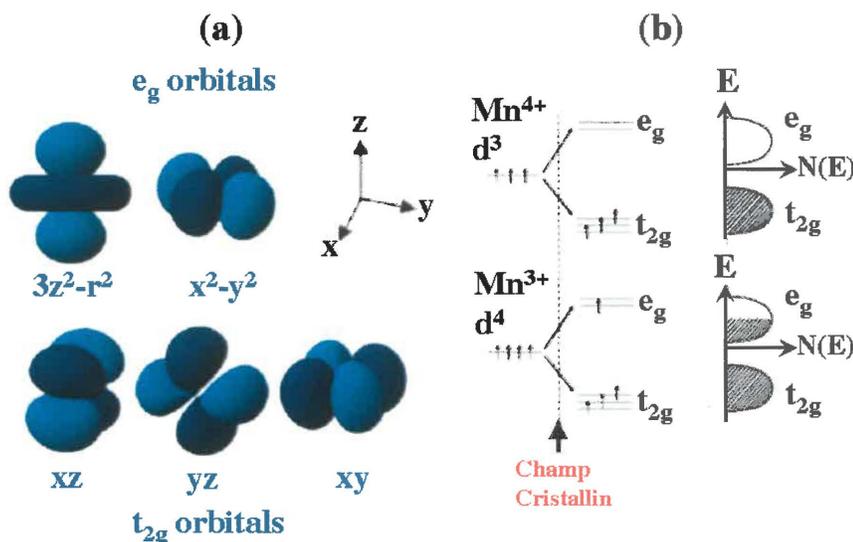


Figure 6 (a) Les cinq orbitales d , (b) Levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie des ions Mn placés dans champs cristallin octaédrique.

Par conséquent, les oxygènes situés le long de l'unique axe z seront moins liés à l'ion JT et ceux le long des axes x et y le seront plus. Dans ce cas, une rotation des octaèdres est nécessaire afin d'ajuster les liaisons entre les oxygènes et les cations de type A et pour que les anions aient une bande de valence appropriée. Ce type de distorsion JT est généralement associé au système de rotations $a^0a^0c^-$. Un raisonnement similaire a été fait pour le second type de distorsion JT mentionné ci-dessus. Ce dernier est généralement associé au système de rotations de Glazer $a^+b^-b^-$.^[22]

La seconde distorsion JT se produit pour un ion de transition métallique (ayant une orbitale d vide) placé dans un environnement octaédrique, où le gap $HUMO-LUMO$ est très petit. La symétrie autorise le chevauchement des orbitales moléculaires $HUMO$, résultant en des niveaux d'énergie et des déplacements des ions supplémentaires.^[23] Le cation peut se déplacer vers un coin (créant une liaison courte, 4 liaisons de longueurs intermédiaires et une liaison longue), vers l'arrête (créant deux liaisons courtes, deux intermédiaires et deux longues), ou vers une face (créant trois liaisons courtes et trois autres longues). De telles distorsions peuvent être observées dans les longueurs et les angles des liaisons $O-M-O$ et entraînent des changements de groupe de symétrie dans une pérovskite.

Des ions possédant une activité stéréochimique de la paire non appariée d'électrons ns tels que Sn^{2+} , Bi^{3+} et Sb^{3+} peuvent produire une distorsion structurale dans une pérovskite. Les orbitales $6s$, de nature non-liante occupent un grand espace autour du cation métallique. Quand ce dernier est placé dans un champ cristallin, l'arrangement régulier des cuboctaèdres entourant le cation A subit une distorsion dans le but d'accommoder ces paires d'électrons non appariés. Cette distorsion se traduit par un changement de la longueur des liaisons $M-O$ ainsi que des angles des liaisons $O-M-O$.

2. Interactions magnétiques dans les pérovskites d'ions de transition métallique

Pour les atomes présentant une dissymétrie dans leur cortège électronique telle qu'une couche incomplète, il existe des spins non appariés et un moment magnétique non nul. C'est typiquement le cas de certains ions de métaux de transition. Des interactions

d'échange entre moments élémentaires voisins naît un champ moléculaire appelé champ de Weiss, pouvant atteindre jusqu'à 10^3 tesla. L'ordre magnétique est issu de la compétition entre deux phénomènes: l'*interaction d'échange* qui tend à aligner les moments magnétiques de spins et l'*agitation thermique* qui tend à les désordonner. La température critique en dessous de laquelle l'ordre magnétique s'établit s'appelle « température de Curie » (notée T_C) dans le cas ferromagnétique (*FM*) et « température de Néel » (notée T_N) dans le cas antiferromagnétique (*AFM*). Au dessus de T_C (ou de T_N), apparaît la phase magnétiquement désordonnée appelée phase paramagnétique.

2.1. Généralités sur le magnétisme

Les matériaux magnétiques sont classés en plusieurs catégories: diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques (cf. Fig. 7).

Le diamagnétisme provient de la déformation des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Cette réaction vis-à-vis du champ *induit* une aimantation faible dans le *sens opposé* au champ magnétique (susceptibilité magnétique *négative*)

Le paramagnétisme (*PM*) caractérise les matériaux qui comportent des atomes avec des moments magnétiques orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Globalement, à un instant t donné, la distribution aléatoire des moments sur les atomes donne une aimantation totale nulle. Lorsque le matériau est plongé dans un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'orienter dans le même sens que celui-ci, donnant lieu à une aimantation résultante non nulle. Contrairement aux matériaux diamagnétiques, un matériau paramagnétique possède donc une susceptibilité magnétique de valeur *positive* et qui est en général assez faible.

Les autres substances ferromagnétique (*FM*), antiferromagnétique (*AFM*) et ferrimagnétique (*FiM*) comportent des atomes dont les moments magnétiques sont en forte interaction. Dans ces différents ordres, l'énergie d'échange qui s'établit entre les atomes voisins (cf. section 2.1.1.) est plus importante que l'agitation thermique dans un certain domaine de température. Il existe cependant une température critique, au dessus de laquelle l'agitation thermique devient plus importante que l'interaction d'échange et le

matériau devient paramagnétique. Au-dessous de la température critique appelée température de Curie T_c et en l'absence de champ magnétique, dans un composé ferromagnétique l'énergie d'échange induit un *alignement parallèle* des moments magnétiques et ces corps possèdent donc une aimantation spontanée.

L'arrangement est *antiparallèle* pour les moments magnétiques des atomes voisins dans le cas des matériaux antiferromagnétiques. L'aimantation résultante est donc nulle au-dessus (dû au désordre) comme au-dessous (dû à un arrangement antiparallèle mais parfaitement ordonné des spins) de la température critique (Température de Néel T_N).

L'énergie d'échange dans les matériaux ferrimagnétiques, qui sont des antiferromagnétiques non compensés, induit un alignement antiparallèle des moments magnétiques des atomes voisins mais l'aimantation résultante est non nulle au-dessous de la température de Curie T_C . La valeur de cette aimantation dépend de la nature chimique et du magnétisme des divers atomes ou ions impliqués dans les interactions d'échange.

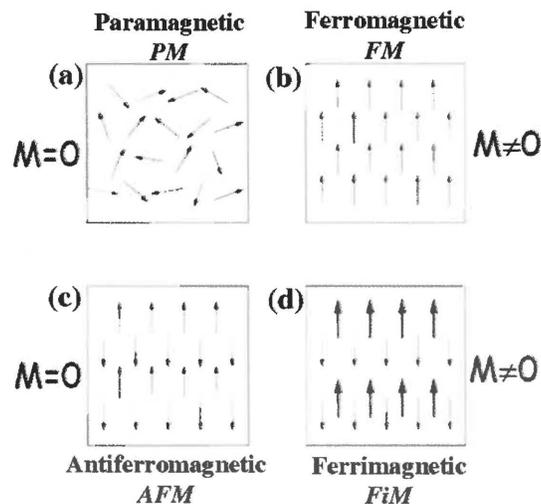


Figure 7 Représentation schématique des arrangements de spins pour les différents ordres magnétiques.

2.1.1. Ordre magnétique et Interaction d'échange

L'interaction d'échange entre atomes voisins et la compétition de celle-ci avec l'agitation thermique sont donc à l'origine des différentes propriétés magnétiques présentées dans le paragraphe précédent. L'interaction d'échange est d'origine électrostatique et provient de l'interaction coulombienne entre les électrons situés sur des

atomes voisins. En première approximation et dans le cas d'une *interaction isotrope*, l'interaction d'échange entre deux spins S_i et S_j d'origine quantique, peut être décrite par l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H} = -2J_{ij}S_iS_j$$

où J_{ij} est l'intégrale d'échange magnétique entre le moment S_i et le moment S_j . Si J est positif, l'interaction sera de type ferromagnétique, si J est négative, l'interaction sera de type antiferromagnétique.

2.1.1.1. Ferromagnétisme (FM)

Dans un composé ferromagnétique, l'intégrale d'échange J est positive, ce qui conduit à un couplage parallèle des moments magnétiques (cf. Fig. 7b). Il s'ensuit un alignement des moments magnétiques à l'échelle microscopique et l'apparition, en l'absence d'un champ magnétique externe, d'une aimantation spontanée macroscopique. Cependant, à l'échelle macroscopique, l'application d'un champ magnétique est nécessaire pour saturer entièrement l'aimantation de l'échantillon. Ceci s'explique par la présence de domaines ferromagnétiques, dans lesquels l'aimantation saturée localement n'est pas dirigée de la même façon pour tous les domaines. Landau et Lifshitz ont montré que cette structure en domaines est la configuration énergétique la plus favorable lorsque l'énergie d'échange entre en compétition avec l'énergie d'anisotropie magnétocristalline.^[24]

On appelle paroi de Bloch, la couche de transition séparant deux domaines magnétiques dans laquelle le passage d'une direction de l'aimantation à une autre se fait progressivement. Cette structure en domaines est également observée dans les composés antiferromagnétiques, ferrimagnétiques et ferroélectriques, et cela pour les mêmes raisons (configuration énergétique plus favorable avec domaines que sans).

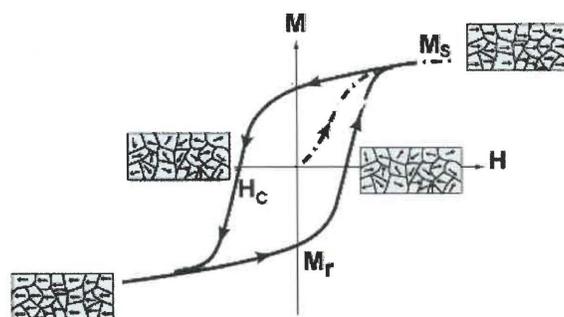


Figure 8 Cycle d'hystérésis ferromagnétique montrant l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. L'aimantation à saturation est dénotée M_s et l'aimantation rémanente à champ nul est dénotée M_r .

L'alignement des moments magnétiques au moyen d'un champ magnétique extérieur (H_{ex}) afin de saturer la magnétisation macroscopique (donc la destruction de la structure en domaines) donne lieu à une hystérèse de l'aimantation macroscopique. La représentation de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué permet de bien visualiser ce cycle d'hystérésis (cf. Fig. 8).

2.1.1.2. Antiferromagnétisme (AFM) et ferrimagnétisme (FiM)

Dans un composé antiferromagnétique, l'intégrale d'échange J est négative, conduisant à un couplage antiparallèle des moments magnétiques des deux sous-réseaux (cf. Fig. 7c). L'état fondamental d'un système antiferromagnétique dépend de sa dimensionnalité, du spin total des moments magnétiques électroniques, et de l'existence de frustration géométrique. Dans le cas le plus simple (dimensionnalité suffisamment élevée et absence de frustration géométrique), l'état fondamental présente un ordre de Néel, dans lequel le système de spin se décompose en deux sous-réseaux ayant des spins orientés antiparallèlement, tels que l'aimantation par site de l'un des sous-réseau soit m , et celle de l'autre sous-réseau soit m' . L'antiferromagnétisme idéal décrit la situation où $m = m'$ conduisant, en l'absence d'un champ magnétique externe, à un moment magnétique globalement nul.

Dans le cas contraire (c.-à.-d., $m \neq m'$), l'interaction d'échange entre les sous-réseaux magnétiques conduit à l'apparition d'un moment magnétique non compensé et une aimantation spontanée non nulle. Ceci définit l'ordre ferrimagnétique (cf. Fig. 7d).

Dans les oxydes, et notamment les pérovskites, les ions magnétiques sont passablement éloignés les uns des autres, et souvent séparés par des ions diamagnétiques. Par conséquent l'interaction d'échange directe est alors extrêmement faible. Le couplage magnétique entre les ions magnétiques se fera alors plutôt d'une manière indirecte par l'intermédiaire des électrons des ions diamagnétiques qui les séparent. Plusieurs mécanismes d'interaction indirecte sont possibles, le superéchange (*SE*) et la double échange (*DE*), comme on va le voir dans les prochains paragraphes.

2.1.1.3. Relation entre ordre orbital et ordre magnétique. Règles de superéchange (*SE*) de Goodenough-Kanamori-Anderson

Cas général

Dans les composés magnétiques les plus simples les interactions d'échange sont dues aux recouvrements des orbitales des ions magnétiques voisins. Dans les pérovskites, la plus courte distance entre cations M voisins correspond à l'arête de la maille, ces cations sont donc séparés par des ions oxygène O^{2-} . Les interactions magnétiques impliquent alors les orbitales $2p$ des anions. Pour qu'elles existent, il est nécessaire que le cation possède des orbitales d vides ou à moitié remplies susceptibles d'accueillir les électrons de l'oxygène. On parle de superéchange.

La structure des orbitales des ions de transition est très riche et les orbitales d peuvent présenter différentes orientations. Par conséquent, l'hybridation $p-d$ peut varier, rendant ainsi difficile la détermination du signe de l'intégrale d'échange J entre deux sites voisins.

À cet effet un modèle semi-empirique de Goodenough-Kanamori-Anderson^[25] faisant la synthèse des divers modèles de superéchange préexistants est utilisé. Ces règles ont été établies suite à la mise en évidence dans le LaMnO_3 de la relation entre l'ordre orbital, généré par un effet Jahn-Teller coopératif, et un ordre magnétique particulier.^[26]

En effet, le calcul de ce lien, qui prend en considération le transfert virtuel d'électrons entre les ions magnétiques Mn voisins, est très complexe et ne correspond pas toujours aux résultats expérimentaux.

Ces règles permettent de prédire le signe de l'intégrale d'échange J et de déterminer qualitativement l'amplitude du couplage d'échange établi en fonction des configurations des orbitales e_g . Ces orbitales sont frontales et peuvent être vides ou partiellement remplies par des électrons localisés (la liaison entre les ions étant covalente). D'après ces règles (cf. figure 9), pour un angle de la liaison $MT-O-MT$ égal à 180° , trois cas sont à considérer : le cas (1) concerne deux orbitales e_g demi-pleines pointant l'une vers l'autre et le couplage est fortement antiferromagnétique. Dans le cas (2), deux orbitales e_g vides pointent l'une vers l'autre et l'échange résultant est un antiferromagnétique faible. Enfin dans le cas (3), le couplage sera faiblement ferromagnétique si une orbitale e_g demi-remplie et une orbitale e_g vide se font face.

Dans les oxydes de métaux de transition l'ordre est généralement antiferromagnétique. Cependant, cet ordre de spin peut varier en fonction de la présence ou non de plusieurs types de couplages au sein d'un même matériau. En outre, l'effet Jahn-Teller induit un ordre orbital ce qui modifie l'orientation relative des orbitales d et peut affecter de manière significative l'ordre de spin.

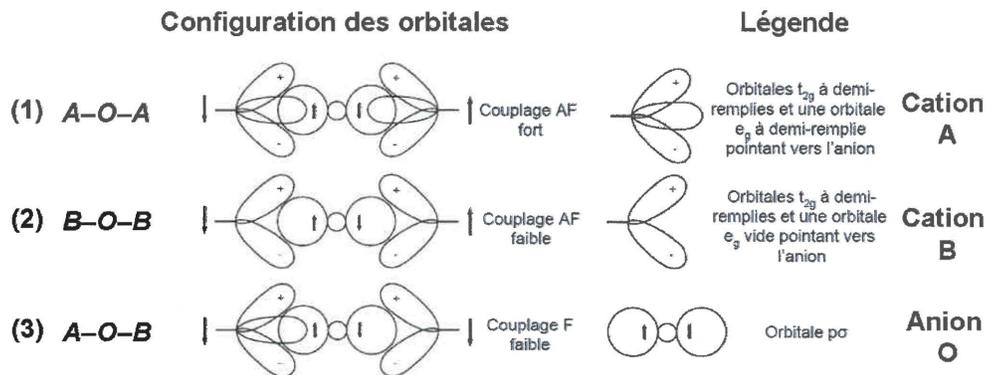


Figure 9 Règles de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) pour les interactions de superéchange à 180° . D'après J. B. Goodenough et ses collaborateurs.^[25]

Les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson sont notamment valables pour les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse.

Cas de la liaison Fe-O-Cr : Dépendance angulaire de l'interaction de superéchange $Fe^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$

En 1975, Moskvin^[27] a démontré par des mesures Mössbauer dans les système $RCr_{1-x}Fe_xO_3$ (où R est un terre rare ou de l'Yttrium), la dépendance angulaire de l'interaction de superéchange $Fe^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$. La dépendance angulaire de la valeur de l'intégrale d'échange $J^{Fe,Cr}(\phi)$ de la liaison $Fe-O-Cr$ est décrite par l'équation suivante :

$$J^{Fe,Cr}(\phi) = 176.7 + 459.1 \cos\phi + 286.9 \cos^2\phi (K)$$

D'après cette équation, ϕ est l'angle que fait la liaison Fe-O-Cr

- (i) la valeur de l'intégrale J est négative (couplage antiferromagnétique) pour des angles $146^\circ \leq \phi \leq 156^\circ$.
- (ii) Le signe de l'intégrale J devient positive à un angle $\phi \sim 162^\circ$ au delà duquel un caractère ferromagnétique de l'interaction s'établit pour des angles plus grands, c'est-à-dire, pour $162^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$.

Pour mieux comprendre l'origine de cette interaction magnétique, on introduit la théorie de champ cristallin. D'après cette théorie, Lorsqu'un élément de transition subit l'influence du champ cristallin - de nature électrostatique - des ligands (l'oxygène dans notre cas), il y a levée partielle de la dégénérescence. Dans le cas d'un champ cristallin octaédrique les orbitales d se séparent en deux niveaux t_{2g} et e_g (cf. [section 1.4.](#)) :

- niveau t_{2g} : constitué par les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} qui ne pointent pas en direction des ligands et sont donc énergétiquement plus stables que le niveau e_g .
- niveau e_g : constitué par les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} qui pointent en direction des ligands et sont énergétiquement moins favorable que le niveau t_{2g} .

Dans notre cas, les configurations des orbitales d pour les atomes du fer et du chrome dans leur état de valence $3+$ sont ($d^5 : t_{2g}^3 e_g^2$) et ($d^3 : t_{2g}^3 e_g^0$), respectivement.

Les échanges magnétiques entre ces orbitales contribuent de différentes manières à la valeur globale de l'interaction de superéchange J entre le Fe et Cr . En effet, l'interaction entre les orbitales demi-pleines $Fe-e_g$ et les orbitales vides $Cr-e_g$ favorise un alignement

parallèle des spins (c.-à.-d., un couplage ferromagnétique entre les spins). L'intégrale $J(e_g-e_g)$ étant proportionnelle à $\cos\phi$, sa valeur est maximale quand $\phi = 180^\circ$.

Par contre, l'interaction entre les orbitales demi-pleines $Fe-e_g$ et $Cr-t_{2g}$ est de nature antiferromagnétique. Sa valeur $J(e_g-t_{2g})$ est proportionnelle à $\sin\phi$ et donc son maximum est atteint pour une angle $\phi = 90^\circ$. On peut donc comprendre aisément que l'interaction magnétique impliquant ces atomes est une compétition entre les composante ferromagnétique et antiferromagnétique pour des angles $90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$.

2.1.2. Interaction de double échange

C'est une interaction indirecte entre les ions magnétiques de même nature chimique mais ayant des valences différentes, impliquant un transfert électronique (d'un électron délocalisé sur les deux sites magnétiques). Elle s'explique par un transfert électronique entre les ions magnétiques via l'orbitale de l'ion diamagnétique. Cette interaction de double échange est ferromagnétique.^[28] Étant donné que tous les ions possèdent des spins parallèles, le transfert électronique se fait sans basculement de spin. On trouve cette interaction dans des oxydes de valence mixte tels que les manganites de type $La_{1-x}A_xMn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_xO_3$.^[29,30]

2.1.3. Anisotropie d'échange

Il arrive souvent que l'interaction magnétique soit anisotrope. Il existe deux types d'anisotropie : l'anisotropie cristalline liée à une déformation de la symétrie du réseau cristallin et l'anisotropie magnétique liée à des intégrales d'échange différentes suivant les directions de l'espace. Les deux principales origines de l'anisotropie magnétique sont le couplage dipolaire et le couplage spin-orbite. C'est donc la contribution de ces deux types d'anisotropies qui conduit à une orientation préférentielle des moments magnétiques dans une certaine direction plutôt que dans une autre, c'est pourquoi, on parle d'anisotropie magnétocristalline. Dans un modèle idéal, les axes facile et difficile d'aimantations sont différenciés par le rapport M_r/M_s des aimantations rémanentes et à saturation dans le cycle d'hystérésis. Un cycle de type « carré » avec des flancs très raides, presque verticaux, est obtenu lorsqu'on applique le champ le long de l'axe facile. Le rapport M_r/M_s tend donc vers 1 (cf. Fig. 10a). Lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe

difficile d'aimantation, l'aimantation quitte la direction d'aimantation facile et suit le champ de façon réversible, le cycle d'hystérésis devient beaucoup plus incliné, plus fermé et le rapport M_r/M_s tend vers 0 (cf. Fig. 10b).

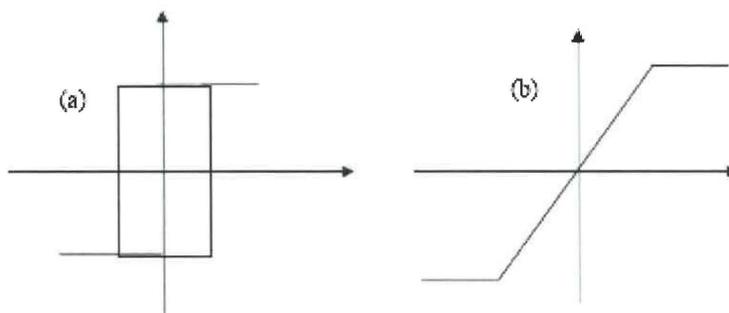


Figure 10 Représentation schématisée des cycles d'hystérésis magnétique selon (a) l'axe d'aimantation facile et (b) d'aimantation difficile.

2.2. Les structures magnétiques dans les pérovskites

Dans les cas des structures pérovskites, il est possible de classer les structures magnétiques en quatre classes suivant l'empilement des plans, dans lesquels les moments magnétiques sont parallèles (cf. Fig. 11).

Hormis le ferromagnétisme où tous les spins sont parallèles, l'antiferromagnétisme de type A consiste en un arrangement ferromagnétique des spins des ions magnétiques (MT) dans les plans (100) et un alignement antiparallèle des spins entre plans (100) adjacents.

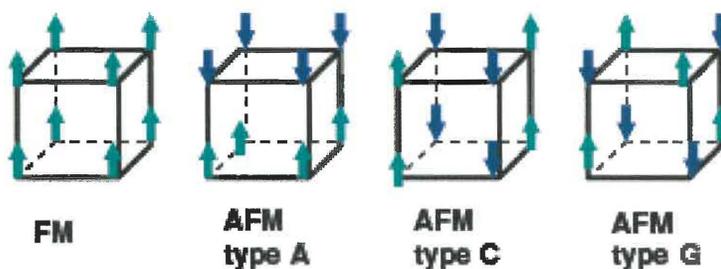


Figure 11 Les différents types de structures magnétiques dans les pérovskites.

L'antiferromagnétisme de type C consiste en un arrangement ferromagnétique des spins des ions magnétiques (MT) dans les plans (110) et un alignement antiparallèle des

spins entre plans (110) adjacents. L'antiferromagnétisme de type G consiste en un arrangement ferromagnétique des spins des ions magnétiques (MT) dans les plans (111) et un alignement antiparallèle des spins entre plans (111) adjacents.

L'antiferromagnétisme de type G est l'ordre magnétique le plus fréquent dans les pérovskites magnétiques isolantes notamment dans les matériaux que nous avons étudié.

2.3. Cas particulier d'un Ferromagnétisme faible ou antiferromagnétisme non compensé

2.3.1. Définition

Il existe aussi des ordres magnétiques plus complexes pour lesquels la minimisation de l'énergie conduit à une structure antiferromagnétique où les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont légèrement inclinés (cf. Fig.12). Si cette inclinaison entraîne l'apparition d'un moment permanent, on parle alors de ferromagnétisme faible.

Un réarrangement de la structure magnétique peut conduire à la formation d'une spirale magnétique encore plus complexe. Deux types de spirale existent : la spirale hélicoïdale qui conduit à l'apparition d'un faible moment ferromagnétique et la spirale cycloïdale qui conduit à une aimantation moyenne nulle.

C'est ce dernier cas que l'on observe dans le composé BiFeO_3 (BFO) massif (mais pas toujours lorsqu'il est sous forme de couche mince).

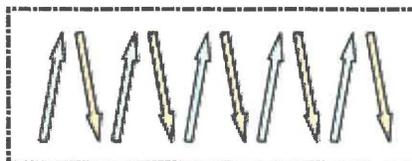


Figure 12 Légères inclinaisons des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique pouvant conduire à l'apparition d'une faible aimantation spontanée.

La représentation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué dans un ferromagnétique faible fait apparaître une boucle d'hystérésis (signature d'une aimantation spontanée M_S) superposée à une variation linéaire de la magnétisation à saturation de type antiferromagnétique (cf. Fig. 13).

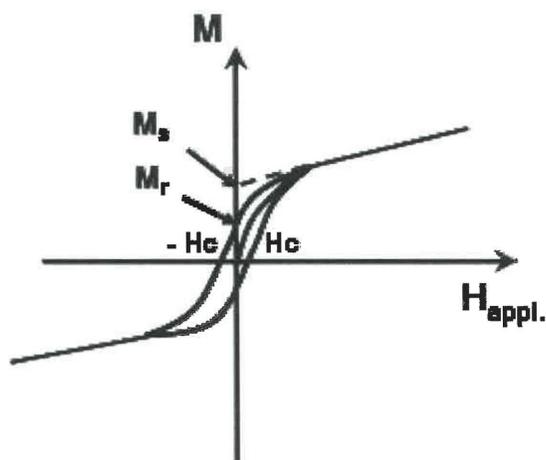


Figure 13 Cycle d'hystérésis d'un composé antiferromagnétique présentant un faible moment magnétique spontané.

L'aimantation s'écrit alors, pour $H \gg H_c$:

$$M = \chi_{AF} \cdot H + M_S$$

où χ_{AF} est la susceptibilité antiferromagnétique (à champ faible).

2.3.2. Aspect théorique: Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya

I.E. Dzyaloshinskii attribue l'origine du ferromagnétisme faible observé dans le composé $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à la contribution du couplage spin-orbite dans le couplage d'échange.^[31] À partir d'une étude phénoménologique basée sur des considérations cristallographiques (la symétrie en particulier), Dzyaloshinskii en donne une interprétation, développée un peu plus tard par T. Moriya,^[32] en introduisant des termes antisymétriques dans l'expression du couplage entre deux spins. En tenant compte de cette anisotropie, l'expression de l'Hamiltonien du couplage d'échange entre deux spins S_i et S_j devient:

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta} S_i^\alpha S_j^\beta$$

où $K_{\alpha\beta}$ est un tenseur du second ordre pouvant être décomposé en une partie symétrique et en une partie antisymétrique. L'énergie du système peut alors s'écrire dans le formalisme du champ moléculaire:

$$E = W M_A M_B + D (M_A \wedge M_B)$$

où M_A et M_B sont les moments magnétiques des sous-réseaux A et B couplé « quasi-antiferromagnétiquement ». W et D sont respectivement les intégrales de couplage d'échange symétrique et antisymétrique. Notons que la norme du vecteur D est très petite par rapport à W . En posant $M_0 = M_A - m_0 = -M_B + m_0$, où m_0 est le moment ferromagnétique faible résultant, l'énergie du système est minimale si D , m_0 et M_0 forment un trièdre direct (cf. Fig. 14).

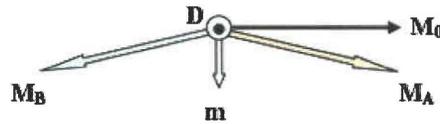


Figure 14 Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans le cas d'une interaction de Dzialoshinskii-Moriya.

Une autre interprétation de l'origine du ferromagnétisme faible observé dans le composé NiF_2 a été donnée en considérant l'anisotropie locale du système due à la basse symétrie du cristal. Les environnements de deux sites magnétiques ne sont pas considérés comme cristallographiquement équivalents, conduisant ainsi à un potentiel d'interaction antisymétrique entre les ions magnétiques (à distinguer de l'interaction antisymétrique d'échange).^[33]

3. Ferroélectricité dans les pérovskites

3.1. Matériaux ferroélectriques (FE)

Un composé ferroélectrique est caractérisé par une température de transition structurale (appelée Température de Curie et notée T_C , de manière analogue au cas du ferromagnétisme). Pour $T > T_C$, le composé présente un comportement paraélectrique où l'application d'un champ électrique induit une polarisation électrique, qui s'annule donc en même temps que le champ. Le terme paraélectrique suggère une analogie avec le paramagnétisme et implique une décroissance rapide de la constante diélectrique lorsque la température augmente. Pour $T < T_C$, le matériau possède une polarisation spontanée P_s , qui existe même en l'absence de champ électrique appliqué. Cette polarisation spontanée

et en particulier sa direction dépendent de l'anisotropie de la structure cristalline. L'axe de polarisation spontanée est, en général, l'un des axes cristallographiques du matériau. Soumis à un champ électrique cyclique, la polarisation présente une hystérèse, comme la magnétisation dans le cas du ferromagnétisme (cf. [Figure 17](#)).

Une polarisation spontanée s'observe dans le cas où le barycentre des charges positives diffère de celui des charges négatives créant ainsi un moment dipolaire électrique. C'est le cas dans les composés possédant des ions très polarisables et dont la structure cristalline ne présente pas de centre de symétrie. En effet, dans un cristal centrosymétrique, la présence d'une polarisation est impossible puisqu'à tout vecteur polarisation correspond un vecteur polarisation opposé par symétrie.

Ainsi sur les 32 groupes de symétrie ponctuels existants définissant les 32 classes cristallines, seuls 20, les groupes piézoélectriques, ne possèdent pas de centre de symétrie. Les matériaux possédant un tel groupe de symétrie – les matériaux piézoélectriques ou simplement les piézoélectriques^d - développent une tension électrique lorsqu'on les déforme et inversement subissent une déformation lorsqu'on leur applique une tension électrique. Parmi les 20 classes piézoélectriques, 10 classes seulement, appelés classes pyroélectriques, ne possèdent qu'un seul axe de symétrie appelé axe polaire. Les cristaux ayant une telle symétrie peuvent présenter une polarisation électrique spontanée en l'absence de champ électrique. Lorsque cela est le cas, cette polarisation spontanée dépend de la température; ainsi si la température du cristal varie, la valeur du moment dipolaire change et on observe alors un flux de charges (donc un courant électrique) à travers les faces du cristal perpendiculaires à l'axe polaire.

Parmi les pyroélectriques^e on distingue les ferroélectriques pour lesquels la polarisation spontanée peut être inversée par l'application d'un champ électrique. La [figure 15](#) représente la classification des 32 classes cristallines et la place des ferroélectriques dans celle-ci. Une explication des relations entre la symétrie cristalline et la ferroélectricité a été réalisée plus en détails par Aizu.^[34]

^d Par abus de langage, les matériaux piézoélectriques sont appelés « les piézoélectriques ».

^e De même les matériaux pyroélectriques seront appelés « les pyroélectriques » et les matériaux ferroélectriques seront appelés « les ferroélectriques ».

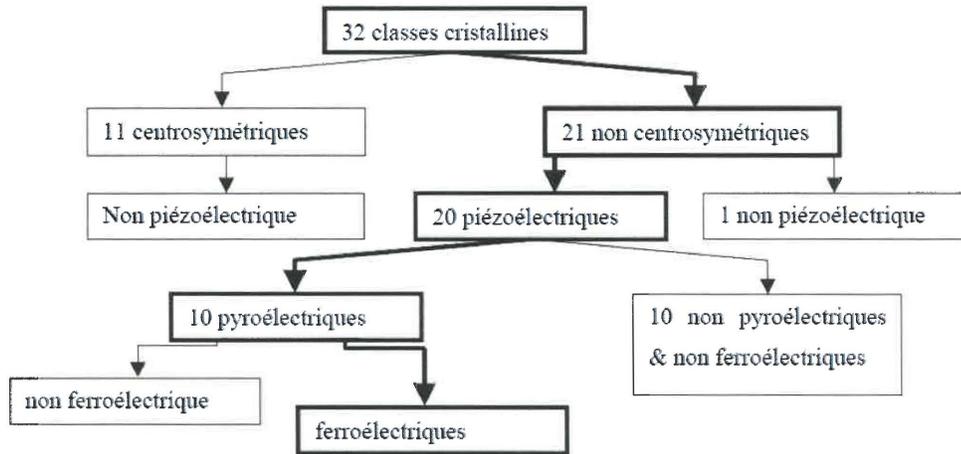


Figure 15 Classification des classes cristallines selon leurs propriétés.

3.1.1. Polarisation d'une phase ferroélectrique

En dessous de la température de Curie T_C , il apparaît une polarisation spontanée P_s . Si la valeur de cette polarisation est élevée, la polarisation induite par le champ $\epsilon_0 E$ devient négligeable devant P_s , si bien que le déplacement électrique s'écrit:

$$D \approx P_s$$

On peut montrer que la densité de charges à la surface de l'échantillon est égale à la valeur du déplacement électrique:

$$D = \sigma = Q/S$$

où Q est la charge et S la surface de l'échantillon. Il s'ensuit que :

$$P_s \approx Q/S$$

La polarisation s'exprime en général en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et est de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Par exemple dans BaTiO_3 , la polarisation à température ambiante vaut $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

3.1.1.1. Domaines ferroélectriques

De manière analogue aux cas des domaines ferromagnétiques, et pour des raisons similaires, il existe des domaines ferroélectriques, à l'intérieur desquels le vecteur polarisation est uniformément orienté dans la même direction. La polarisation totale est donnée par la somme des polarisations des différents domaines si bien qu'il est nécessaire d'appliquer un champ électrique élevé, avant de mesurer la polarisation spontanée maximale (à saturation). Ce *poling*^f a pour conséquence de faire croître les domaines dont la polarisation est orientée dans la direction ou proche de la direction du champ appliqué aux dépens des autres domaines. Notons que la saturation sera très vite atteinte si le champ électrique est appliqué suivant la direction correspondant à l'axe de distorsion de la structure, également appelé "axe facile". Cette distorsion de la structure en dessous de T_C fait apparaître une structure bistable, avec deux positions d'équilibre où l'énergie est minimum, ce qui se traduit par un double puits de potentiel dans la courbe d'énergie du système en fonction de la position des ions dans la maille comme on peut le voir sur la figure 16.

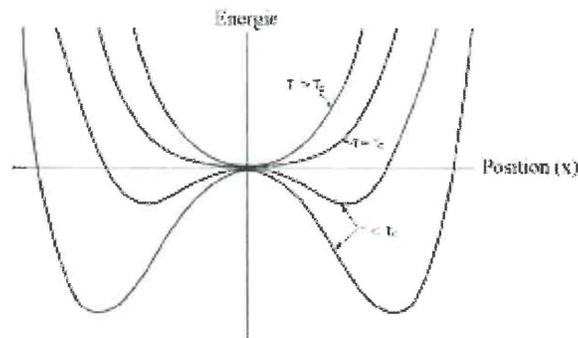


Figure 16 Courbe d'énergie d'un système ferroélectrique en fonction de la position des ions dans la maille qui fait apparaître un double puits de potentiel.

^f Dans la suite, nous utiliserons le mot anglais 'poling' pour désigner l'action de polariser le matériau au moyen d'un champ électrique externe. Ceci pour le différencier de la grandeur physique 'polarisation'. En effet en français le mot 'polarisation' désigne aussi bien un concept que l'autre.

3.1.1.2. Cycle d'hystérésis

Grâce à l'application d'un champ électrique ($E = U/d$ où U est la tension appliquée et d la distance entre les deux électrodes), il est possible de basculer d'une position d'équilibre à l'autre, une fois le champ coercitif atteint. Il s'ensuit un changement de sens de la polarisation macroscopique et l'observation d'un cycle d'hystérésis lorsque l'on trace la polarisation en fonction du champ électrique cyclique appliqué (cf. Fig. 17).

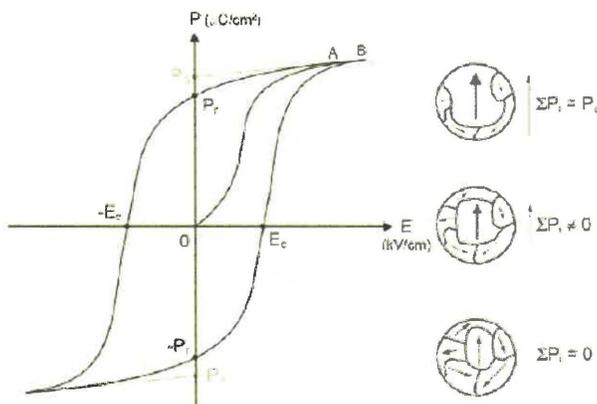


Figure 17 Cycle d'hystérésis ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. L'évolution de l'orientation des domaines ferroélectriques à différentes étapes du cycle est également schématiquement représentée à gauche.

Les principales caractéristiques de ce cycle sont :

- À champ électrique nul, la polarisation macroscopique est nulle (bien sûr, ceci n'est pas vrai si le matériau est un cristal et monodomaine)
- Quand le champ appliqué est faible, il y a déplacement des parois de domaines car le volume des domaines orientés suivant l'axe facile augmente, aux dépens de domaines défavorablement orientés.
- Quand le champ appliqué est fort, la polarisation des domaines tourne dans la direction du champ jusqu'à la polarisation maximale à saturation, notée P_{sat} . Dans la phase ferroélectrique, la polarisation à saturation est égale à la polarisation spontanée maximale P_s .

- Quand le champ appliqué est annulé, la polarisation diminue jusqu'à atteindre la polarisation rémanente P_r , correspondant sur le cycle d'hystérésis au point où la boucle rencontre l'axe des ordonnées.
- Quand le champ négatif appliqué est suffisamment élevé, la polarisation atteint une valeur nulle au champ coercitif E_c , ce qui se traduit sur le cycle d'hystérésis par le point où la boucle rencontre l'axe des abscisses. Pour des valeurs négatives plus grandes que E_c , la polarisation change de direction, et finit par atteindre la saturation, mais cette fois prend une valeur maximale négative. L'inverse est vrai lorsque l'on change le signe du champ électrique et qu'on l'augmente de nouveau de manière à atteindre la saturation positive.

Remarque : Il existe une tension maximale au dessus de laquelle il se crée des chemins de conduction dans l'échantillon diélectrique. On l'appelle «tension de claquage», elle mesure la différence de potentiel à partir de laquelle il y a conduction électrique entre les bornes de l'échantillon. Cette tension dépend de la distance entre les deux électrodes et de la nature du diélectrique.

3.1.2. Transition ferroélectrique - paraélectrique

Quand un matériau est refroidi à une température inférieure à la température de Curie (T_C), la transition de phase qui se produit peut être de type ordre-désordre ou du type displacif.

Dans le premier cas, des moments dipolaires microscopiques existent dans la phase ferroélectrique de même que dans la phase paraélectrique, mais la polarisation macroscopique dans cette dernière est nulle car les moments dipolaires sont orientés de manière aléatoire. C'est le passage dans une phase ordonnée à T_c qui fait apparaître une polarisation non nulle dans le matériau. Cette transition est souvent du second ordre, c'est-à-dire que la polarisation tend vers zéro de manière continue pour atteindre zéro à la température de transition. On trouve ce type de transition dans les composés à liaison hydrogène type sels de Rochelle $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ ^[35].

Dans le cas d'une transition displacive, les moments dipolaires inexistant dans la phase paraélectrique (de haute symétrie) apparaissent dans la phase ferroélectrique (de

plus basse symétrie), suite aux déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre dans la maille de sorte que le barycentre des charges positives et négatives ne soit plus exactement le même. Le premier composé dans lequel fût découvert ce type de transition est l'oxyde BaTiO_3 de structure pérovskite. Ce type de transition existe dans d'autres pérovskites et d'autres structures comme les pyrochlores et les ilménites. Cette transition est souvent du premier ordre. Elle se manifeste par une divergence de la constante diélectrique et une chute brutale de la polarisation à l'approche de la transition. À T_C , le matériau devient « diélectriquement mou » et la permittivité diélectrique relative ϵ_r ($\epsilon_r = \mathcal{E}/\mathcal{E}_0$) atteint une valeur maximale. Au-dessus de T_C , la constante diélectrique suit la loi de Curie-Weiss : $\epsilon_r = C/(T-T_0)$, où C est la constante de Curie et T , la température absolue (K). T_0 , la température de Curie-Weiss (K) coïncide avec la température de Curie T_C dans le cas d'une transition continue du second ordre. La phase paraélectrique a toujours une symétrie cristallographique plus haute que celle de la phase ferroélectrique et elle est généralement non polaire.

3.1.3. Théorie du réseau dynamique (phonon mou / « soft mode ») et Théorie thermodynamique de Landau-Ginzburg-Devonshire

Dans les matériaux ferroélectriques exhibant une transition de phase de type displacive (c.-à.-d., les pérovskites), la polarisation spontanée est engendrée par les faibles déplacements (de l'ordre du $10^{\text{ème}}$ d'Angstroem) des atomes dans la maille élémentaire. Cinq années auparavant, Cochran et Anderson,^[36,37] suggérèrent que la transition de phase dans ces ferroélectriques pouvait résulter de l'instabilité de l'un des modes normaux de vibration du réseau cristallin. Suivant cette théorie et pour une mode normal particulier, il est possible que pour des forces à courte portée (forces coulombiennes ou ioniques) et à longue portée (interaction entre dipôles) se neutralisent (ou presque) à une certaine température. La force totale de rappel est alors très petite et le cristal devient instable pour ce mode particulier. Ce mode est appelé 'phonon mou' (« soft mode » en anglais). La fréquence de ce mode décroît au fur et à mesure que la température tend vers la température critique de transition et sa force de rappel tend vers zéro.

Ce modèle du « phonon mou » définit seulement la relation entre les vibrations du réseau cristallin et les propriétés macroscopiques telles que la polarisation électrique. Une théorie thermodynamique permet par contre de mettre en relation plusieurs propriétés, comme par exemple, la polarisation électrique, la constante diélectrique et la température.

L'équilibre thermodynamique d'un système présentant une transition de phase displacive est décrit par la théorie de Landau-Ginzburg-Devonshire.^[38,39] L'hypothèse de Landau-Ginzburg-Devonshire est que, l'énergie libre \mathcal{F} est une fonction analytique du paramètre d'ordre. Cette fonction est déduite des propriétés de symétrie de la phase présente à haute température (donc la phase de haute symétrie). Pour un composé ferroélectrique, le paramètre d'ordre est sa polarisation P . Dans le cas où la phase paraélectrique possède un centre de symétrie (comme c'est souvent le cas dans les ferroélectriques à transition dite displacive) le développement en série de l'énergie libre \mathcal{F} ne contient pas de termes impairs. Le développement en série de l'énergie libre \mathcal{F} est alors :

$$\mathcal{F} = -E_P + \alpha_0 + 1/2 \alpha_1 P^2 + 1/4 \alpha_2 P^4 + 1/6 \alpha_3 P^6 + \dots$$

où α_n sont des coefficients de rigidité qui dépendent de la température, n étant l'ordre du tenseur de rigidité. E est le champ électrique appliqué.

La polarisation électrique à l'équilibre du système peut être obtenue par la minimisation de cette fonction par rapport au paramètre d'ordre P :

$$\begin{aligned} \partial \mathcal{F} / \partial P &= 0 \\ -E + \alpha_1 P + \alpha_2 P^3 + \alpha_3 P^5 + \dots &= 0 \end{aligned}$$

Le coefficient α_1 dépend de la température de la manière suivante:

$$\alpha_1 = \gamma(T - T_0)$$

où γ est une constante positive et T_0 est inférieure ou égale à T_C . Cette forme de α_1 résulte essentiellement de la théorie de champ moyen et est validée par le fait que les observations expérimentales de la constante diélectrique au-dessus de T_C suivent effectivement une loi de Curie-Weiss.

Dans ce formalisme, si α_1 est négatif alors le système est ferroélectrique, si α_2 est positif, la transition est du premier ordre et si α_2 est négatif, la transition est du second ordre.

3.1.4. Matériaux antiferroélectriques (AFE)

Par analogie avec les matériaux antiferromagnétiques, il existe également des matériaux antiferroélectriques. Ce sont des cristaux anti-polaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires des mailles élémentaires voisines sont antiparallèles entre eux contrairement aux matériaux polaires dont les dipôles s'orientent spontanément et parallèlement aux dipôles des mailles voisines. L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut cependant induire une transition de phase antiferroélectrique - ferroélectrique (cf. Fig. 18) qui correspond à une orientation parallèle des dipôles. E_a est la valeur du champ externe pour laquelle cette transition se produit.

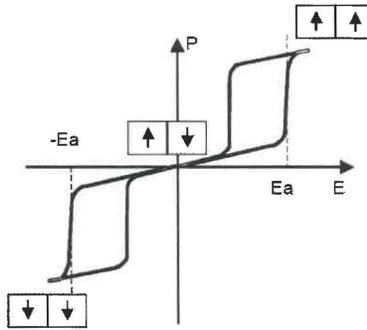


Figure 18 Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique, comprenant une représentation schématique de l'arrangement des dipôles élémentaires.

3.2. Origine de la ferroélectricité dans les pérovskites

De par la richesse et la variété des propriétés qu'elles présentent, tant d'un point de vue chimique (tolérance à certaines substitutions, non-stoechiométrie et structure en couche) qu'électronique (les propriétés électriques des pérovskites s'étendent des isolants aux conducteurs et supraconducteurs) les structures pérovskites ont été - et sont encore - très étudiées. La découverte de la ferroélectricité dans l'oxyde BaTiO_3 a montré que la structure pérovskite est également favorable à l'apparition de la ferroélectricité. En effet, ce type de structure permet de stabiliser des distorsions variées de la maille pouvant entraîner l'apparition d'un moment dipolaire. Les mécanismes fondamentaux de la ferroélectricité sont différents selon la nature des éléments qui compose la structure.

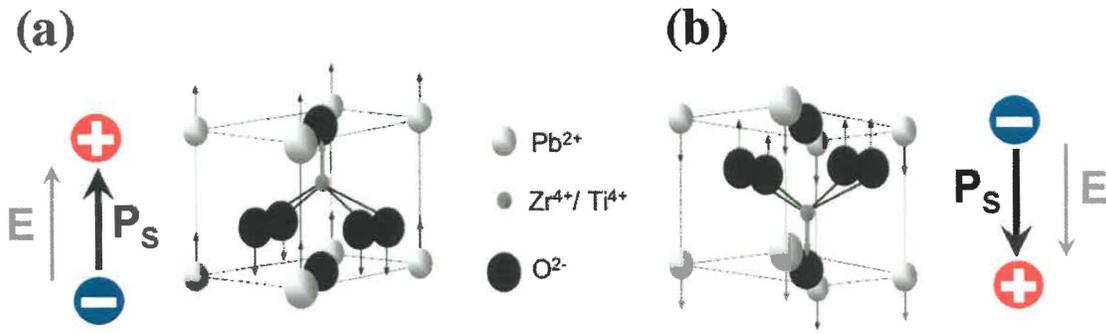


Figure 19 Déplacements ioniques dans une pérovskite ferroélectrique $Pb(Zr,Ti)O_3$ sous l'effet d'un champ électrique. La polarisation ferroélectrique correspondant à ces différents déplacements est aussi présentée. D'après la référence [40] et adaptée de la référence [41].

Par exemple, Le déplacement de l'ion non magnétique Ti^{4+} (orbitale d vide) entre ces deux positions d'équilibre est à l'origine de la ferroélectricité dans la maille légèrement déformée de $BaTiO_3$ (BTO). Pour le $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), en plus du déplacement de Ti^{4+} , le sous-réseau de cations Pb^{3+} se déplace en sens inverse des ions d'oxygène lors de l'application d'un champ électrique. Ces déplacements mènent à l'apparition d'un moment dipolaire comme représenté sur la figure 19.

Par contre dans le $BiFeO_3$ (BFO), la présence de spins dans l'orbitale d du Fe limite le déplacement de celui-ci due aux fortes hybridations de l'orbitale d avec les orbitales p des oxygènes environnants. Dans ce type de structure, c'est la présence d'ions très polarisables dans les sites dodécaédriques (le Bi^{3+}) qui favorise l'apparition de la ferroélectricité.^[42] Cette polarisabilité ionique vient de l'activité stéréochimique de la paire non appariée d'électrons de l'orbitale $6s$ de Bi .^[43] Plus cet ion est polarisable, plus la température de transition *ferroélectrique-paraélectrique* sera élevée.

4. Matériaux Multiferroïques

4.1. Quelques définitions

L'idée d'étudier la possibilité d'un couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique dans certains systèmes à structure pérovskite est survenue peu de temps après la découverte en 1958 de leurs propriétés ferroélectriques par des physiciens russes.^[44]

À la même période, Landau et Lifshitz avaient suggéré la possibilité d'induire une polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique dans certaines classes cristallines magnétiques, effet qui fut appelé « effet magnétoélectrique ».^[45] Les composés appartenant à ces classes de symétrie et présentant cet effet sont appelés composés *magnétoélectriques*. Deux effets sont alors distingués :

- (i) l'effet magnétoélectrique de premier ordre (dit linéaire) présent seulement dans les composés qui possèdent un ordre magnétique et,
- (ii) l'effet magnétoélectrique de second ordre (dit quadratique) présent aussi dans les composés non ordonnés, comme par exemple certains composés piézoélectriques et paramagnétiques.^[46]

Les études menées par E.I. Dzyaloshinskii en 1959 puis par V. L. Indenbom en 1960 ont permis d'établir une liste des groupes de symétrie cristalline magnétique pour lesquels l'effet magnétoélectrique est autorisé.^[47,48]

La particularité des pérovskites à base de fer découvertes en 1958 vient de la coexistence, au sein de la même phase, d'une polarisation électrique spontanée et d'un ordre magnétique. De là, est née dans les années 80, l'étude des composés dits "*ferroélectromagnétiques*" regroupant des matériaux, de structures variées possédant à la fois un ordre électrique (ferroélectrique ou antiferroélectrique) et un ordre magnétique (ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique)^[49]. Dans les années 90, Hans Schmid^[50] définit plus précisément ces matériaux susceptibles de présenter un effet ferroélectromagnétique et les appelle « *multiferroïques* ».

Dans ces matériaux coexistent au moins deux des quatre propriétés : ferroélasticité, ferroélectricité (ou antiferroélectricité), ferromagnétisme (ou ferrimagnétisme ou encore antiferromagnétisme)^[50] et récemment découvert et décrit ferrotoroïdité.^[51,52] En pratique, très peu de matériaux sont simultanément ferromagnétiques et ferroélectriques,

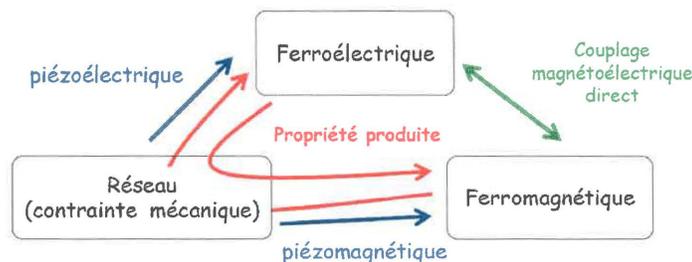
BiMnO_3 en est un des rares représentants. En effet, les électrons de l'orbitale « d » des métaux de transition, essentiels à l'apparition de magnétisme dans une structure, sont peu polarisables et sujets à des distorsions de type Jahn-Teller (JT), réduisant ainsi probabilité d'avoir une distorsion ferroélectrique. C'est pourquoi, la plupart des « multiferroïques » sont ferroélastiques, ferroélectriques et/ou ferrotoroïdiques (ou antiferromagnétiques). Il existe une soixantaine de matériaux multiferroïques qui sont aujourd'hui revisités. De plus ils sont maintenant étudiés sous forme de couches minces épitaxiées où l'on peut jouer avec les contraintes épitaxiales à l'interface avec le substrat. Ces nouvelles études sont intéressantes non seulement d'un point de vue fondamental (si l'on veut comprendre les interactions mises en jeu), mais peut également l'être d'un point de vue technologique. En effet, grâce à leur propriétés/fonctionnalités multiples, leur utilisation dans des dispositifs mêlant électronique de spin et technologie des ferroélectriques pourrait être envisagée.

4.2. Couplages magnétoélectriques

En 1982, Smolenskii et Chupis ^[51] décrivent la nature de l'effet magnétoélectrique direct à partir de l'énergie magnétoélectrique mise en jeu de la façon suivante: « *dans des cristaux ordonnés magnétiquement, l'énergie magnétoélectrique, induite par un champ magnétique extérieur, va légèrement perturber le système de spin. De plus, si une polarisation électrique apparaît dans le cristal magnétique, le champ électrique interne induit, de l'ordre de 10^5 kV/cm, va fortement agir sur le sous-système de spins. Des estimations montrent que l'énergie magnétoélectrique est du même ordre de grandeur que l'énergie d'échange* ».

Cette énergie magnétoélectrique comprend deux composantes : l'énergie isotrope issue de l'énergie magnétique d'échange et l'énergie d'anisotropie issue de l'énergie magnétique anisotrope de Dzialoshinskii-Moriya, faisant intervenir le couplage spin-orbite. Ces deux énergies décrivent la modification de l'énergie d'échange lorsqu'une polarisation électrique apparaît et inversement l'effet du champ d'échange sur l'amplitude de la polarisation.

Une autre forme de couplage peut donner également d'importants effets magnétoélectriques par le biais de la piézoélectricité et du piézomagnétisme dans les hétérostructures. C'est ce que l'on appelle l'effet magnétoélectrique indirect (cf. Fig. 20).



$$\text{Effet ME} = (\text{électrique}/\text{mécanique}) \times (\text{mécanique}/\text{magnétique})$$

Figure 20 Couplage magnétoélectrique direct (flèche verte) et indirect (flèche rouge) entre les propriétés ferroïques.

On peut en effet envisager deux types de mécanismes pour rendre compte de l'interaction entre ordre électrique et ordre magnétique dans des matériaux multiferroïques :

- **Le couplage direct** : c'est le cas où les ions magnétiques participent à l'ordre ferroélectrique. On peut donc prévoir que l'application d'un champ électrique qui agit sur le moment dipolaire, agira également sur l'angle entre les ions magnétiques et les ions oxygène, modifiant ainsi l'intégrale d'échange entre les ions magnétiques. Il s'agit d'un effet magnétoélectrique direct induit par un champ extérieur ou interne. En effet, de même que la présence d'un champ magnétique extérieur peut induire une polarisation électrique, la présence d'un champ magnétique interne peut également induire une polarisation électrique spontanée. On l'appelle effet magnétoélectrique spontané.^[53] Dans ces composés où la polarisation électrique est induite par l'ordre magnétique, les deux températures d'ordre coïncident et on parle de ferroélectrique "impropre". La polarisation est alors 100 fois plus faible que pour un ferroélectrique classique mais l'effet magnétoélectrique attendu est fort.
- **Le couplage indirect** : c'est le cas où l'ordre électrique et l'ordre magnétique proviennent de deux réseaux différents ou de deux composés intimement mélangés ou

bien superposés en fine couche. Dans ces composés multiferroïques, les ions magnétiques vont être déplacés par électrostriction. Dans ce cas, l'interaction du système ferroélectrique avec le système magnétique se fait via leurs propriétés élastiques.

4.3. Théorie thermodynamique

De même que pour un composé ferroélectrique ou ferromagnétique, il est possible de décrire l'équilibre d'un système magnétoélectrique à partir d'une théorie thermodynamique.

On utilise alors une expression de l'énergie libre g tenant compte de toutes les contraintes du système .^[54]

$$g = g(T, E_i, H_i, T_{ij})$$

où T est la température, E_i le champ électrique, H_i le champ magnétique, et T_{ij} le tenseur de contrainte mécanique.

Cette expression est valable si aucune transition de phase n'existe entre les deux températures de mise en ordre (que l'on notera T_E et T_M), si toutefois elles sont différentes.

Les dérivées partielles de g par rapport à T , E_i , H_i et T_{ij} donnent respectivement l'entropie s , la polarisation P_i , l'aimantation M_i et le tenseur de déformation mécanique S_{ij} :

$$- \partial g / \partial T = s ; - \partial g / \partial E_i = P_i ; - \partial g / \partial H_i = s M_i ; - \partial g / \partial T_{ij} = S_{ij}$$

Dans le cas le plus compliqué, les expressions de la polarisation, de l'aimantation et de la déformation élastique d'un composé multiferroïque s'écrivent (en gras sont les termes magnétoélectriques) :

$$P_i = P_i^{(s)} + \chi_{ij}^E E_j + \alpha_{ij} H_j + \chi_{ijk}^E E_j E_k + \alpha_{ijk} H_j E_k + 1/2 \beta_{ijk} H_j H_k + d_{ijk} T_{jk} \dots$$

$$M_i = M_i^{(s)} + \chi_{ij}^M H_j + \alpha_{ij} E_j + \chi_{ijk}^M H_j H_k + \alpha_{ijk} E_j H_k + 1/2 \beta_{ijk} E_j E_k + g_{ijk} T_{jk} \dots$$

$$S_{ij} = S_{ij}^{(s)} + \chi_{ijkl}^T T_{kl} + d_{ijk} E_k + g_{ijk} H_k + 1/2 \pi_{ijkl} E_k H_l + 1/2 \alpha_{jkl} E_k E_l + 1/2 \beta_{ijkl} H_k H_l \dots$$

avec :

χ_{ij}^E , χ_{ij}^M , χ_{ijkl}^T = tenseurs de susceptibilités électrique, magnétique et élastique au 1^{er} ordre

d_{ijk} , g_{ijk} = tenseurs de piézoélectricité et de piézomagnétisme au 1^{er} ordre

α_{ij} = tenseur de susceptibilité magnétoélectrique au 1^{er} ordre

π_{ijkl} = tenseur de susceptibilité piézomagnétoélectrique au 1^{er} ordre

$\chi^E_{ijk}, \chi^M_{ijk}$ = tenseurs de susceptibilités électrique et magnétique au 2^{ème} ordre

$\alpha_{ijk}, \beta_{ijk}$ = tenseurs de susceptibilité magnétoélectrique au 2^{ème} ordre

$\alpha_{ijkl}, \beta_{ijkl}$ = tenseurs de piézoélectricité et de piézomagnétisme au 2^{ème} ordre

Le tenseur α possède au maximum 9 termes indépendants que l'on peut mettre sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

Sous l'action d'un champ constant, la réponse au premier ordre d'un composé magnétoélectrique est décrite grâce à cette susceptibilité α . La comparaison de cette susceptibilité avec les susceptibilités électrique et magnétique diagonalisées donne :^[54]

$$\alpha_{ij}^2 \leq \chi^E_{ii} \chi^M_{ii}$$

De cette expression, on peut comprendre qu'un composé simultanément ferromagnétique (ayant une forte perméabilité magnétique) et ferroélectrique (ayant une forte susceptibilité diélectrique) pourra présenter un fort couplage magnétoélectrique linéaire. Cependant, il existe aussi des multiferroïques qui possèdent de faibles valeurs de permittivité ou de perméabilité, dans lesquels l'effet quadratique qui n'a pas de telles restrictions, pourra dominer l'effet linéaire.

4.4. État de la recherche sur les composés multiferroïques

L'application prometteuse des matériaux multiferroïques dans l'encodage des données informatiques est directement liée à la possibilité de manipuler la magnétisation par l'application d'un champ électrique (ou vice versa). La commutation magnétoélectrique a été mise en évidence expérimentalement pour la première fois dans des monocristaux de boracites de type Ni-I à l'état naturel en 1966 par Hans Schmid et son groupe.^[55] Cependant l'étude de l'origine du couplage entre le magnétisme et la ferroélectricité s'est avérée difficile. Ceci est dû essentiellement à la complexité de ce matériau. Par conséquent, la recherche dans ce domaine s'est rapidement orientée vers les synthèses artificielles de composés multiferroïques de structure pérovskite (plus simple que les boracites). Dès le départ, on a essayé de faire une substitution partielle des cations

magnétiques (MT) sur les sites M d'une pérovskite magnétique, par des cations ayant des orbitales d vides. Ces substitutions ont pour but de créer des solutions solides ferromagnétiques de haute résistivité, pour lesquelles les températures de mise en ordre magnétique et électrique seraient différentes ($T_E < T_M$).^[56] Le premier composé de ce type à avoir été synthétisé était le $Pb(Fe_{2/3}W_{2/3})O_3$ qui combine les ordres FE et AFM . En 1958, Smolenskii et son groupe ont étudié des composés hybrides à base de pérovskite et à faible ferromagnétisme, tels que $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_{3-x}(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$.^[57] L'inconvénient principal de ces matériaux (du moins du point de vue de leur application potentielle) est que, du fait de la distortion cristalline et de la dilution des ions magnétiques dans la structure, leur température de transition magnétique est au-dessous de la température ambiante (T_{amb}).

Actuellement, la plupart des études se focalisent sur des composés possédant des ions de transition de configuration électronique d^n (comme par exemple, Fe , Mn , $Cr...$). Parmi ces matériaux on distingue trois types de composés dans lesquels le couplage magnétoélectrique a été prouvé :

- Pérovskites du type $BiMO_3$ ($M = Fe^{3+}, Mn^{3+}$).
- Pérovskites hexagonales de formule $(RE)MnO_3$ ($RE = Y, Ho, Er, Tm$).
- Matériaux de types $(RE)Mn_2O_5$ ($RE = Y, Tb, Dy, Ho$).

Dans le premier cas, l'apparition d'une polarisation électrique est assurée par la présence de paires d'électrons de configuration électronique ns^2 du cation en site A (c.-à.-d., Bi^{3+}). Le couplage magnétique se produit par l'intermédiaire de l'interaction de superéchange du cation magnétique en site M . Dans le $BiFeO_3$, l'ordre magnétique est complexe car les spins ne sont pas colinéaires, mais prennent plutôt la forme d'une spirale de longue longueur d'onde de 62 nm . Cela induit une magnétisation faible et une température transition magnétique la plus élevée des multiferroïques connus à ce jour. Dans le composé ferroélectrique et ferromagnétique $BiMnO_3$ (BMO) (un des rares composés présentant ces deux propriétés simultanément), une anomalie de la constante diélectrique près de la transition magnétique ($T_M=100K$) a été observée.^[58] L'ordre ferromagnétique dans ce matériau est attribué à la présence d'un ordre entre les orbitales ($3d^4$) des ions Mn^{3+} . Le BMO en couches minces polycristallines exhibe une forte magnétisation à saturation de $3.6\ \mu_B/u.f.$ ($u.f.$ = unité de formule). Cependant, ces couches

sont ferroélectriques seulement à très basses températures dû à une conductivité électrique assez importante à T_{amb} . Récemment, Eerenstein *et al.* ont démontré que des films minces épitaxiés de BMO peuvent être isolants, même à température ambiante ($10^7 \Omega.cm$).^[59]

En ce qui concerne les pérovskites hexagonales de manganèse présentant un ion RE de faible rayon ionique ($RE= Y, Ho, Er...$) en site A, leurs études sont encore à un stade embryonnaire. Ces matériaux sont ferroélectriques et antiferromagnétique dû à un alignement antiparallèle des moments magnétiques des ions Mn^{3+} (avec $T_N \sim 70-130K$). Le composé $YMnO_3$ est ferroélectrique et antiferromagnétique avec un arrangement triangulaire des moments magnétiques du Mn conduisant à l'apparition d'un moment magnétique spontané. Dans ce composé ainsi que dans le composé $HoMnO_3$, la variation thermique de la constante diélectrique montre une anomalie à T_N .^[60]

Tout récemment, M. Fiebig *et al.* ont observé en optique non linéaire (génération de secondes harmoniques) une correspondance entre les domaines ferroélectriques et antiferromagnétiques dans $YMnO_3$ qui révèle ainsi la présence d'un couplage magnétoélectrique au sein de ce matériau.^[61]

Dernièrement, un fort couplage entre ferroélectricité et magnétisme a été mis en évidence expérimentalement dans les manganites orthorhombiques, de type $RE Mn_2O_5$, dans lesquelles RE est une terre rare de faible rayon ionique (Tb, Ho, Dy). Ces composés présentent une structure magnétique incommensurable à basse température, mise en évidence en 2005 par diffraction de neutrons.^[62,63] Par exemple dans le $TbMn_2O_5$, les auteurs montrent que le retournement de la polarisation électrique ($0.04 \mu C.cm^{-2}$) par le biais d'un champ magnétique est un phénomène très reproductible.^[62]

De nombreuses investigations de la multiferroïcité à température ambiante ont été focalisées sur le BFO et les solutions solides de BFO avec un autre composant. Un comportement multiferroïque très prometteur a été observé dans les couches minces épitaxiées de BFO ($1 \mu_B/u.f.$ et $\sim 50-60 \mu C.cm^{-2}$).^[64] Cependant, plusieurs tentatives afin de reproduire ces résultats sont avérées infructueuses.^[65,66,67] Le fort moment magnétique apparaît seulement dans les films dont la composition chimique est déficiente en oxygène. Ceci est accompagné de forts courants de fuite qui rendent difficile toute mesure de la polarisation ferroélectrique. De plus, des impuretés magnétiques (c.-à.-d., de

la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) peuvent contribuer à la magnétisation importante observée dans ces couches minces de BFO.^[67] Des résultats préliminaires sur le caractère multiferroïque des solutions solides à base de BFO^[68] et de PbTiO_3 ^[69] restent jusqu'à présent non confirmés.

Les systèmes magnétiques frustrés offrent une nouvelle voie de recherche pour l'étude des phénomènes magnétoélectriques. Malheureusement, les changements de polarisation observés sont très faibles et se produisent seulement à des basses températures.

4.5. Les couches minces d'oxydes multiferroïque à base de bismuth

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure pérovskite d'oxydes à base de bismuth (où les sites A sont occupés par des atomes de Bi) sont des candidats potentiels pour la multiferroïcité. En effet, des recherches préliminaires sur le BiMnO_3 (BMO) suggèrent que les récentes prédictions théoriques sur l'existence d'une ferroélectricité dans le BMO ferromagnétique seraient effectivement correctes.^[70] Comme discuté auparavant, la ferroélectricité dans ces composés – si elle existe – est due aux déplacements relatifs des liaisons $Bi\text{-}O$ engendrés par l'activité stéréochimique de la paire non appariée d'électrons $6s$ du Bi^{3+} .^[43] Les électrons $(6s)^2$ au lieu de garder une symétrie sphérique s'hybrident avec les orbitales p de l'oxygène pour former des lobes localisés et encombrants, poussant ainsi les atomes voisins et causant une distorsion structurale de la maille.

En ce qui concerne le magnétisme dans ces structures, son origine vient d'un atome de transition métallique, possédant une orbitale d partiellement remplie (donc possédant un moment magnétique non nul) qui est placé dans les sites M de la structure pérovskite. Ce type de structure, avec un atome responsable de la ferroélectricité sur le site A et un atome différent responsable du magnétisme sur le site M , représente une des solutions pour obtenir un matériau multiferroïque.

Le composé BiXO_3 (X = métal de transition trivalent) le plus connu et qui est étudié d'une manière exhaustive est le BiFeO_3 (BFO). Un composé moins connu est le BiCrO_3 (BCO) dont certains résultats prometteurs ont été obtenus lorsqu'il est sous forme de couches minces épitaxiées. Dans la suite, ces deux matériaux vont être présentés en détail car ils représentent la base de travail et la source d'inspiration de mes travaux de thèse.

Nous allons aborder ensuite le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) qui est le matériau étudié dans cette thèse. Sa conception, sa fabrication et ses propriétés physiques vont être discutées de manière détaillée.

4.5.1. Les couches minces épitaxiales de BFO

4.5.1.1. Structure cristalline

La faible distorsion de la maille de 0.65% montre que la maille rhomboédrique simple de BFO est très peu différente de la maille cubique idéale (cf. Fig. 21a). Le nombre Z de motifs par maille est égal à 1 et les paramètres dans la maille dite "pseudo-cubique" sont : $a_p = 3.96\text{\AA}$ et $\alpha_p = 89.47^\circ$.

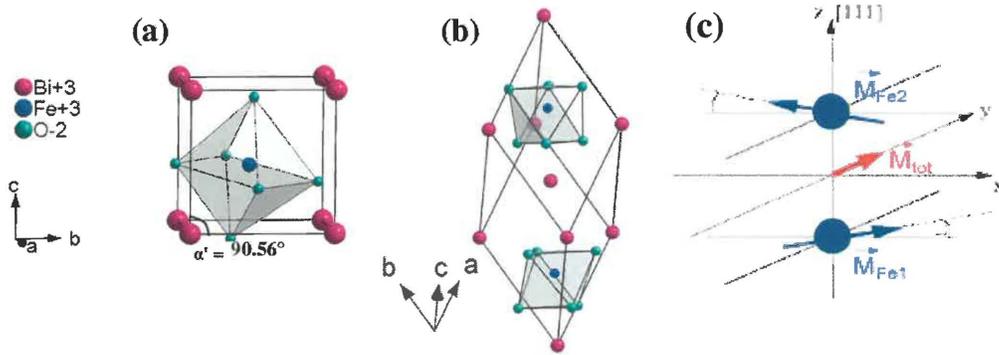


Figure 21 Représentation de la structure cristalline de BiFeO_3 dans : (a) la maille pseudo-cubique ($a = 3.96\text{\AA}$ et $\alpha = 89.47^\circ$), (b) la maille rhomboédrique ($a_{rh} = 5.63\text{\AA}$ et $\alpha_{rh} = 59.35^\circ$). (c) Représentation schématique du couplage antiferromagnétique imparfait entre les spins de fer produisant un ferromagnétisme faible (flèche en rouge).

En réalité, pour décrire la véritable maille rhomboédrique primitive de BiFeO_3 , il est nécessaire de doubler la maille pseudo-cubique. Le nombre Z de motifs par maille est alors égal à 2 et les paramètres de maille sont : $a_{rh} = 5.63\text{\AA}$ et $\alpha_{rh} = 59.35^\circ$ (cf. Fig. 21b). Toute maille rhomboédrique peut également être décrite à partir d'une maille hexagonale trois fois plus grande par l'application des équations suivantes :

$$a_{rh} = 1/3 \sqrt{(3a_h^2 + c_h^2)} \text{ et } \sin(\alpha_{rh}/2) = 3/(2\sqrt{(3 + (c_h/a_h)^2)})$$

(rh) et (h) symbolise la structure rhomboédrique et hexagonale, respectivement.

Dans le cas de BiFeO_3 , les paramètres de la maille hexagonale sont : $a_h = 5.58\text{\AA}$ et $c_h = 13.87\text{\AA}$ et le nombre de motifs par cette maille hexagonale est triplé ($Z = 6$).

4.5.1.2. Propriétés ferroïques

La structure pérovskite de ferrite de bismuth est actuellement la plus étudiée et ceci est dû en partie à sa large polarisation et sa T_C (ferroélectrique) très élevée ($1100K$), lui permettant ainsi d'être un candidat pour des applications dans le domaine des mémoires non-volatiles et celui de l'électronique fonctionnelle à haute température. La valeur de la polarisation des couches minces de BFO est de l'ordre de $90 \mu C/cm^2$ le long de la direction $[111]_p$ de la maille pseudo-cubique. Cette valeur est consistante avec celle prédite par des calculs théoriques^[71] et elle est très large au regard de la valeur mesurée pour la forme massive du BFO.^[72] Cette différence de polarisation entre les couches minces et le matériau massif a été initialement attribuée aux contraintes épitaxiales.^[64] Cependant, elle peut aussi être le résultat des effets de courants de fuite dans le matériau causés par des défauts chimiques, ou par la présence de phases secondaires ou encore par des contraintes mécaniques dans le matériau massif sous forme de céramique granulaire. Des résultats expérimentaux et théoriques rapportent une polarisation pour le BFO de $150 \mu C/cm^2$ pour des couches minces épitaxiées de BFO exhibant un symétrie tétragonale (avec $c_p/a_p = 1.26$),^[73,74] une valeur surprenante qui nécessite de plus amples investigations.

Les propriétés magnétiques des couches minces de BFO se démarquent de celles qu'il possède sous sa forme massive. Le BFO massif est connu pour être un *AFM* de type *G* avec $T_N = 643K$.^[75] Les moments magnétiques du *Fe* sont couplés ferromagnétiquement dans les plans pseudo-cubiques $(111)_p$ et ils sont alignés antiferromagnétiquement entre les plans $(111)_p$ adjacents. En théorie,^[76] dans le cas où les moments magnétiques sont orientés perpendiculairement à la direction $[111]_p$, la symétrie permet une légère déviation de l'arrangement parfaitement antiparallèle des moment magnétiques, l'inclinaison de ces moments dans les sous réseaux, entraînant l'apparition d'un ferromagnétisme faible.^[77,32] Cependant, la superposition d'une structure spirale de spin à cet ordre *AFM*^[78] annule une quelconque magnétisation macroscopique et un éventuel effet magnétoélectrique.^[79] Néanmoins, la suppression de cette spirale est possible dans les films minces.^[76] De récentes investigations ont démontré que les

couches minces épitaxiées de BFO sont effectivement antiferromagnétique avec une faible magnétisation à T_{amb} (de $0.05 \mu_B/u.f.$).^[80] En effet la structure cristalline particulière de BFO permet une légère inclinaison des sous réseaux antiferromagnétiques induisant une faible ferromagnétisme au dessous de T_N (cf. Fig. 21c).

4.5.2. Les couches minces épitaxiées de BiCrO₃ (BCO)

Le BCO a été synthétisé pour la première fois sous forme massif en 1968 par frittage à très haute pression.^[81] Ce matériau est antiferromagnétique avec $T_N = 123K$, une température au dessous de laquelle – comme pour le BFO - un ferromagnétisme faible s'établi. Cette forme de BCO exhibe une transition de phase structurale (symétries triclinique à une monoclinique) à $410K$. Les caractérisations par la diffraction synchrotron réalisées sur le BCO par le groupe Niitaka ont confirmé la présence à cette température d'une transition de phase.^[82]

Les propriétés multiferroïques du BCO sont méconnues malgré quelques études théoriques et expérimentales réalisées et publiées jusqu'à présent. Par des calculs théorique, Hill *et al.* avaient prédit l'existence dans ce matériau une structure antiferroélectrique ou/et antiferrodistortivement déformée. Depuis, quelques groupes ont pu synthétiser ce matériau sous forme de couches minces épitaxiées.^[83,84,85] Les résultats obtenus sont assez contradictoires et ils ne permettent pas de conclure sur la présence de ferroélectricité dans le BCO. D'un autre coté, ces études ont démontré que les films minces épitaxiés de BCO sont antiferroélectriques avec un faible ferromagnétisme au-dessous de $T_N = 140K$.

4.6. Système Bi₂FeCrO₆ : un nouveau matériau multiferroïque?

4.6.1. Nouveau matériau théorique

Pour les raisons que nous avons discuté dans les paragraphes précédents, la coexistence de la ferroélectricité et du ferromagnétisme reste difficile à réaliser. Partant de ce constat, Spaldin et son groupe ont « conçu » un nouveau matériau multiferroïque, nommé le Bi₂FeCrO₆ (BFCO) par des calculs théorique *ab-initio*. La distorsion ferroélectrique, comme c'est le cas pour le BMO et le BFO, a pour origine l'activité

stéréochimique de la paire non appariée d'électrons $6s$ du Bi^{3+} . Les difficultés usuelles liées à la production d'un ferromagnétique fortement isolant sont évitées par l'incorporation, dans le BFCO, d'un autre type de magnétisme : le *ferrimagnétisme*. Dans les ferrimagnétiques, le couplage entre les moments magnétiques voisins est antiferromagnétique, mais étant donné que les moments magnétiques des deux sous-réseaux (c.-à.-d., dans notre cas le BFO et le BCO) sont différents, cela introduit une aimantation non nulle. Le fait que le superéchange antiferromagnétique soit fort a pour conséquence que souvent les températures de Curie magnétiques dans les ferrimagnétiques sont plus élevées que T_{amb} . De plus, pour favoriser un comportement isolant, des ions métalliques résistants à l'oxydation et à la réduction ont été sélectionnés ; $d^3 Cr^{3+}$ dans lequel les orbitales t_{2g} des spins « up » sont remplies et les orbitales $d^5 Fe^{3+}$, sont chacune remplies par un spin « up » (configuration « haut spin »).

Inspirée par l'étude de Ueda *et al.* concernant la possibilité d'ordonner artificiellement des super-réseaux de couches monoatomiques dans le La_2FeCrO_6 ^[12] et les excellentes propriétés magnétiques obtenues, Spaldin a, par simulation *ab-initio*, déterminé la structure la plus stable du Bi_2FeCrO_6 ,^[86] Celle-ci consiste en une double pérovskite dont les plans des ions magnétiques Fe et Cr alternent dans la direction $[111]_p$; Cela correspond à un arrangement du type $NaCl$ des octaédres d'oxygène entourant le Fe et le Cr , comme présenté sur la figure 22a.

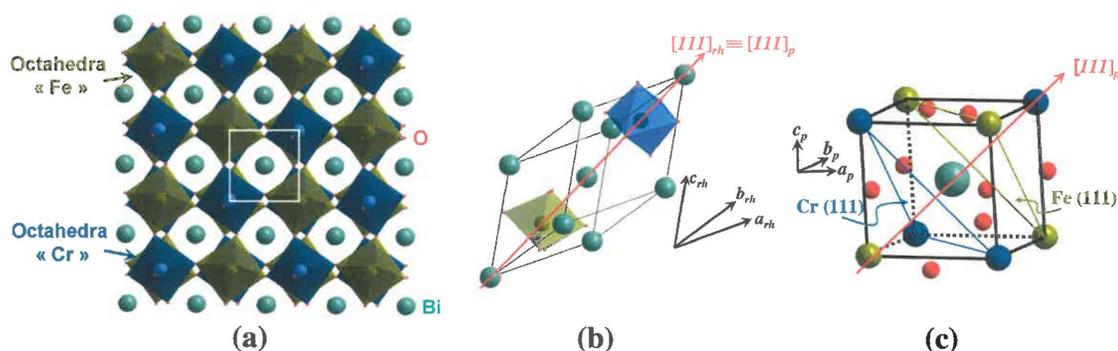


Figure 22 (a) Réseau $NaCl$ de BFCO. Structure théorique rhomboédrale (b) et pseudo-cubique (c) de BFCO.

Cette structure de BFCO est de type rhomboédrale $R3$ avec un paramètre de maille $a_{rh} = 5.47\text{\AA}$ et un angle de $\alpha_{rh} = 60.1^\circ$ (cf. Fig. 22b). La maille pseudo-cubique de BFCO

illustrée sur la [figure 22c](#), met en évidence cette alternance des plans Fe/Cr selon la direction $[111]_p$. Les propriétés multiferroïques prédites pour la phase ordonnée de BFCO sont une polarisation ferroélectrique de l'ordre de $80 \mu C/cm^2$ (selon la direction $[111]_p$) et une magnétisation ferrimagnétique de l'ordre de $2 \mu_B$ par paire $Fe-Cr$ à $0K$.

4.6.2. Objectifs de la thèse

Les excellentes propriétés multiferroïques prédites théoriquement pour le BFCO et le fait que ce dernier n'a jamais été synthétisé auparavant ont motivé mon choix pour le sujet de mes travaux de thèse. Mon objectif principal était de synthétiser le BFCO sous forme de couches minces monophasées et épitaxiées sur des substrats soigneusement choisis. Comme le BFCO n'avait jamais été fabriqué, s'était en soi un défi intéressant à relever. Il s'agissait de contrôler tout d'abord la croissance de couches minces de BFCO au moyen d'une technique de dépôt largement utilisée et maîtrisée au sein du centre Énergie, Matériaux et Télécommunication de L'institut nationale de la recherche scientifique (*INRS-EMT*) : l'ablation laser (*PLD*). Cette méthode de dépôt permet en effet d'avoir un bon contrôle sur la composition chimique et la structure des matériaux, et a connu des succès retentissants particulièrement pour les oxydes complexes. De plus, elle offre la possibilité de superposer différentes couches minces fonctionnelles ou de mélanger des phases de divers matériaux au sein d'une seule couche. L'étude de la ou des phase(s) en présence, de la structure et de l'orientation cristalline ainsi que celle des contraintes aux interfaces engendrées par le désaccord de mailles, est essentielle pour comprendre leurs influences sur les propriétés physiques des couches minces. Leur contrôle permet l'optimisation de ces propriétés fonctionnelles et leur éventuel couplage, et permet aussi d'envisager ainsi, à long terme, leur intégration dans des dispositifs réels.

4.6.3. De la théorie à l'expérimentation: Méthodologie

La méthode de dépôt étant choisie (la *PLD*) et maîtrisée, une cible céramique de ce matériau de bonne qualité et le plus dense possible est indispensable afin d'obtenir des couches minces de bonne qualité. Pour la réalisation des cibles de BFCO nous avons pu bénéficier du savoir faire dans ce domaine des industries comme *Praxair* et *MTI-*

Corporation. Les cibles sont fabriquées de deux manières, soit par le mélange de trois oxydes : Bi_2O_3 , Cr_2O_3 et Fe_2O_3 ou soit par le mélange de 50% de BFO et 50% de BCO.

L'élaboration de ce matériau étant basée sur la fabrication de couches minces de BFO, le point de départ de l'étude sur le BFCO s'est faite logiquement en se référant à celle du BFO. Dans cette optique, nous nous sommes appuyés sur les conditions optimales de la croissance épitaxiale par *PLD* du BFO obtenues par notre groupe et que nous avons utilisé pour guider nos études préliminaires sur le BFCO. Ensuite, ces conditions ont été améliorées et affinées au fur et à mesure que le projet avançait. Afin de déterminer l'origine des modifications et améliorations et de comprendre l'évolution des propriétés fonctionnelles de ce matériau, nos efforts ont été axés au départ sur l'identification de la structure cristalline réelle du BFCO. Pour rendre cette étape moins complexe, une croissance épitaxiale sur des substrats de SrTiO_3 (STO) a été privilégiée permettant ainsi une microstructure des couches plus contrôlée. Dans notre cas, la croissance épitaxiale était plus intéressante pour les études fondamentales des couches de BFCO. La morphologie de leur surface et le contrôle de leur orientation ainsi que leurs propriétés fonctionnelles ont été systématiquement étudiées. Par conséquent, une grande partie de l'étude a été consacrée au développement de l'hétéroépitaxie de couches minces du BFCO. Les substrats SrTiO_3 (STO) et des matériaux comme le SrRuO_3 (SRO) (des oxydes conducteurs utilisés comme électrode) possédant tous le même type de structure que celle du BFCO (donc du BFO) ainsi que des désaccords de mailles très faibles (de l'ordre de 0.7% - 1.4%), sont les plus susceptibles de permettre la réalisation de cette hétéroépitaxie. La caractérisation des propriétés structurales et fonctionnelles des couches obtenues a été réalisée au moyen des équipements disponibles à *INRS-EMT* ainsi que dans des laboratoires associés (par exemple le *CM²* à l'École Polytechnique de Montréal ou les laboratoires de l'*IMI/CNRC* à Boucherville).

Étant donné que les propriétés magnétiques du BFCO sont gouvernées par l'interaction de superéchange entre les moments magnétiques du *Fe* et *Cr* via l'atome d'oxygène, la deuxième partie de la thèse était dédiée à la mise en évidence expérimentale et à la compréhension du rôle joué par cette liaison *Fe-O-Cr*. Dans cette optique, deux approches expérimentales ont été développées et exploitées. La première consiste en l'étude du comportement magnétique des couches minces de BFCO en

fonction de leur épaisseur et des contraintes épitaxiales correspondantes. La deuxième approche s'appuie sur la superposition alternée des couches épitaxiées de BCO et BFO. L'interface de ces couches présente des liaisons $Fe-O-Cr$, dont la quantité peut être variée en variant le nombre d'interfaces. Seuls des résultats préliminaires concernant cette dernière étude seront présentés ici.

Chapitre II. Techniques expérimentales

Ce chapitre passe en revue les principales techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de mon travail de thèse. Les matériaux ont été déposés sous forme de couches minces et ultraminces par ablation laser (*PLD*). L'ablation laser est une technique fréquemment utilisée et particulièrement adéquate pour la croissance de films d'oxydes complexes et multifonctionnels. La composition chimique et la configuration électronique des dépôts obtenus ont été étudiées par la spectroscopie de photoélectrons X (*XPS*) ainsi que la microanalyse X (*EDX*). Afin d'étudier les propriétés structurales et morphologiques de ces couches minces, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (*DRX*), avec ses différentes géométries, ainsi que la microscopie à force atomique (*AFM*) et la microscopie électronique à balayage (*MEB*). La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non-destructive. Elle permet de caractériser la nature cristalline des dépôts et d'en contrôler la qualité cristallographique. Les informations obtenues par cette analyse sont notamment l'orientation cristalline. Si certaines conditions sont remplies (notamment la couche doit être assez lisse, déposée sur un substrat lisse et être assez minces (c.-à.-d. $\leq 100 \text{ nm}$), on peut par la réflectométrie de rayons X aussi mesurer l'épaisseur totale d'un dépôt réalisé sur un substrat. Étant donné que les couches minces des matériaux étudiées dans le cadre de ce travail de thèse ont été préparées par ablation laser, sur de substrats monocristallins chauffés à hautes températures, elles sont, de manière générale, épitaxiées, c'est à dire que la structure cristallographique des différents grains a la même orientation, déterminée par celle du substrat. Ainsi, ce que l'on va sonder par diffraction des rayons X, c'est la structure cristallographique des différentes couches ainsi que leur degré de perfection, c'est-à-dire, la présence d'une épitaxie parfaite ou d'une certaine texture dans celles-ci. Pour sonder la microstructure de nos couches selon son épaisseur et à une échelle locale, des analyses par microscopie électronique en transmission (*MET*) des coupes transverses de nos couches ont été réalisées. Ces dernières ont été faites en collaboration avec le groupe de Professeur G.A. Botton, *Department of Material Science and Engineering, McMaster University*.

Les propriétés ferroélectriques et diélectriques à température ambiante des films minces des matériaux étudiés ont été caractérisées macroscopiquement par un analyseur de propriétés ferroélectriques pour films minces et localement par la microscopie de réponse piézoélectrique, techniques toutes deux disponibles dans notre laboratoire. Les mesures de ces propriétés en fonction de la température ont été réalisées en collaboration avec le groupe du Dr. Marin Alexe l'*Institut Max Plank pour la physique microstructurale (Halle, Allemagne)*.

Les propriétés magnétiques macroscopiques à température ambiante (T_{amb}) des couches minces des matériaux déposés ont été étudiées à l'aide de la magnétométrie à échantillon vibrant (*VSM*) en collaboration avec le groupe du Prof. Ménard, du département de génie physique de l'École polytechnique de Montréal (Canada). Cette étude a été complétée à l'aide d'un magnétomètre à détection *SQUID* en collaboration avec le Dr. M.P. Singh et le groupe du Prof. Fournier au département de physique de l'Université de Sherbrooke (Canada).

1. Synthèses de couches minces épitaxiées par ablation laser pulsée

1.1. Dispositif expérimental utilisé

Le dispositif de croissance utilisé dans le cadre de la thèse est schématiquement illustré sur la [figure 23](#). Notre dispositif d'ablation est composé d'un laser et d'une console permettant de le piloter. Le faisceau laser est dévié par des miroirs (réglables manuellement) puis focalisé sur la cible située dans le bâti ultravide. La source laser est une source *KrF*, GSI-Lumonics *PULSMMASTER*, de longueur d'onde 248 nm , avec une fréquence de répétition de $1-100\text{ Hz}$, une durée d'impulsion d'une quinzaine de nanosecondes, et une énergie maximale de 400 mJ par impulsion. La fréquence de répétition du laser correspond à l'intervalle de temps entre deux impulsions (plus précisément, entre le début d'une impulsion et le début de la suivante). C'est pendant cet intervalle de temps qu'a lieu le dépôt et surtout la croissance du matériau. L'utilisation d'une longueur d'onde courte permet de maximiser l'absorption par le matériau et donc de minimiser l'échauffement par transfert thermique et la profondeur de pénétration de l'énergie déposée. La fluence du laser sur la cible est variée entre $1-3\text{ J/cm}^2$.

Le faisceau laser est focalisé sur la cible avec un angle d'incidence de 45° à l'aide d'une lentille convergente. Les déplacements horizontaux et verticaux de celle-ci permettent le contrôle de la position d'impact du laser sur la cible.

L'enceinte à vide renferme une cible constituée du matériau à déposer et un porte-substrat chauffant. La distance cible-substrat est variée entre 4 cm et 8 cm . Nous disposons aussi d'un carrousel permettant d'utiliser jusqu'à quatre cibles différentes sans ouvrir le bâti, idéal pour la croissance d'hétérostructure de couches différentes.

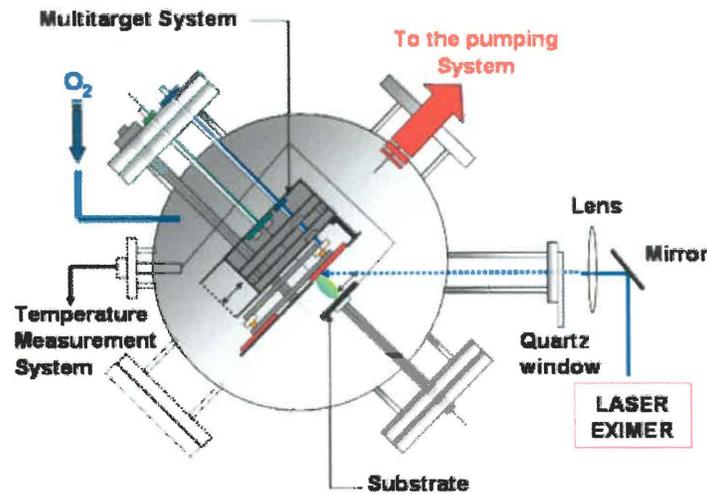


Figure 23 Schéma du dispositif d'ablation laser. Un laser excimère est envoyé dans la chambre de dépôt par des miroirs puis à travers une lentille de manière à focaliser le faisceau sur la cible, située dans un bâti ultravide. Le substrat est situé vis-à-vis de la cible. Un carrousel permet éventuellement de changer de cible sans ouvrir le bâti.

Un système moteur lié à la cible lui assure une rotation et une translation uniformes. Ces déplacements sont nécessaires afin de permettre une érosion de la cible par le faisceau aussi homogène que possible. Le porte-substrat est chauffé à l'aide d'une résistance liée à un régulateur de puissance. La température du substrat est mesurée à l'aide d'un thermocouple type K placé dans le porte-substrat. La température du substrat doit être proche de la température nécessaire à la formation de la phase recherchée, et suffisamment élevée pour permettre une bonne mobilité des adatoms et donc une bonne cristallisation du dépôt. Le porte-substrat chauffant permet d'atteindre une température proche de 850°C .

Le système de pompage lié à l'enceinte se compose d'une pompe mécanique (pompage primaire) couplée à une pompe à turbo-moléculaire (pompage secondaire). La pression interne est mesurée à l'aide de jauges Pirani et Penning. Ce dispositif permet d'atteindre une pression de base de l'ordre 10^{-5} - 10^{-6} mbar.

Un système de valves est installé permettant d'introduire un gaz ou un mélange de deux gaz dans la chambre de dépôt. Dans notre cas, l'introduction d'oxygène à des faibles débits nous permet de compenser l'effet réducteur du bâti dans la mesure où on cherche à conserver la stoechiométrie du matériau lors du transfert cible-substrat. La remise à l'air de l'enceinte après chaque dépôt s'effectue par introduction d'azote sec.

1.2. Croissance hétéroépitaxiale

Le terme épitaxie provient de deux mots en grec ancien, $\epsilon\pi\iota$ (« épi ») qui signifie 'sur' ou 'au dessus' et $\tau\alpha\chi\iota\zeta$ (« taxis ») qui signifie « arrangement ». La signification actuelle de ce terme réfère au procédé de croissance atome par atome de structures complexes à partir de la surface d'un substrat. Autrement dit, la croissance épitaxiale correspond à la croissance d'un monocristal (couche mince à déposer dans notre cas) sur un substrat monocristallin avec *continuité du réseau cristallin*. Lorsque le substrat est de même nature que le cristal en croissance, on parle d'homoépitaxie. Si au contraire ces derniers sont de nature différente - comme dans le cas des matériaux présentés dans cette étude - on parlera d'hétéroépitaxie.

Ainsi, les affinités entre le substrat et le matériau à déposer sont primordiales pour assurer une telle croissance. Les affinités sont déterminées par les énergies de surface de chacun des matériaux (substrat et couche mince à déposer) ainsi que par l'énergie d'interface associée aux liaisons formées à l'interface.

Young a ainsi démontré qu'une goutte de liquide en équilibre sur un substrat plat réalisait avec ce dernier un angle de contact α , pouvant être déterminé à partir des énergies de surface de la goutte déposée γ_d et du substrat γ_s , et de l'énergie d'interface γ_i et vérifiant la relation:

$$\cos(\alpha) = \frac{\gamma_s - \gamma_i}{\gamma_d}$$

Lorsqu'il s'agit de la croissance de matière solide à partir d'un substrat, de la même manière que pour la goutte sur le substrat solide, des îlots sont formés réalisant un angle α avec la surface du substrat. L'angle en question dépend alors des interactions entre l'atmosphère gazeuse qui peut promouvoir la formation de la phase désirée (comme l'oxygène pour des oxydes), la matière adsorbée et le substrat. Des angles faibles correspondent généralement à une croissance de type bidimensionnelle et des angles importants à une croissance de type tridimensionnelle. La différence d'énergie libre $\Delta G_{2D/3D}$ entre une croissance de type bidimensionnelle (2D) et une croissance de type tridimensionnelle (3D) s'écrit:

$$\begin{aligned}\Delta G_{2D/3D} &= \Delta G_{2D} - \Delta G_{3D} \\ \Delta G_{2D/3D} &= (A_s \gamma_d + A_s \gamma_i - A_s \gamma_s) - (A_d \gamma_d + A_d \gamma_i - A_d \gamma_s) \\ \Delta G_{2D/3D} &= (A_s - A_d) (\gamma_d + \gamma_i - \gamma_s)\end{aligned}$$

avec A_s : surface du substrat et A_d : surface du dépôt. Puisque le terme est toujours positif, deux scénarii de mode de croissance se distinguent: ($A_s - A_d$)

- lorsque les interactions entre le substrat et le matériau déposé sont importantes, c. à d. lorsque $\gamma_s > \gamma_d + \gamma_i$, la croissance se réalisera selon le mode dit de *Frank-Van der Merwe* correspondant à une croissance couche par couche (2D).
- lorsqu'au contraire il y a peu d'interactions entre le substrat et le matériau déposé, c. à d. lorsque $\gamma_s < \gamma_d + \gamma_i$, la croissance se réalisera selon le mode dit de *Volmer-Weber* directement sous forme d'îlots (3D).

Dans le cas particulier de la croissance épitaxiale de couche mince, en plus de la contribution des caractéristiques énergétiques et chimiques des surfaces, les caractéristiques élastiques et structurales des matériaux influencent également le mode de croissance. Dans le cas de l'hétéroépitaxie, c.-à.-d., lorsqu'une différence existe entre le paramètre de maille du substrat et du matériau de la couche à déposer, les réseaux cristallins de chacun des matériaux (substrat et couche mince) auront tendance à se déformer élastiquement au niveau de l'interface afin que ceux-ci coïncident. La plupart du temps, il est énergétiquement favorable de relaxer une partie de l'énergie de déformation élastique. Ceci donne lieu à un mode de croissance supplémentaire mixte ou dit de *Stransky-Krastanov*^[87] correspondant à une croissance bidimensionnelle jusqu'à

une épaisseur critique (de 1 à 5 monocouches selon les matériaux) au-delà de laquelle l'énergie élastique est relaxée (généralement par la formation de dislocations coin) par le biais d'une croissance tridimensionnelle.

1.3. Substrats utilisés

Le SrTiO_3 (STO) est le substrat essentiellement utilisé pour la croissance épitaxiale de nos couches minces. Le STO possède une structure pérovskite cubique dont le paramètre de maille a_c est de l'ordre de 3.90 \AA . Le STO présente un bon accord de maille avec les matériaux de type pérovskite et double pérovskite utilisés dans cette étude. Il constitue donc un excellent substrat pour assurer une croissance épitaxiale de nos films minces. Des substrats de SrTiO_3 dopés au niobium (STO :Nb) sont également utilisés lorsque l'on a besoin d'une électrode inférieure pour une mesure électrique quelconque dans une hétéroépitaxie.

1.4. Procédure de dépôt des couches minces

Avant chaque dépôt, la chambre est pompée jusqu'à une pression de environs 10^{-5} - 10^{-6} mbar assurant ainsi un niveau d'impuretés assez bas dans l'atmosphère. Afin d'éviter une déviation de la stœchiométrie, de l'oxygène ($pO_2 = 100 \text{ mTorr}$) est introduit dans l'enceinte et le substrat est chauffé à la température désirée. Une pré-ablation de la cible est nécessaire afin d'éliminer toute impureté sur sa surface. Ce nettoyage de la cible sert aussi à s'assurer que la position de la plume est correctement alignée par rapport à celle du substrat. Ensuite la pression d'oxygène (pO_2) est diminuée à $8\text{-}9 \text{ mTorr}$ ($1.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$) (qui est dans notre cas, la pression d'oxygène optimale; cf. [Chapitre III.](#)) et on débute la croissance de la couche mince dont l'épaisseur est déterminée par le temps de dépôt. Dès que cette étape est achevée, l'échantillon est refroidit graduellement jusqu'à 300°C (*refroidissement naturel*), puis la chambre de dépôt est ensuite remise à l'air par l'introduction de l'azote sec.

2. Techniques de caractérisations

De nombreux outils de caractérisation ont été utilisés dans le but de mieux comprendre les structures, les microstructures ainsi que les diverses propriétés des matériaux avancés déposés sous forme de couches minces.

Dans le domaine des couches minces épitaxiées, un effort de développement considérable a été porté sur les techniques d'imagerie comme la microscopie à sonde locale et en champ proche ^[88] ainsi que des techniques utilisant la diffraction, la diffusion ou la réflexion des rayons X . ^[89,90]

Nous allons décrire, dans cette section, les principales techniques de caractérisation utilisées, en l'occurrence, la microscopie à force atomique (*AFM*), la diffraction des rayons X , incluant la cartographie de l'espace réciproque, et enfin la réflectométrie des rayons X pour mesurer l'épaisseur des couches minces continues.

2.1. Technique d'analyses de la morphologie de la surface

2.1.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) : Images en mode Électrons Secondaires (mode SEI)

Le *MEB* utilisé est un *JEOL 6500F*. Le *MEB* est un appareil d'analyse permettant d'obtenir des informations sur la morphologie de surface et sur la composition chimique de la couche de surface d'un objet solide. Ce microscope est basé sur la détection de signaux provenant de l'interaction avec l'échantillon d'un faisceau d'électrons produits par une cathode. Dans le volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau et générer de nombreux phénomènes secondaires. Ainsi, sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a émission d'électrons secondaires (*SE*), d'électrons rétrodiffusés (*BE- Backscattering Electrons en anglais*), d'électrons Auger, de rayonnement électromagnétique, dont un fond continu de rayonnement X et des rayons X caractéristiques.

Le rendement d'émission des électrons secondaires (*SE*) est faiblement dépendant du numéro atomique (Z) des atomes constitutifs de l'échantillon. Il dépend surtout de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée. Si le faisceau traverse une dépression ou un trou le nombre d'électrons secondaires (*SE*) qui peuvent s'échapper de

la surface de l'échantillon est réduit. Ceci est représenté par un contraste noir sur l'image *SE* obtenue. Au contraire si le faisceau traverse une bosse, le nombre important d'électrons secondaires (*SE*) qui s'échappent est représenté par une zone claire. L'image obtenue représente donc la topographie de l'échantillon.

2.1.2. Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est fondée sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe très fine, idéalement de dimension atomique, fixée à l'extrémité d'un levier (cantilevier) et les atomes de surface de l'échantillon (c.-à.-d., forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). Les déplacements de la pointe (ou plus souvent du porte échantillon) se font grâce à une (ou plusieurs) céramique(s) piézoélectrique(s), et la déflexion du cantilevier est suivie à l'aide d'un faisceau laser réfléchi par le cantilevier et détecté par une photodiode à 4 quadrants. Ce système peut atteindre des résolutions latérales et verticales inférieures à l'angström. Les analyses de la topographie des couches ont été réalisées au moyen d'un système *DI* (pour *Digital Instruments*) *EnviroScope* de « *Veeco instruments* » disponible au sein de notre laboratoire. Les mesures ont été faites en mode « contact » et en mode sans contact (« *Tapping mode*»). Dans ce dernier mode la fréquence d'oscillations de la pointe qui est, avant engagement égale à la fréquence de résonance du cantilevier, est modifiée lorsque la pointe s'approche de la surface de l'échantillon. Cette différence de fréquence d'oscillation produite pendant le balayage de la surface de l'échantillon observé est ensuite convertie en image par l'intermédiaire de boucles d'asservissement et d'une électronique de contrôle et de traitement de l'image.

2.2. Caractérisation de la composition chimique

2.2.1. Imagerie en mode Électrons Rétrodiffusés par MEB (*BEI*)

Les électrons rétrodiffusés (*BE*) sont très sensibles au *numéro atomique* (*Z*) des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (donc avec *Z* grand) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers (c.-à.-d., avec *Z* petit). C'est cette particularité qui sera exploitée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés (*BE*). Les zones

formées d'atomes avec un Z élevé apparaîtront plus claires que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra ainsi de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et de réaliser une analyse qualitative de la composition. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés (BE) est relativement faible, de l'ordre du micromètre ou au mieux du dixième de micromètre.

2.2.2. Spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS)

Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre de photoémission des rayons X unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné ainsi que les états de valence des éléments qui le constitue. En mode 'profil en profondeur' (« *depth profiling* » en anglais) cette technique, sensible à l'état de la surface, nous permet de suivre la variation de la composition de la couche en fonction de son épaisseur (en faisant l'hypothèse que le décapage perturbe peu la composition de la couche analysée). La spectroscopie de photoémission X consiste à analyser le spectre d'énergie des électrons émis par une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X. Une représentation schématique du processus XPS est illustrée sur la [figure 24a](#).

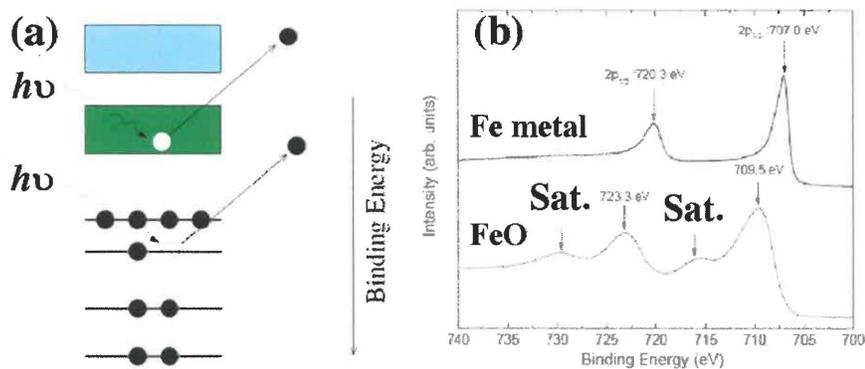


Figure 24 (a) Illustration schématique du mécanisme de la photoémission (b) Exemple d'un décalage chimique des raies fondamentales Fe 2p dans l'oxyde de fer FeO. « Sat. » équivaut aux pics satellites.

On mesure le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. L'énergie de liaison des électrons est obtenue, grâce à

la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis avec un analyseur hémisphérique, avec l'équation suivante :

$$h\nu = E_C + E_L + \varphi$$

où $h\nu$ est l'énergie incidente du faisceau de rayons X, E_C l'énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon, E_L l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome, et φ le travail de sortie.

Les résultats sont obtenus sous formes d'un spectre composé de pics qui caractérisent les éléments présents à la surface de la couche. L'aire sous le pic permet le calcul de la concentration élémentaire en %atomique (avec une erreur expérimentale de ~2%). L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics (cf. Fig. 24b-décalage chimique). Excepté pour les niveaux s ($l=0$), l'émission à partir des états (nl) engendre un dédoublement des pics ($nl_{l+1/2}$ et $nl_{l-1/2}$). Ce phénomène est dû au couplage spin-orbite entre les spins non appariés et le moment orbital dans l'état final.

Des structures supplémentaires, appelées satellites, peuvent apparaître aux côtés des lignes principales conformes à l'état excité le plus bas. Cela est dû au mécanisme de la photoémission rapide des ($N-1$ électron) de l'état qui donnent naissance aussi bien à des satellites *extrinsèques*, qui sont le résultat des excitations interatomiques et à des satellites *intrinsèques*, qui peuvent être expliqués avec les relaxations intra-atomiques.

D'autre part, une érosion à la surface d'échantillon par un faisceau d'ions Argon peut être menée pour réaliser des profils en profondeur. Ces profils permettent le suivi de la concentration et les liaisons chimiques des éléments présents dans la couche.

Spectre de la bande de valence

La technique XPS est connue pour être un outil puissant pour sonder les densités d'états occupés (*DOS*) d'un matériau donné. Cette région est souvent appelée la bande de valence, située à des énergies de liaison entre 0 et 20 KeV⁸. Sachant que les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons chimiques du matériau, ils sont généralement délocalisés. Par conséquent, la bande de valence est une superposition d'états occupés de tous les éléments constituant le solide. Une des possibilités pour l'analyse de la bande

⁸ Les valeurs discutées ici sont les valeurs absolues des énergies de liaison, qui sont en principe négatives.

de valence implique des calculs théoriques de la densité d'états occupés (*DOS*). Une autre approche complémentaire consiste à comparer des résultats obtenus par la spectroscopie XPS et ceux obtenus par la méthode théorique impliquant l'analyse *XES* (la spectroscopie des électrons émis par rayons X), correspondant à une partie des densités d'états occupées (*DOS*). Dans ce cas, certaines contributions des éléments constituant le composé peuvent être identifiées.

Nous avons également fait appel à des techniques d'analyse de la composition à l'échelle macroscopique telles que la microanalyse électronique (*EDX*) et la spectroscopie de Rutherford (*RBS*).

2.3. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X (*DRX*)

La diffraction des rayons X est un outil très employé pour la caractérisation non-destructive des couches minces épitaxiées d'un matériau. Cette technique est basée sur la loi de Bragg :

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

où d_{hkl} est la distance interréticulaire entre les plans de la famille $\{hkl\}$, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

La diffraction des RX permet d'avoir des informations à la fois sur les phases cristallines présentes et leur structure (par exemple les paramètres d'une maille cristalline, le gradient de déformations) ainsi que sur sa microstructure (par exemple, la taille, la forme des cristaux et leurs distributions respectives).

Par exemple, dans le cas des films polycristallins et texturés, la *DRX* nous permet d'accéder au degré de désorientation des cristallites dans le plan (mosaïcité) (au moyen d'un balayage en phi ou phi-scan) ou hors du plan (par un balayage en oméga ou « Rocking Curve »). De plus, dans certains cas, le diffractomètre RX nous offre la aussi possibilité d'estimer avec précision, l'épaisseur E_p et la rugosité des couches minces déposées (pour $E_p \leq 100 \text{ nm}$ avec une très faible rugosité) par le biais de la réflectométrie (*XRR*).

Dans le cadre de la thèse, nous avons utilisé un diffractomètre de type *X'Pert Pro MDR* de *PANalytical* (auparavant appelé *Philips Analytical*). Ce système comprend principalement une source à anticathode de Cuivre (avec une longueur d'onde λ_{Cu} émise de 1.5406 \AA) et un goniomètre 4-cercles dont les axes de rotation sont schématisés sur la **figure 25**. 2θ est l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté. Dans le même plan (défini par les rayons incident et diffracté), ω est l'angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon. L'angle χ décrit l'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'horizontale. L'angle ϕ est associé à la rotation de l'échantillon autour de l'axe normal à sa surface.

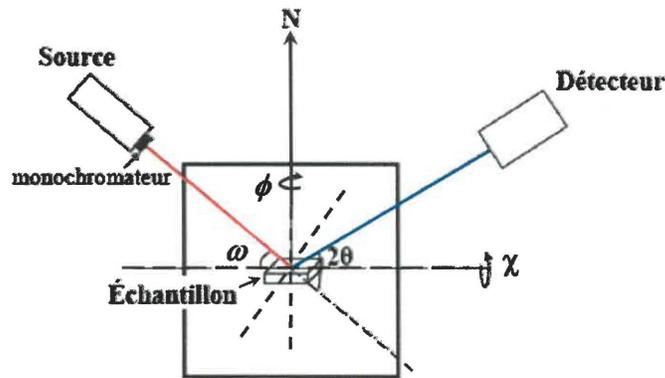


Figure 25 Représentation schématique des angles utilisés dans un diffractomètre 4-cercles.

2.3.1. Diffraction ω - 2θ en mode symétrique et asymétrique

Dans la géométrie symétrique dite de Bragg-Brentano, l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident est égal à l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau diffracté ($\omega = \theta$) et l'inclinaison) est nulle ($\chi = 0$). Dans cette configuration (appelée aussi θ - 2θ), les angles ω et 2θ varient de manière couplée. Comme dans toutes les méthodes de diffraction, l'intensité diffractée n'est détectée que lorsque les conditions de Bragg sont satisfaites. Les angles spécifiques θ pour lesquels la loi de Bragg est vérifiée nous renseignent sur la distance inter-atomique des plans cristallins parallèles à la surface du substrat. La position, la forme et la largeur des pics (plus particulièrement la largeur à mi hauteur ou *FWHM* pour « full width at half maximum » en anglais), fournissent une information quantitative sur la valeur moyenne du paramètre de maille

hors plan et sa distribution autour de cette valeur, qui nous donne une indication sur la taille moyenne des cristallites dans la direction hors plan, et, si l'on dispose d'autres informations (comme la valeur du paramètre hors plan relaxé) sur les contraintes dans la couche (cohérence ou incohérence), ou le désordre hors plan le long de la direction perpendiculaire à la couche et au substrat. Nous utiliserons fréquemment la formule de Scherrer qui donne la taille moyenne des cristallites dans la direction hors plan :

$$L^{\perp} = k \lambda / \beta * \cos\theta$$

dans laquelle k est une constante dont la valeur est généralement arrondie à 0.9, λ est la longueur d'onde ($\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$), et β (rad) est la largeur à mi-hauteur.

Lorsqu'on est dans les conditions où $\omega \neq \theta$ ou $\chi \neq 0$, la configuration est dite asymétrique. Cette géométrie nous permet d'accéder aux distances interplanaires des plans cristallins qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. Dans notre cas, cette configuration nous permettra notamment d'accéder aux réflexions de superstructures de BFCO (001), visibles uniquement dans la direction perpendiculaire aux plans (111). Pour cela on incline l'échantillon d'un angle χ approprié (ici, un angle égal à celui entre les directions normales aux plans (001) et (111) ($\sim 54^\circ$) et on fait un balayage en mode θ - 2θ couplé.

2.3.2. Texture et degré d'orientation

Selon les conditions de croissance, les couches minces déposées par l'ablation laser peuvent être polycristallines, texturées ou épitaxiées. Les cristallites peuvent en effet être orientées selon une certaine direction avec une certaine dispersion plus ou moins forte autour de cette dernière. Cette distribution de l'orientation des plans cristallins est mesurée suivant les directions dans le plan (mosaïcité) et hors-plan du substrat.

La qualité de l'épitaxie est estimée par des mesures dites « Rocking Curves ». Dans cette géométrie, on positionne le détecteur sous un angle 2θ repéré par la position du pic en balayage θ - 2θ (dans notre cas (001) et on cherche s'il existe des plans de cette famille qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. Premièrement on balaye ω en gardant 2θ fixe pour obtenir la distribution de l'orientation autour de sa valeur moyenne autour de l'axe horizontal normal au plan des rayons incident et diffracté. Puis pour

mesurer cette distribution dans la direction perpendiculaire à cette dernière, on balaye l'angle χ autour de zéro (selon l'autre axe horizontal). La largeur des pics obtenus nous donne des renseignements sur la désorientation des plans cristallins hors du plan selon ces deux directions.

La qualité de la croissance dans le plan (mosaïcité) est étudiée par des balayages en phi (ϕ -scan). Ces mesures sont réalisées sur des réflexions de plans cristallins non parallèles à la surface de l'échantillon (configuration asymétrique). On se positionne à des valeurs 2θ et ω correspondants aux plans cristallins que l'on veut étudier et on effectue une rotation en ϕ de 360° . En général, on obtient un nombre de pics qui correspond à la périodicité de cette réflexion lors d'une rotation complète. Dans le cas où ce nombre correspond à la symétrie de la structure cristalline, alors la couche est épitaxiée. Si il est plus grand, il y a présence de plusieurs « variantes azimutales » de cette dernière. De plus, dans le cas d'un épitaxie, les positions des pics coïncident avec celles des réflexions de même famille, obtenues pour le substrat (si la structure du substrat est cubique on dit alors que l'on a une relation d'épitaxie de type cube-sur-cube).

2.3.3. État des contraintes épitaxiales et structure en domaines : Cartographie des réseaux réciproque (RR)

La cartographie du réseau réciproque est désormais une technique de référence pour la caractérisation des couches minces épitaxiées permettant de déterminer leurs paramètres de maille hors plans et dans le plan.

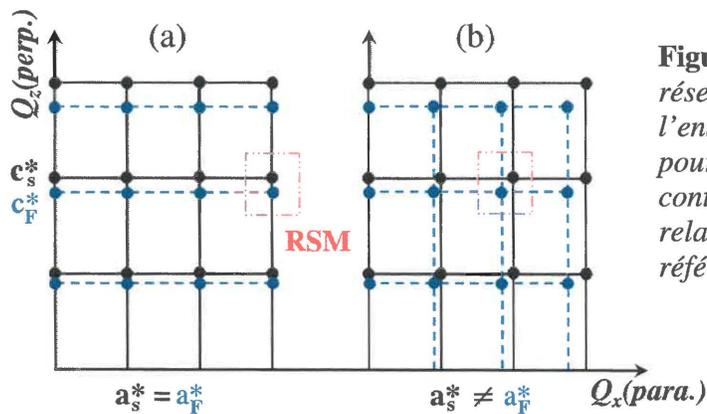


Figure 26 Représentation du réseau réciproque de l'ensemble couche-substrat pour (a) une couche contrainte et (b) une couche relaxée. Adaptée de la référence [41].

C'est une représentation de l'espace réciproque du substrat et de la couche aux environs d'une réflexion donnée. Lors de cette mesure, plusieurs balayages $\omega - 2\theta$ sont réalisés pour différentes valeurs de ω (avec un incrément $\Delta\omega$ très petit, de l'ordre de 0.2°) sur des réflexions symétrique ($00l$) ou asymétrique ($h0l$ ou hkl).

Les cartographies de l'espace réciproque que nous avons réalisé correspondent à la mesure de l'intensité diffractée dans le plan (Q_x, Q_z), où Q_x et Q_z sont les composantes x et z du vecteur de diffusion Q ($Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$). Nous utiliserons les notations usuelles où l'axe z est choisi perpendiculaire à la surface de la couche mince et l'axe x est compris dans le plan de la couche, de telle manière que le plan (x, z) coïncide avec le plan de diffraction (c.-à.-d., le plan défini par les rayons incident et diffracté). Les cartographies bidimensionnelles ($\omega, 2\theta$) réalisées sont ensuite converties dans les unités du réseau réciproque (Q_x, Q_z) par les relations :

$$Q_x = (4\pi/\lambda) \sin\theta \sin(\omega - \theta) \text{ et } Q_z = (4\pi/\lambda) \sin\theta \cos(\omega - \theta)$$

Les paramètres de maille sont déterminés en utilisant la formule suivante :

$$d = \lambda / 2Q$$

Par exemple, à partir d'une cartographie de la réflexion de type ($h0l$) on peut extraire les paramètres dans le plan a et hors plan c comme suite :

$$a = \lambda / 2Q_x \text{ et } c = \lambda / 2Q_z$$

Les positions des taches correspondantes à la couche épitaxiée et au substrat sur la carte nous indiquent l'état des contraintes associées. En effet, la répartition de ces taches n'est pas la même selon que la couche est contrainte ou relaxée (cf. Fig. 26).

Dans le cas où le désaccord de maille est négatif ($a_S < a_F$ - S pour « substrat » et F pour « film »), dans le premier stade croissance épitaxiale, le réseau de la couche s'accommode à celui du substrat subissant ainsi une distortion tétragonale (cf. Fig. 26a). Dans ce cas de figure, la couche et le substrat ont le même paramètre de maille dans le plan et les réflexions apparaissent aux mêmes valeurs Q_x .

Cependant cette compression dans le plan de la maille de la couche s'accompagne en général, par une élongation du paramètre de maille hors plan. Par conséquent, la valeur Q_z de la couche est plus faible que celle du substrat. À partir d'une certaine épaisseur dite « critique », le réseau de la couche commence à se relaxer pour atteindre les paramètres de maille du massif. Dans ce cas, le paramètre de maille dans le plan de la couche est plus

large que celui du substrat et sa valeur Q_x est plus faible que celle de ce dernier (cf. Fig. 26b).

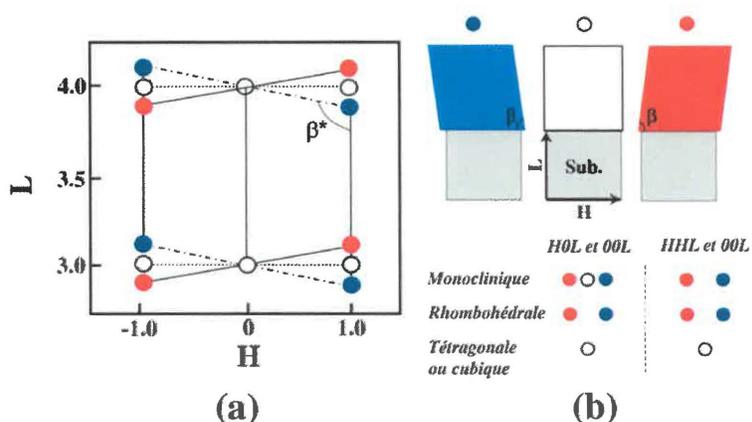


Figure 27 (a) Présentation schématique de réseaux réciproques parallèles au plan cubique H - L du substrat illustrant les trois possibles domaines structuraux d'une maille distordue. Les cercles bleu et rouge indiquent les valeurs dans le cas où l'angle de distortion β est dans le plan H - L , et le cercle blanc correspond à des valeurs lorsque cet angle est perpendiculaire à ce plan. (b) Relation entre la structure cristalline et la distribution des taches du réseau réciproque observées dans une carte du réseau réciproque. Adaptée de la références [91].

Dans le cas de structures de basses symétries (monoclinique, rhomboédrale...), l'identification de la maille devient plus complexe. Ce type de structures peut avoir des macles (« *twin* » en anglais), c.-à-d., des domaines ayant différentes orientations, ce qui complique la division des pics de Bragg. Cependant dans notre cas, le problème est grandement simplifié sachant que l'axe hors-plan c est fixé par la croissance épitaxiale. Par conséquent, une division des pics de Bragg est seulement due au changement des axes orthogonaux à ce dernier.

Dans le cas d'une phase rhomboédrique, comme le BiFeO_3 et le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, la croissance épitaxiale sur des substrats de STO (100) induit des contraintes compressives réduisant la symétrie rhomboédrale à une symétrie monoclinique. Des cartographies dans des zones de diffractions contenant la réflexion fixe $(001)_p$ nous permettent de déterminer l'angle(s) de distortion monoclinique β . Si cet angle de distortion existe dans le plan H - L , deux domaines, représentés par des cercles bleu et rouge sur la figure 27a, engendrent une subdivision de la tache de diffraction le long de la direction L pour $H \neq 0$. Si cet angle β est lié à une rotation perpendiculairement au plan H - L , ou si la structure

est tétragonale ou cubique, alors seule la tache de diffraction en blanc sera visible. Étant donné que la distortion dans le cas d'une structure rhomboédrale est le long de la direction $[111]_{rh}$ (qui est aussi la direction $[111]_p$), les taches en bleu et en rouge vont apparaître sur la cartographie du plan $H-L$. Dans le cas d'une mesure dans le plan $HH-L$, les structures monocliniques et rhomboédrale exhibent les deux diffractions rouge et bleu.

En résumé, la structure cristalline peut être distinguée par la subdivision des taches de diffractions dans les réflexions HOL , HHL et $00L$ comme illustré sur la [figure 27b](#).

Estimation des angles et des distances des liaisons interatomiques par des simulations SPuDs

Dans le cas des doubles pérovskites ordonnées, l'ordre cationique de type $NaCl$ est notamment associé à la rotation antiphase des octaèdres d'oxygène (groupe de symétrie ponctuelle R).^[92] Cette rotation est difficile à mettre en évidence par diffraction de RX puisque sa contribution est très faible et fortement masquée par celle de l'ordre cationique. Pour cette raison, l'identification de la maille cristalline du BFCO n'est que partielle.

Dans ce contexte, plusieurs rotations en notations de Glazer peuvent correspondre à la structure double pérovskite de BFCO. On peut citer par exemple : les rotations $a^-b^+a^-$, $a^-a^-c^-$ pour une maille monoclinique et $a^-b^-c^-$ pour une maille pseudo-rhomboédrique (triclinique). Malheureusement, parmi toutes ces possibilités seule la rotation $a^-b^+a^-$ est disponible dans le logiciel SPuDs^[93] et cela limite sérieusement notre analyse. Pour accéder aux autres rotations, il faudrait réécrire le logiciel ce qui dépasse largement le cadre de ce travail. Néanmoins, les rotations coopératives et les déplacements des atomes caractérisant ces systèmes de rotation sont comparables. Par conséquence, une étude qualitative et globale par le logiciel SPuDs basée sur le système de rotations de type $a^-b^+a^-$ peut nous donner des indications sur l'évolution des paramètres structuraux en fonction de l'épaisseur dans nos couches de BFCO.

En s'appuyant sur les paramètres structuraux extraits des cartographies du réseau réciproque, le logiciel SPuDs peut prédire la structure cristalline la plus stable correspondant à nos films. Pour les raisons évoquées auparavant, le système de rotation

choisi est $a^-b^+a^-$. Le logiciel SPuDS nous permet d'ajuster la magnitude de la rotation des octaèdres afin de s'approcher le plus possible des paramètres expérimentaux et nous fournit l'angle de distortion de la maille obtenue par la diffraction des rayons X. Le résultat final de cette prédiction est donné sous la forme de coordonnées atomiques des éléments dans la maille primitive que l'on utilise par la suite pour la visualisation en *trois* dimensions de la structure cristalline à l'aide du logiciel *Diamond*^h. Ceci nous donne une estimation directe des angles et des longueurs des liaisons interatomiques. Il faut noter ici que le logiciel SPuDs prédit seulement des structures centrosymétriques et donc les positions des atomes obtenus ne reflètent pas exactement la réalité et sont des approximations de celles-ci. En effet comme on va le constater dans les paragraphes suivants, les couches de BFCO sont toutes ferroélectriques, ce qui indique que la maille de BFCO est nécessairement non-centrosymétrique.

2.4. Caractérisations des propriétés fonctionnelles

2.4.1. Ferroélectricité

2.4.1.1. Microscope à réponse Piézoélectrique (PFM)

La ferroélectricité des matériaux étudiés peut être mise en évidence *localement* à température ambiante par microscopie à force atomique à réponse piézoélectrique (PFM). Le PFM est une adaptation d'un microscope à force atomique (AFM) dans lequel une pointe conductrice est utilisée pour permettre application d'un champ électrique en mode contact. Il permet de mettre en évidence l'existence de la ferroélectricité localement dans un échantillon diélectrique en caractérisant sa réponse piézoélectrique locale (vibration de la surface). Cette technique permet l'écriture, l'observation de domaines ferroélectriques ainsi que l'acquisition de cycles d'hystérésis.^[94] Un schéma d'un système PFM est présenté sur la [figure 28a](#).

^h CRYSTAL IMPACT K. Brandenburg & M. Berndt GbR

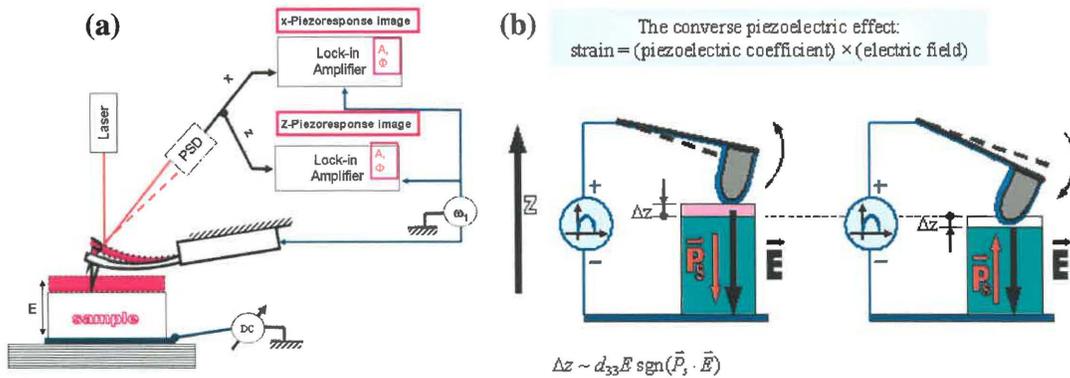


Figure 28 (a) Schéma du microscope à force atomique à réponse piézoélectrique permettant de mettre en évidence les domaines ferroélectriques. (b) Processus de détection à l'aide d'une petite tension alternative des domaines ferroélectriques écrits préalablement à l'aide de la pointe du PFM.

Une première étape consiste à "écrire" des domaines ferroélectriques grâce à l'application d'une tension continue entre l'électrode inférieure déposée sous la couche et la pointe conductrice de l'AFM, lors du balayage de la zone à polariser. Cette tension continue est large (5-10V) par rapport à la petite tension alternative utilisée pour détecter et visualiser les domaines ferro-/piézoélectriques (0.2-0.5V). Il est ainsi possible d'écrire dans l'échantillon des bandes consécutives de polarisations opposées.

Une deuxième étape consiste à balayer la surface grâce à la même pointe AFM pour faire apparaître les domaines ferroélectriques. Une faible tension alternative (10 fois plus faible que la tension nécessaire pour retourner la polarisation) est appliquée entre la pointe et l'échantillon (en fait entre la pointe et l'électrode inférieure située sous la couche à étudier) via la pointe conductrice (cf. Fig. 28b). Le champ électrique résultant induit une déformation de l'échantillon par effet piézoélectrique inverse. La nature de la réponse piézoélectrique (contraction ou extension) dépend du sens de la polarisation sous la pointe de l'AFM. Si la polarisation est du même signe que le champ électrique appliqué, il y aura contraction du domaine et si la polarisation est au contraire de signe opposé, il y aura dilatation (cf. Fig. 28b).

L'extraction de cette réponse piézoélectrique faible (1pm/V à 1000pm/V pour quelques matériaux ferroélectriques) est réalisée par détection synchrone. L'application d'un potentiel alternatif résulte donc en une vibration piézoélectrique dont l'AFM détecte

la phase et l'amplitude. La phase de la réponse renseigne sur le sens de la polarisation sous la pointe. L'amplitude de la réponse est dépendante de l'orientation du vecteur polarisation.

Dans le cas d'un composé ferroélectrique, la phase de la réponse piézoélectrique diffère de 180° entre deux domaines ayant une polarisation spontanée opposée, alors que l'amplitude est constante dans toute la région balayée sauf au niveau des parois de domaines dans lesquelles l'amplitude s'annule. La visualisation des domaines doit donc inclure le contraste de phase.

La *PFM* est utile lorsque les courants de fuite d'un ferroélectrique sont importants et que la mise en évidence de la présence d'une polarisation électrique est impossible par le biais des techniques macroscopiques classiques.

2.4.1.2. Mesures macroscopiques de la polarisation ferroélectrique

La méthode "macroscopique" standard que nous avons utilisé consiste à mesurer le courant qui circule dans un simple circuit résistif en fonction de la tension appliquée à l'échantillon ayant la géométrie d'un condensateur à plaques parallèles dont le diélectrique est le matériau ferroélectrique. La polarisation spontanée P_S perpendiculaire aux électrodes du condensateur y produit une densité de charges liées égale à P_S . Le moindre changement de la polarisation de l'échantillon induit un transfert de charges qui peut être mesuré à l'aide d'un picoampèremètre. Cette courbe caractéristique est appelée courbe $I(V)$. Ce courant I (en A) est aussi la dérivée de la charge liée Q (en C) par rapport au temps t (s) :

$$I = dQ/dt$$

En intégrant le courant par rapport au temps, on accède à la valeur de la charge Q et par conséquent à la valeur de la polarisation spontanée P_S (en $\mu C/cm^2$) de l'échantillon de surface S (cm^2):

$$P_S = Q / S$$

Expérimentalement, lorsque nous appliquons une tension électrique telle que le champ électrique produit inverse la polarisation présente dans l'échantillon, nous mesurons le courant I , qui se décompose en un faible courant parasite de fuite (dû au fait que l'échantillon possède une résistance finie) et un pic de courant de charges (dû au

retournement de la polarisation lorsque le champ coercitif est atteint). En mesurant le courant I , nous avons accès à la dérivée du cycle d'hystérésis de la polarisation spontanée.

Un schéma du montage expérimental est illustré sur la [figure 29](#). Pour réaliser ce type de mesure, des électrodes en platine de petites dimensions ont été déposées (par ablation laser) sur la surface de l'échantillon, lui-même déposée sur un substrat conducteur (généralement sur STO dopé Nb). L'impédance réelle de l'échantillon se décompose en une résistance finie et une capacité. Cependant, le balayage assez lent en tension permet de négliger tout effet capacitif. L'échantillon est donc caractérisé par une polarisation spontanée P_S et une résistance finie R_e .

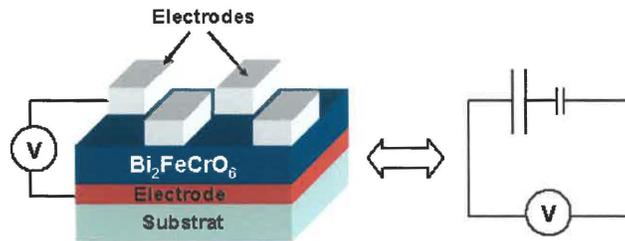


Figure 29 Géométrie standard utilisée pour mesurer la polarisation ferroélectrique « macroscopique » et le courant circulant dans un simple circuit résistif en fonction de la tension appliquée à l'échantillon sous la forme d'un condensateur dont le diélectrique est le matériau ferroélectrique à caractériser.

2.4.2. Techniques de caractérisations magnétiques

Les mesures de la magnétisation de nos couches minces en fonction du champ magnétique $M(H)$ et en fonction de la température $M(T)$ ont été effectuées au moyen d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Le principe de cet appareil repose sur une mesure du flux induit \mathcal{F} dans un bobinage par un déplacement périodique de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer verticalement (axe z) à une fréquence f un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. L'un des intérêts de cette méthode de mesure est sa rapidité car les dérives parasites gênantes sont des signaux pseudo-continus facilement éliminés par la détection synchrone. L'intervalle de température accessible sur cet appareil est compris entre $100K$ et $800K$ et le champ magnétique maximum applicable est de l'ordre de $2T$ ($20KOe$).

Pour des mesures magnétiques à de très basses températures nous avons fait appel à un magnétomètre de type *SQUID*. Cet appareil comprend une bobine supraconductrice qui permet d'appliquer des champs magnétiques de $5T$ pour des températures variant entre $6K$ et $400K$. La mesure de la magnétisation se fait par le déplacement de l'échantillon suivant l'axe vertical entre deux bobines connectées à une jonction Josephson. La sensibilité maximale du *SQUID* est de l'ordre de $10^{-7} emu$ qui est un peu plus élevée que celle d'un VSM ($\sim 10^{-6} emu$). Pour chaque mesure, les contributions diamagnétiques du substrat ainsi que de la tige de quartz (dans le cas du VSM) sont soustraites par des ajustements des cycles d'hystérèse à fort champ.

Chapitre III. Croissance et Caractérisation des couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$

Dans ce chapitre, les conditions pour obtenir la phase pure de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) dans les couches minces, facteur crucial pour une éventuelle intégration dans des dispositifs fonctionnels, sont étudiées. Nous avons analysé en détail les conditions de synthèse, par PLD, de la phase pure de films épitaxiés de BFCO déposés sur des substrats de SrTiO_3 (STO). L'influence des paramètres de dépôt sur les couches minces de BFCO à été étudiée sur des plages de température de substrat (T_S) et de pression d'oxygène (pO_2) allant de $600\text{-}850^\circ\text{C}$ et de $\sim 10^{-6}$ à 10^{-1} mbar, respectivement. Le rôle de l'ordre cationique sur les propriétés magnétiques est expérimentalement mis en évidence. Une explication possible est ensuite suggérée pour interpréter le comportement magnétique observé dans les films de BFCO. Les propriétés ferroélectriques et diélectriques sont également présentées et discutées.

1. Optimisation des conditions de croissance

Nos dépôts ont été réalisés à des fluences laser de l'ordre de 1.3 à 2.1 J cm^{-2} . La distance « substrat-cible » et la dimension de tache du laser sur la surface de la cible sont de $\sim 5.5 \text{ cm}$ et $\sim 0.04 \text{ cm}^2$, respectivement. Le taux de croissance des couches obtenu est autour de $0.1\text{-}0.3 \text{ \AA/pulse}$. La fréquence d'ablation et le temps de dépôt sont fixés à 8 Hz et à 10 minutes (ce qui correspond à une épaisseur de la couche E_p comprise entre 75 nm et 85 nm).

Plusieurs combinaisons de T_S et de pO_2 ont été systématiquement explorées afin de trouver les conditions de croissance pour lesquelles le BFCO monophasé est obtenu. Nous présentons en premier lieu la caractérisation structurale des échantillons déposés à différentes températures et une pression d'oxygène fixe (c.-à.-d. ; $1.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$), suivi de celle des films synthétisés à une température de 680°C (la température qui s'est révélée donner les meilleurs résultats dans la série d'expériences précédentes) et à différentes pressions d'oxygène. Une analyse de la composition chimique des différents films déposés est présentée et discutée. Finalement, la totalité des résultats de la procédure d'optimisation est résumée dans un diagramme de phase (p - T), pression - température durant le dépôt.

1.1. Température de dépôt (T_S)

Initialement, les films ont été déposés à une pression d'oxygène fixe (pO_2) de 1.2×10^{-2} mbar (~ 9 mTorr) et à des températures de substrat allant de 600°C jusqu'à 850°C . La [figure 30](#) compare la morphologie des surfaces (Images *MEB* en mode électrons secondaires) ainsi que les phases cristallines des films de BFCO obtenues par diffraction des RX à différentes T_S . Nous avons trouvé une température optimale de croissance aux alentours de 680°C , pour laquelle les films exhibent une surface faiblement rugueuse (rugosité mesurée par AFM, rms < 2 nm) et aucune phase secondaire (cf. [Fig. 30a](#)). Par contre les films déposés à une température plus basse (600°C , cf. [Fig.30](#)) exhibent une surface rugueuse et couverte par des excroissances carrées de largeur et de hauteur de l'ordre de 250 nm et 30 nm, respectivement. L'évolution des spectres de diffraction des RX (en mode $\theta/2\theta$) de films en fonction de T_S est présentée sur la [figure 30](#). Un large balayage en 2θ (c.-à.-d., de 20° à 80°) sur les films déposés à 680°C ne montre que les pics de diffraction ($h00$) du substrat et les réflexions de la maille pseudo-cubique (00ℓ) de la couche de BFCO. Ce spectre révèle donc une forte orientation cristalline des films (c.-à.-d., l'axe c_p) le long de la direction normale à la surface. Cette orientation des couches de BFCO épitaxié est favorisée par un petit paramètre de maille et un fort coefficient d'expansion thermique du substrat par rapport au film. La relation d'épitaxie de type *cube-sur-cube* entre le film de BFCO et le substrat STO est révélée par des mesures en mode phi-scan des échantillons aux alentours de la réflexion cubique $(103)_c$ de STO. De plus, les résultats de la cartographie du réseau réciproque (*RR*) aux environs de la réflexion cubique $(204)_c$ suggèrent que les films de BFCO sont contraints dans le plan et leurs paramètres de maille pseudo-cubique planaire a_p est proche de celui du substrat (c.-à.-d., $\sim 3.90\text{\AA}$). À 600°C , des réflexions supplémentaires sont visibles sur le spectre de diffraction des RX, qui peuvent être attribuées à la présence de phases parasites riches en bismuth. D'après l'image *MEB* obtenue pour ces films (cf. [Fig. 30b](#)), ces phases parasites semblent ségréger en surface en formant des nanostructures carrées et auto-organisées. En ce qui concerne les dépôts à 850°C , leur surface présentent des structures allongées (cf. [Fig. 30c](#)) et de nombreux pics additionnels sont détectés par la diffraction des RX (cf. [Fig. 30d-film C](#)). On a

principalement identifié deux phases secondaires possibles comme étant $\text{Bi}_2(\text{Fe,Cr})_4\text{O}_9$ (BFC*) et Bi_2O_3 (BO).

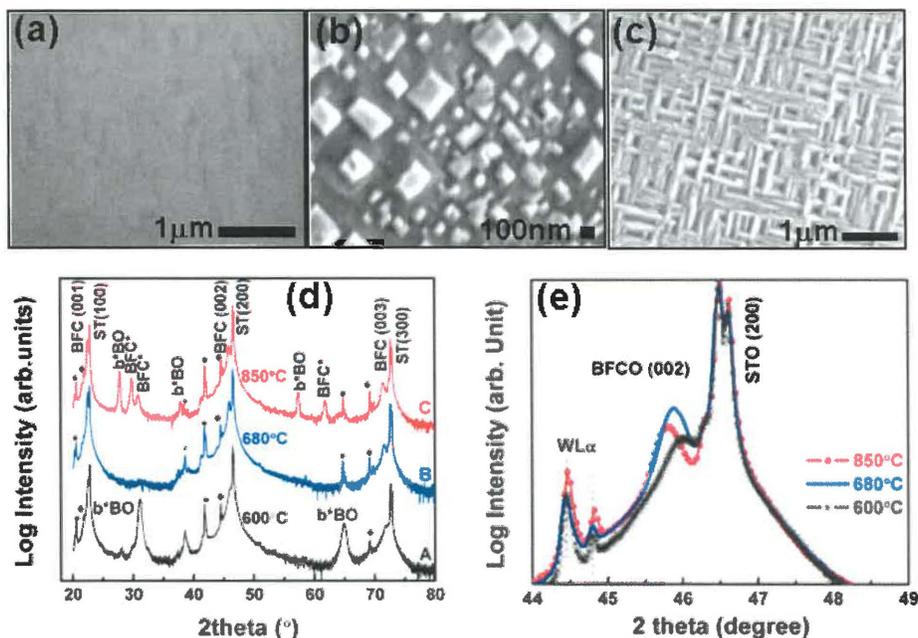


Figure 30 Images MEB (a-c) et les spectres XRD correspondants (d-e) obtenus pour les films de BFCO déposés sous une pression d'oxygène de 1.2×10^{-2} mbar et à différentes températures. (a) 680°C (film B), (b) 600°C (film A) et (c) 850°C (film C). Des réflexions dues aux contaminations de tungstène sont également observées (WLa)

La phase parasite nommé BFC* sur la figure 30 n'a jamais été étudiée auparavant et par conséquent aucune référence n'est disponible dans la base de données des XRD. Nous supposons cependant que leur structure est similaire à celle de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (BF*), une phase parasite du BFO, et à celles des systèmes d'oxydes en couches de Bismuth/métaux de transition, tels que $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_9$ et $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_9$.^[95] Ce type de composé présente une structure cristalline orthorhombique proche de celle de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.^[96] Ces composés sont antiferromagnétiques et leur température de Néel (T_N) dépend de la valeur x et est bien inférieure à T_{amb} .

En analysant en détail les spectres de diffraction des RX aux alentours de la réflexion pseudo-cubique (002) du BFCO, nous avons remarqué un déplacement de leurs positions vers les faibles angles 2θ au fur et à mesure que T_S augmente (cf. Fig. 30e). Ceci suggère ainsi une augmentation du paramètre normal c_p de la maille de BFCO avec

l'augmentation de la température de croissance. D'autre part, les cartographies du réseau réciproque (RR) de la réflexion asymétrique $(103)_c$ (c pour cubique) des échantillons révèlent que le paramètre de maille planaire a_p , qui est de $\sim 3.90 \text{ \AA}$, ne varie presque pas avec T_S . Ces observations mettent donc en exergue un changement du volume de la maille de BFCO avec T_S .

1.2. Pression de dépôt (pO_2)

La caractérisation structurale et microstructurale des films déposés à T_S fixe (680°C) et à différentes pO_2 est présentée sur la [figure 31](#). D'après certains spectres RX (cf. [Fig. 31a-films #2-4](#)), les pics $(00l)$ caractéristiques de la phase de BFCO (symbolisés par des diamants rouges), sont clairement visibles à proximité de ceux de STO $(h00)$ (symbolisés par la lettre S). La croissance d'une phase « pure » de BFCO est seulement possible pour une $pO_2 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ ($\sim 9 \text{ mTorr}$) (Film #3). Les réflexions liées à la phase de BFCO ne sont même pas visibles sur les spectres DRX des films déposés sous vide ($\sim 10^{-6} \text{ mbar}$ -film #1). Ceci signifie que la phase de BFCO est soit présente en faible quantité ou soit qu'elle ne s'est pas formée. Par contre, les pics observés sur le spectre RX de ce film #1 semblent correspondre aux intenses réflexions d'oxydes de fer (FO), telles que les réflexions de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hématite) ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite), ou encore aux réflexions des phases spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ ou sesquioxyde mixte $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ (FCO). On remarque ici l'absence d'un quelconque pic correspondant à une phase d'oxyde de chrome ou à celle du chrome métallique, ce qui indique que probablement le film #1 cristallise préférentiellement dans la phase FCO.

Pour les films déposés à pO_2 entre 1.0×10^{-4} et $6.0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, les phases de BFCO et FCO semblent coexister (cf. [Fig. 301a-film #2](#)). Le rapport entre les proportions de ces deux phases varie avec pO_2 . En effet, la phase FCO apparaît progressivement avec la diminution de pO_2 . Pour des pressions pO_2 excédant les $2.7 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, les réflexions de la phase FCO ne sont plus visibles, mais des pics supplémentaires apparaissent pour des angles θ entre 27 et 33° . En effet, les réflexions principales observées sur le spectre des RX du film #5 (déposé à une $pO_2 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mbar}$) correspondent, pour la majorité, à celles des phases riches en bismuth (Bi).

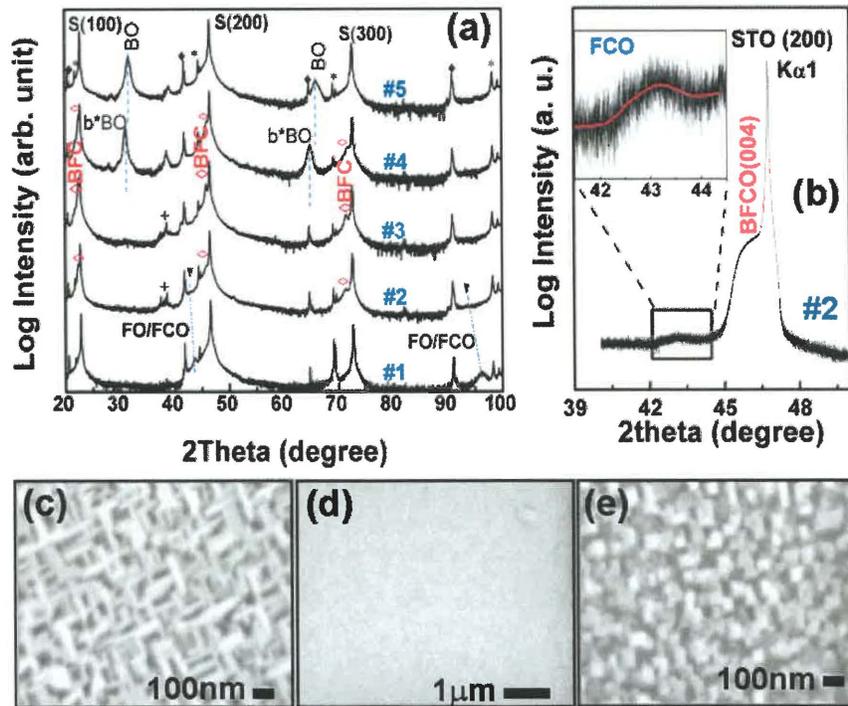


Figure 31 (a) Spectres XRD obtenus pour les films déposés à 680°C et à différentes pressions d'oxygène— de bas en haut : sous vide (#1) ; $pO_2 = 4.2 \times 10^{-3}$ mbar (#2) ; $pO_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ mbar (#3) ; $pO_2 = 2.7 \times 10^{-2}$ mbar (#4) et $pO_2 = 1.0 \times 10^{-1}$ mbar (#5). Notons ici que le film #3 et le film B de la figure 30 sont préparés dans les mêmes conditions. (b) Diffraction DRX aux alentours de la réflexion pseudo-cubique (002)_p de BFCO [(004) dans le système double pérovskite] pour le film #2. Images MEB en mode électrons secondaires des surfaces : (c) film #1, (d) film #3 et (e) film #5.

Ces réflexions sont identifiées comme étant celles des phases $b^*Bi_2O_3$ (b^*BO) et β - ou δ - Bi_2O_3 (BO) présentes dans les films #4 et #5, respectivement. Les films déposés à des pressions élevées de O_2 exhibent des surfaces rugueuses avec des excroissances carrées typiques de BO . Les images MEB obtenues pour les différents films sont présentées sur la figure 31(c-e). La surface des films déposés sous vide est caractérisée par des grains de forme rectangulaire (cf. Fig. 31c). Les films déposés à $pO_2 < 1.2 \times 10^{-2}$ (par exemple 4.2×10^{-3} mbar; non présenté ici) exhibent en surface le même type de grains, mais avec un densité de grains moins importante. Ceci coïncide avec la diminution de l'intensité des réflexions caractéristiques de la phase FCO avec l'augmentation de pO_2 . La proportion de la phase de FCO dans le film #2 est estimée, à partir de la déconvolution des pics XRD, à 37% (cf. Fig. 31b).

1.3. Composition chimique et stoechiométrie

La spectroscopie de photoélectrons X (*XPS*) est essentiellement utilisée pour déterminer la composition chimique et les états d'oxydation des ions des métaux de transition fer (*Fe*) et chrome (*Cr*) constituant les couches de BFCO.

Pour les films présentant des excroissances en leurs surfaces, les analyses *XPS* de la surface du (c.-à.-d., film « *A* » et le film #4) révèlent que celles-ci sont riches en *Bi*, déficiente en *Cr* et pauvre en *Fe*.ⁱ La saturation en *Bi* de ces nanostructures est confirmée par leur fort contraste détecté en imagerie *MEB* en mode électrons rétrodiffusés (*BE*). Leur composition correspond à celle de Bi_{3.38}Cr_{0.62}O_{12+x} (Bi₂O₃ dopé *Cr* ou b*-Bi₂O₃) ou à celle de Bi₁₄CrO₂₄. Ces deux composés possèdent des structures cristallines tétraogonales avec des paramètres de maille $a_{tr} = b_{tr} = 7.7596 \text{ \AA}$ et $c_{tr} = 5.7388 \text{ \AA}$ [97] et $a_{tr} = b_{tr} = 8.672 \text{ \AA}$ and $c_{tr} = 17.21 \text{ \AA}$, [98] respectivement. De plus, les analyses *XPS* indiquent que l'état d'oxydation de chacun des cations est 3+. L'absence des ions Cr^{4+} exclut de facto la présence de la Bi₁₄CrO₂₄ dans les nanostructures. [98] Les films déposés dans des conditions optimales (c.-à.-d., film #3 et le film *B*) ont une stoechiométrie proche de celle de BFCO. Par contre, pour les films déposés sous vide l'analyse chimique indique une forte déficience en *Bi* et un rapport cationique entre *Fe* et *Cr* proche de l'unité et donc une composition similaire à celle de la phase FCO.

Afin de mieux comprendre cette évolution de la composition, nous avons choisi d'analyser plus en détails les films #1, #2 et #3 pour lesquels la transition de la phase FCO à celle de BFCO semble se faire d'une manière progressive. L'étude consiste à comparer les raies *XPS* 2*p* caractéristiques des cations *Fe* et *Cr*. Comme il est bien établi, pour les métaux de transition, la raie spectrale 2*p* est subdivisée en deux composantes 2*p*_{1/2} et 2*p*_{3/2}.

Pour le *Cr*, les spectres *XPS* *Cr*2*p* (non présentés ici) indiquent que sa valence (3+) est quasi-identique pour tous les films. Par contre, la forme et la position des raies spectrales

ⁱ La distribution très dense de ces excroissances de BO sur la surface de l'échantillon nous a permis de réaliser une analyse qualitative de leur composition chimique par *XPS*.

$2p$ liées au cation Fe varient sensiblement avec les conditions de dépôt (cf. Fig. 32). Ceci nous incite à analyser plus en détail ces spectres $2p$ de Fe .

Pour rappel, les énergies de liaison des états $3+$ et $2+$ des ions Fe sont habituellement aux alentours de 710.7 eV et 709.0 eV , respectivement. Pour quantifier la fraction en fer dans chacune de ces valences, nous avons utilisé une méthode décrite par M. Aronniemi *et al.* [99] En utilisant la soustraction du fond de type « Shirley » entre 700 et 740 eV , on a en suite déconvolué chacune des raies $\text{Fe}2p$ obtenues. La forme utilisée pour représenter les pics principaux $2p$ est une Gaussienne-Laurentzienne (G/L) avec queue de distribution. On a imposé certains paramètres de déconvolution tels que la contribution de la queue de la distribution, le rapport G/L - qui sera identique pour tous les pics principaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ - et enfin la forme des satellites qui seront purement gaussien (G) et queue de distribution particulière.

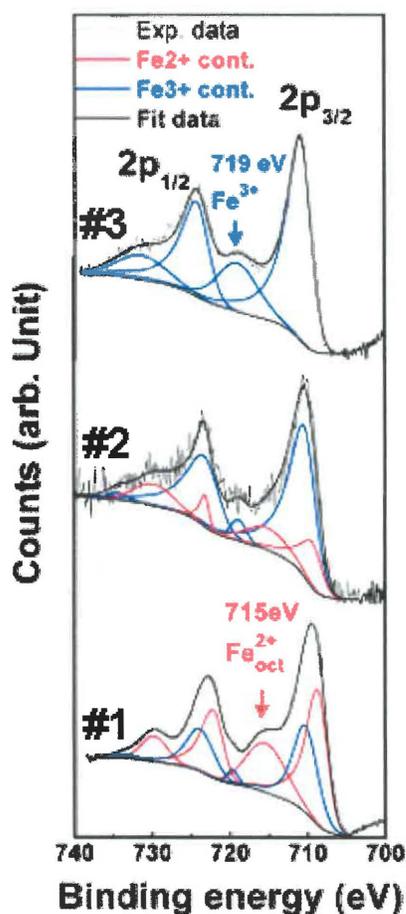


Figure 32 Spectre XPS des raies $\text{Fe}2p$ observés pour les films déposés à une température de substrat de 680°C , sous vide (#1) ; $p\text{O}_2 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ (#2); $p\text{O}_2 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ (#3), respectivement montrant la présence des valences Fe^{2+} et Fe^{3+} pour les films #1 et #2 et seulement de celle de Fe^{3+} pour le film #3 déposé dans les conditions optimales. Les paramètres utilisés pour la déconvolution sont listés dans le tableau 3.

l'analyse détaillée des spectres obtenus pour les films #1, #2 et #3 (cf. Fig. 32) ont été réalisées par des simulations incluant deux contributions d'oxydes de Fe; une contribution de Fe^{2+} avec sa valence 2+ et celle de Fe^{3+} . On constate que la position du pic principal $2p_{3/2}$ ($\sim 710.9 \pm 0.1$ eV pour le film #3) se déplace graduellement vers une faible énergie de liaison ($\sim 710 \pm 0.1$ eV dans l'échantillon #1) avec la diminution de $p\text{O}_2$.

De plus, l'intensité du satellite $2p_{3/2}$ (~ 719 eV), caractéristique de Fe^{3+} octaédrique devient plus faible et moins résolu dans le spectre du film #1. Ceci est essentiellement dû à l'augmentation de l'intensité du pic à la position ~ 716 eV. Ce dernier est normalement attribué au satellite de l'ion Fe^{2+} , analogue au pic présent dans le spectre de la wustite, FeO .^[100,101] La contribution de la valence Fe^{2+} dans les films est graduellement réduite avec l'augmentation de $p\text{O}_2$. L'état du fer dans le film #1 peut en effet être modélisé comme étant la somme des valences Fe^{2+} et Fe^{3+} impliquant les pics principaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ ainsi que leurs quatre satellites. Le maximum du pic principal Fe^{2+} $2p_{3/2}$ a une énergie de liaison de $\sim 709 \pm 0.1$ eV, alors que celui correspondant aux ions Fe^{3+} apparaît à 710.6 ± 0.1 eV. Les concentrations atomiques déduites des déconvolutions des spectres XPS sont 21% Fe (avec 52% Fe^{2+} et 48% Fe^{3+}), 20% Cr (Cr^{3+}), 1% Bi^{3+} et 58% O^{2-} . Cette composition est similaire à celle de la spinelle $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}]\text{O}_4$.^[102] Cependant, pour nos mesures, on ne peut conclure sur le type de sites occupés par chacun des ions de Fer. Cela requière des investigations complémentaires, telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) ou le dichroïsme magnétique circulaire par des RX.

D'autre part, l'existence de la valence Fe^{2+} nous mène à déduire que la phase FCO formée dans les films #1 et #2 est proche de celle de $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. Dans le film #2, la composante Fer est un mélange de 17% de Fe^{2+} et 83% de Fe^{3+} , alors que pour le film #3, elle est de 100% de Fe^{3+} (la valence Fe^{2+} n'est pas détectée). Cette variation de la valence du fer dans les films est prévisible à cause de la présence des lacunes en oxygène dont la formation est favorisée lors de dépôts à de faibles $p\text{O}_2$. Les principales valeurs des paramètres spectraux obtenues comme résultat des déconvolutions sont présentées sur le tableau 3. On conclut donc, que le film #3 (ou le film B sur la figure 30) préparé à $p\text{O}_2 \approx 1.2 \times 10^{-2}$ mbar et le film #1, déposé sous vide, ont des stoechiométries proches de celles de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ et $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, respectivement.

Nous avons ensuite comparé les spectres XPS $Fe2p$ obtenus pour le BFO et BFCO d'épaisseur de 80 nm. L'état chimique de Fe dans le BFO est quantifié par la même méthode utilisée auparavant pour le BFCO et le résultat est également listé dans le [tableau 3](#). Les deux composés ont un cation Fe de valence 3+ qui occupe seulement des sites octaédriques (excluant ainsi la présence de maghémite, qui a des ions Fe dans les sites octaédriques et dans les sites tétraédriques). Cependant, on constate que les spectres $Fe2p$ dans le BFCO et dans le BFO diffèrent principalement sur deux points : primo, l'intensité relative du pic satellite à ~ 719 eV par rapport au pic principal $2p_{3/2}$ (I_{sat}/I_{main}) est réduite, et secundo, le pic principal $2p_{3/2}$ est légèrement décalé vers les faibles énergies de liaisons.

Pour rappel, l'état d'hybridation $p-d$ entre les orbitales de l'oxygène et celles des métaux de transition (MT) affecte considérablement les intensités des satellites, ce qui pourrait expliquer la différence observée au niveau des spectres $Fe2p$ des deux matériaux.^[103,104] D'une manière quantitative, l'intensité du satellite est approximativement donnée par l'équation $1-T^2/\Delta(Q-\Delta)$, où T est l'énergie d'hybridation de la liaison des orbitales $2p$ de l'oxygène avec l'orbitale $3d$ du métal MT , Δ l'énergie de transfert de charges du lien $2p-3d$ et Q est l'interaction coulombienne entre un trou et les électrons $3d$.^[104]

D'après cette équation, l'intensité du satellite est fortement influencée par l'énergie d'hybridation T . À cause du fait que Δ et Q seuls ne permettent pas de reproduire de manière raisonnable le changement simultané dans l'intensité du satellite et leurs positions, la diminution de cette intensité dans le BFCO comparée à celle du BFO est probablement engendrée par une augmentation de l'énergie d'hybridation T . D'après les relations de Harrison,^[105] T entre $Fe3d$ et $O2p$ varie avec le rayon inter-atomique comme $r^{-3.5}$.

De plus, les différents désaccords de maille entre les films et le substrat induisent des contraintes anisotropes aux interfaces,^[106] produisant des modifications des distances interatomiques dans les films. L'augmentation de l'énergie d'hybridation (T) des films de BFCO implique que les liaisons $Fe-O$ sont plus covalentes (c.-à.-d., plus courtes) que dans le BFO, causant ainsi un écrantage plus important des énergies coulombiennes interatomiques Q et U par la densité de polarisation de ces liens.^[104]

Sample	FCO (1)		BFCO (3)	BFO
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺
Be 2p _{3/2} (eV)	709.0	710.6	710.9	711.3
2p _{3/2} half width β (eV)	1.45	1.8	1.8	1.7
Be 2p _{1/2} -Be 2p _{3/2} (eV)	13.2	13.6	13.4	13.4
2p _{1/2} half width β (eV)	1.5	2.0	2.0	2.1
2p _{1/2} /2p _{3/2} intensity ratio	0.52	0.55	0.54	0.54
2p _{3/2} satellite shift (eV)	6.7	8.8	8.6	8.2
2p _{3/2} sat/2p _{3/2} intensity ratio	0.36	0.17	0.21	0.25

Tableau 3 Principales valeurs des paramètres spectraux obtenues comme résultat des déconvolutions des raies spectrales Fe2p pour les échantillons (1) et (3) ainsi que ceux obtenus pour le BFO de même épaisseur.

1.4. Diagramme Température – Pression : Conditions optimales

Les nombreuses phases formées sous les différentes conditions de dépôt sont graphiquement résumées dans un diagramme de phase « pression-température » (p - T) (cf. Fig. 33). Comme c'est le cas pour la croissance de la plupart des composés à base de Bi,^[107] la haute volatilité de cet élément (10^{-3} mbar à $T_{\text{évap}}$ de 580°C) apporte une certaine complexité au diagramme de phase et rend la procédure d'optimisation très difficile. Le BFCO monophasé est obtenu seulement dans une fenêtre de paramètres étroite, située aux alentours de 1.2×10^{-2} mbar et 680°C. Plusieurs facteurs révèlent l'existence d'une corrélation entre les défauts de non-stœchiométrie (c.-à.-d., lacunes d'oxygène et déficience cationique) et la déstabilisation de la phase de BFCO. La présence des phases riches en MT ($MT = \text{Fe}, \text{Cr}$) dans certains films (déposés à faible pO_2 et à $T_S > T_{\text{évap}}$), est la conséquence directe de l'évaporation d'une large fraction de Bi métallique (ou de la décomposition du Bi₂O₃ qui est lui aussi instable à hautes températures).^[108] Cette évaporation fait apparaître des déficiences cationiques sur les sites A de la double pérovskite de BFCO, rendant ainsi sa structure instable.

Par contre, à des pO_2 plus élevées et à $T_S \leq T_{\text{évap}}$, l'oxydation du Bi est favorisée, formant ainsi une phase stable d'oxyde de bismuth (comme par exemple le Bi₂O₃). De plus, la faible mobilité en surface des adatoms engendre dans ce cas-ci, la présence d'atomes d'oxygène interstitiels dans le film.

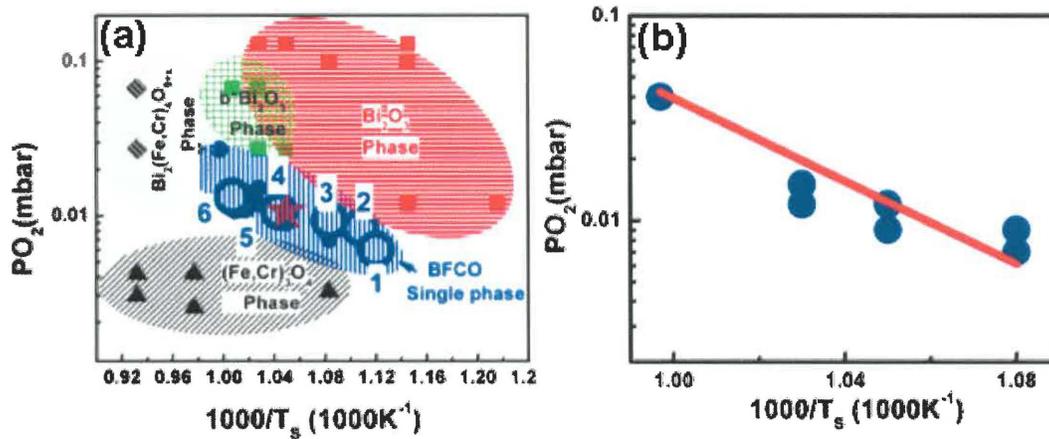


Figure 33 (a) Diagramme de phase température-pression pour les couches minces du système Bi-Fe-Cr-O ayant une épaisseur nominale de 80 nm. (b) (Pression d'oxygène- température du substrat). Les paramètres (en bleu) dans le diagramme de phase pour lesquels une phase pure de BFCO est obtenue ensemble avec la courbe de pression de vapeur de Bi métallique (en rouge) dessiné sur le même graphe, mettant en évidence l'importance critique de la volatilité du Bi dans la difficulté d'obtenir la phase pur de BFCO dans les films.

En général, ce surplus en oxygène dans la pérovskite se manifeste par la formation de lacunes cationiques.^[109] Cette augmentation de la quantité d'oxygène comparée à la stoechiométrie idéale produit alors une large quantité de lacunes cationiques dans la phase pérovskite. Ceci se traduit concrètement par la réduction du volume de la maille pérovskite. Par conséquent, la cause première de la réduction du volume de la maille pseudo-cubique du BFCO observé par la diffraction des RX avec l'augmentation de T_S est la diminution de quantité de Bi dans la double pérovskite.

Finalement, à des valeurs très élevées de T_S et de pO_2 , la phase de BFCO est instable et elle semble se décomposer en plusieurs phases. La réduction du volume de la maille de BFCO (comparé à celui à l'état massif) et la diminution de l'intensité des pics de BFCO sur les spectres des RX, nous renseigne sur le fait que la concentration de lacunes d'oxygène n'est pas le principal facteur responsable du déplacement des pics BFCO vers les faibles angles 2θ avec la température. Comme illustré sur la figure 30e, l'intensité du pic $(002)_p$ du film BFCO déposé à 850°C est réduite par rapport à celle du film obtenu à $T_S = 680^\circ\text{C}$. Ceci est dû à la nucléation de phases secondaires au détriment de celle de BFCO. Les défauts causés par la non-stoechiométrie en cations et en oxygène favorisent probablement la décomposition de BFCO en plusieurs phases, telles que le Bi₂(Fe,Cr)₄O₉

et le $b^*\text{Bi}_2\text{O}_3$. Cependant, pour les conditions optimales, seule la phase de BFCO se forme et sa maille est compressée dans le plan au niveau de l'interface dû au désaccord de maille, de l'ordre de 0.69%, entre le film et le substrat ($a_p = 3.932^j \text{ \AA}$ et 3.905 \AA , respectivement). Pour le film de 80 nm d'épaisseur, ces contraintes compressives contribuent à la stabilisation du BFCO monophasé.

Nous avons regardé plus en détail le possible effet de l'évaporation de Bi sur la formation de la phase pure de BFCO. La [figure 33b](#) présente la région centrale du digramme de phases p - T , dans laquelle les conditions favorisent la croissance de BFCO. On a superposé sur la même figure la courbe de l'évolution de la pression vapeur de Bi métallique avec la température disponible dans la littérature.^[110] Sans surprise, nous constatons une forte corrélation entre les deux courbes, suggérant ainsi une forte influence de l'évaporation du *Bi* sur la stabilité de la phase de BFCO pour les conditions étudiées.

1.5. Ordre cationique *Fe/Cr* dans les couches minces

1.5.1. Mise en évidence de la présence de l'ordre cationique

Nous allons voir dans les prochaines sections que l'ordre cationique *Fe/Cr* joue un rôle important dans l'établissement d'un fort magnétisme dans les couches de BFCO. Par conséquent, la mise en évidence de l'existence de cette ordre est nécessaire voire indispensable pour la suite de l'étude. Dans cette partie, nous exposons les différentes approches utilisées pour démontrer expérimentalement la présence d'un ordre cationique *Fe/Cr* dans les couches minces de BFCO. La démarche employée pour estimer cet ordre est également présentée et discutée.

^j C'est le paramètre pseudo-cubique calculé à partir des résultats expérimentaux obtenus pour un BFCO désordonné. On suppose ici que ce paramètre est proche de celui que devrait avoir expérimentalement le BFCO ordonné dans la forme massif.

1.5.1.1. Observation de l'ordre cationique par cartographie du réseau réciproque (RR)

Comme on peut le constater pour les différents types d'empilements de la figure 34, l'alternance des plans FeO_6 et CrO_6 se produit seulement suivant la direction cubique $[111]_c$ et non pas dans la direction $[001]_c$. Donc d'après les règles d'extinction dans les structures de type double pérovskite, les réflexions de superstructures (00ℓ) , avec ℓ un nombre entier impair ne sont pas observables dans les spectres des RX des films de BFCO orientés (001) . En effet, sur le spectre $\theta/2\theta$ correspondant, seulement les pics (00ℓ) (ℓ nombre pair) sont visibles à proximité de ceux $(h00)$ du substrat (cf. Fig. 35a).

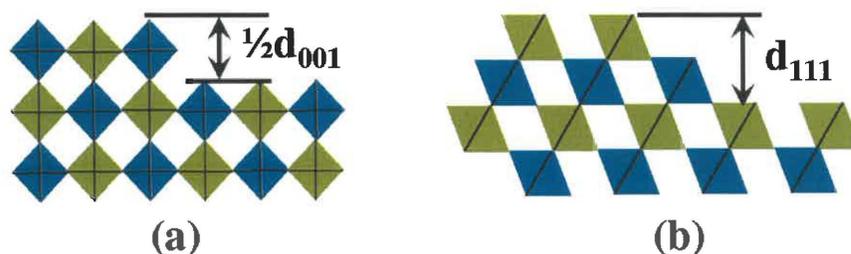


Figure 34 Représentation schématique des différents empilements des octaèdres FeO_6 (vert) et CrO_6 (bleu) et les distances interatomiques correspondants le long des directions cubiques (a) $[001]_p$ et (b) $[111]_p$.

L'orientation dans le plan du film de BFCO est vérifiée par des mesures en phi-scan, en utilisant la réflexion cubique $\{101\}_c$ du film ainsi que du substrat STO (cf. Fig. 35b). La symétrie quadripolaire ainsi que les positions relatives des pics de BFCO par rapport à ceux de STO indiquent que la relation d'épitaxie entre eux est de type cube-sur-cube.

Pour détecter les réflexions de super-réseaux dans ces couches orientées (00ℓ) , on a réalisé une large cartographie du réseau réciproque (RR) autour de la réflexion cubique $(111)_c$ de STO (cf. Fig. 35c). La cartographie révèle l'existence de deux tâches supplémentaires (appelées $+1$ et -1 sur la figure 35c) en plus des réflexions principales (111) de STO et de BFCO. La périodicité des superstructures correspond à 4.58 \AA , qui représente deux fois la distance pseudo-cubique $d_{111}^{BFCO}/2 \approx d_{111}^{STO}$ ($= 2.28 \text{ \AA}$).

Ce dédoublement de la maille élémentaire suggère l'existence d'un ordre cationique Fe/Cr le long de la direction cristallographique $[111]_c$, ce qui est en accord avec la structure rhomboédrale de BFCO prédite par les calculs théoriques.

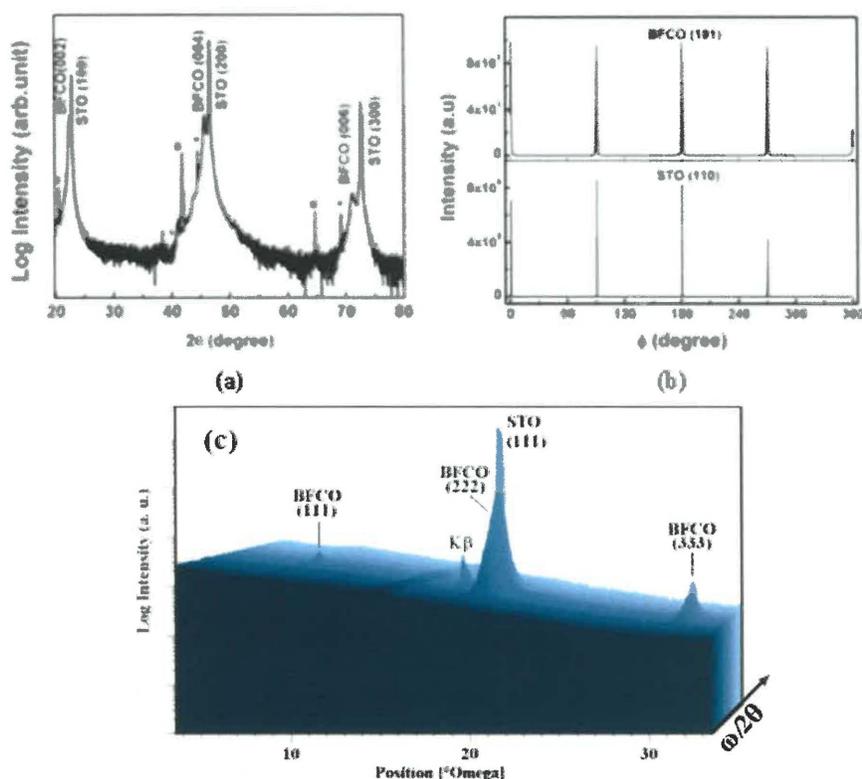


Figure 35 (a) Spectre DRX obtenu pour un film de BFCO orienté (001) et (b) le balayage en phi des réflexions cubiques $\{101\}_c$ correspondants. (c) cartographie du réseau réciproque (RR) autour de la réflexion cubique (111) de STO.

Pour déterminer le paramètre de maille normal c ($= 2 \times c_p$) on utilise la fonction de Nelson-Riley ^[111] décrite par l'équation suivante :

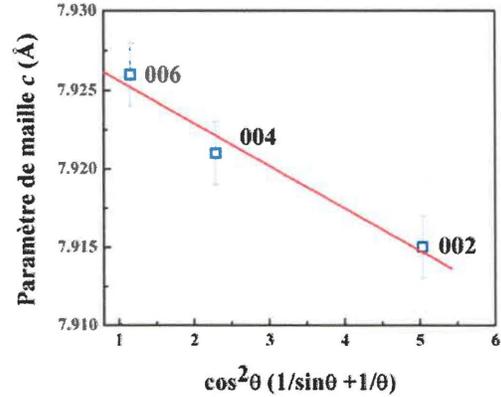
$$\frac{a_{\cos \theta} - a_0}{a_0} = C \cos^2 \theta \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right),$$

où $a_{\cos \theta}$ est la distance interplanaire (dans ce cas, c'est c) calculée à partir des positions de Bragg 2θ des pics caractéristiques de BFCO et $C = cte$ est une pente linéaire.

La figure 36 présente le paramètre de maille c ($a_{\cos \theta}$) de la maille de la double pérovskite de BFCO estimé à partir des réflexions de Bragg de (002), (004) et (006). Le « vrai » paramètre de maille c est obtenu par extrapolation de $\cos^2 \theta \rightarrow 0$. On trouve ainsi

une valeur de c de $\sim 7.92 \text{ \AA}$ qui correspond à paramètre normal c_p de la maille pseudo-cubique de BFCO de l'ordre de 3.96 \AA .

Figure 36 Paramètre de maille hors plan c de la couche de BFCO déposée par ablation laser sur un substrat STO(100).



1.5.1.2. Balayage ω - 2θ asymétrique de la réflexion (111)

Pour accéder aux distances interplanaires des plans cristallins (111) qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon nous avons utilisé la diffraction des RX en géométrie asymétrique. L'échantillon est incliné d'un angle χ de $\sim 54^\circ$ (c'est l'angle entre les directions cubiques $[001]_c$ et $[111]_c$) et on a ensuite fait un balayage en mode ω - 2θ . Le spectre des RX résultant est illustré sur la figure 37, deux réflexions supplémentaires (111) et (333) étant visibles en plus des réflexions principales (111) de STO et de celle (222) de BFCO.

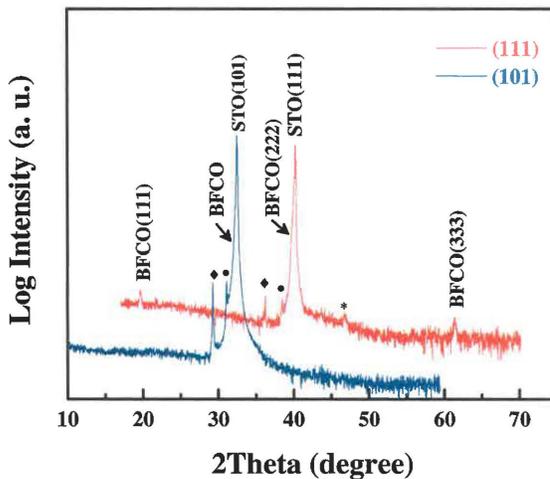


Figure 37 Spectres de diffraction RX asymétrique des plans cubiques (111)_c et (101)_c obtenus pour un film de BFCO orienté (001) et de 30 nm d'épaisseur.

La périodicité des superstructures correspond à 4.58 Å, qui représente deux fois la distance pseudo-cubique d_{111}^{BFCO} ($\approx 2 \times d_{111}^{STO}$). Le spectre en diffraction asymétrique de la réflexion cubique $[101]_c$ présente seulement les réflexions principales (101) de STO et de BFCO. Ceci indique l'existence d'un ordre cationique *Fe/Cr* uniquement le long de la direction cristallographique $[111]_c$, confirmant ainsi la cristallisation des couches de BFCO en une double pérovskite ordonnée comme celle prédite par les calculs théoriques.

1.5.1.3. Croissance épitaxiale des couches minces de BFCO sur de substrats orientés (111)

Une autre façon de prouver l'existence d'un ordre cationique est de croître des couches minces de BFCO, comme dans sa forme massive, suivant la direction cristalline $[111]_c$.

Des films minces de BFCO sont donc déposés dans les conditions optimales (discutées dans la section précédente) sur des substrats de STO orientés (111) . Le spectre des RX correspondant (cf. [figure 38a](#)) indique clairement une orientation préférentielle du film suivant la direction $[111]_c$. La symétrie triple observée par des mesures *phi*-scan de la réflexion cubique $(101)_c$ (cf. [Fig. 38b](#)) révèle l'existence d'une relation d'épitaxie de type cube-sur-cube entre le substrat et le film. Les films orientés (111) exhibent les réflexions de superstructures (111) et (333) de la double pérovskite, qui mettent en évidence la présence d'un ordre cationique *Fe/Cr* au sein des films. Les largeurs à mi-hauteur des réflexions de superstructures et celles des pics principaux sont très proches et elles sont de l'ordre de 0.21°. Cela implique que la concentration des défauts d'empilements [par ex. des antisites (AS) ou des parois/joints d'antiphase (APBs)] est très faible dans les films de BFCO orientés (111) . De plus, ce faible élargissement des pics de Bragg démontre que les films sont bien construits comme souhaité.

En utilisant la méthode de Nelson-Riley, on a trouvé une valeur de d_{111} similaire à celles mesurées par la cartographie *RR* et par diffraction asymétrique réalisées aux alentours des réflexions $(111)_c$ sur des couches de BFCO orientées (001) (cf. [Fig. 38c](#)).

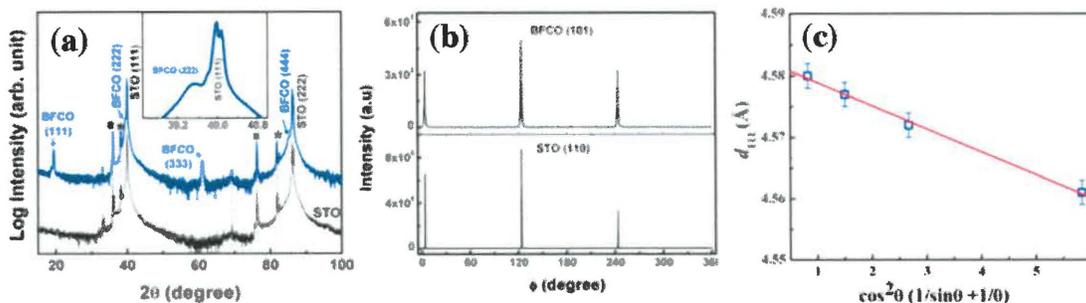


Figure 38 (a) Spectre XRD de film de BFCO orienté (111) et le phi-scan de la réflexion cubique (101)_c correspondant. Pour comparaison, le spectre DRX du STO orienté (111) est présenté. Etoiles et carrés représentent les raies de contamination K_{β} et $W\lambda_{\alpha}$ du substrat. (b) balayage en ϕ des réflexions cubiques {101}_c correspondants. (c) Détermination de d_{111} par la méthode de Nelson-Riley.

1.5.1.4. Analyse de la microstructure des couches par microscopie électronique à transmission (MET)

Cette étude est réalisée en collaboration avec le groupe du Prof. G.A. Botton de l’université de McMaster (Canada). Des coupes transversales des hétérostructures orientées (001) de BFCO/SRO/STO ont été préparées, dont des images en microscopie électronique en transmission (MET) sont présentées sur la figure 39. Des images en haute résolution prises au niveau de la couche de BFCO et selon la direction cristalline [010]_c (cf. Fig. 39b et c) indiquent un arrangement atomique quasi-parfait, qui confirme la bonne qualité cristalline de nos films de BFCO.

La figure 39d est un cliché de diffraction pris au niveau de la couche de BFCO suivant l’axe de zone cubique <110>. Les diffractions fondamentales (tâches de fortes intensités) sont indexées suivant la maille pseudo-cubique (ou cubique) et celles des super-réseaux (tâches de faibles intensités) sont présentées dans le cliché à des positions demi-entières. Néanmoins il est à noter ici qu’en général, ces diffractions du super-réseau, $\frac{1}{2}\{i\ i\ i\}_p$ (i = entier impair), peuvent avoir pour origine aussi bien les rotations en antiphases des octaèdres d’oxygène que l’ordre cationique sur les sites M . Sachant que ces types de contributions peuvent se produire simultanément dans le BFCO, les distinguer est une opération très difficile à réaliser.

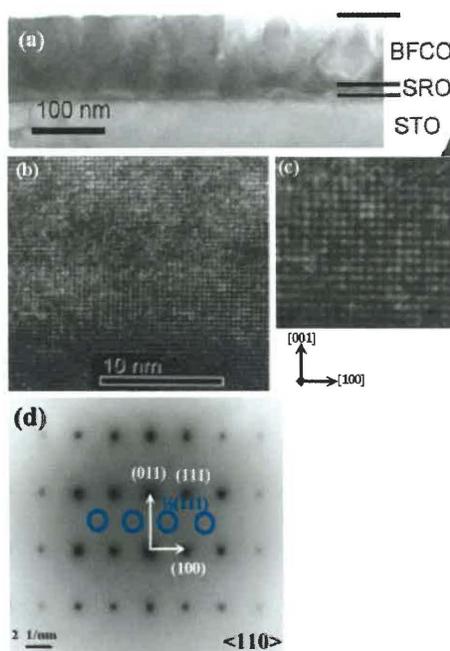


Figure 39 (a) Image MET de la coupe transversale d'une hétérostructure de BFCO/SRO/STO orientée (001), (b) Image en haute résolution (HR^o correspondant prise selon la direction [010], (c) grossissement de l'image HR illustrant un bon arrangement atomique. Cliché de diffraction selon l'axe de zone cubique <110> qui révèle la présence de taches additionnelles selon la direction 111 caractéristiques de la superstructure de BFCO (cercles bleus). (e) Représentation schématique des réflexions selon l'axe de zone cubique <110>.

1.5.2. Estimation de l'ordre cationique Fe/Cr

Dans le cas où il n'y aurait aucun ordre cationique (c.-à-d., BFCO désordonné), il y aurait 50% de Fe et 50% de Cr sur les sites M de la maille pérovskite pseudo-cubique, mais distribué de manière complètement aléatoire. Cela correspondrait en fait à une solution solide des deux pérovskites BiFeO_3 et BiCrO_3 .

Un ordre cationique est généralement caractérisé par son degré d'ordre S (la proportion du matériau ordonné par rapport à son volume total) et sa portée, c'est-à-dire, la distance sur laquelle cet ordre s'étend en moyenne (ou encore la taille moyenne des domaines où cet ordre est présent).

Le degré de l'ordre S est déterminé, comme discuté auparavant, à partir des intensités relatives des réflexions de superstructures, c'est-à-dire,

$(I_{111}/I_{222})^{\text{exp}}/(I_{111}/I_{222})^{\text{théo}}$ dans le système rhomboédrique de la double pérovskite ou $[I_{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})p}/I_{(111)p}]^{\text{exp}}/[I_{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})p}/I_{(111)p}]^{\text{théo}}$ dans le système pseudo-cubique.

La portée de l'ordre cationique de BFCO est estimée expérimentalement à partir de la taille des domaines de BFCO ayant une alternance de cations $-Fe-Cr-Fe-Cr-$ parfaitement ordonnée selon la direction $[111]$. Cela correspond à la taille des domaines ayant véritablement une structure double pérovskite, estimée à partir de la largeur des pics de diffraction de la double pérovskite, c'est-à-dire, dans le système pseudo-cubique à la largeur du pic des superstructures $d_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$. Nous allons donc comparer :

- La taille des cristallites (D_{111}) et celle des domaines ordonnés ($D_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$) qui sont présents dans les films de BFCO. En utilisant la formule de Debye –Scherrer, nous avons déterminé ces tailles à partir des largeurs à mi-hauteur ($FWHM$) des pics de la sous-structure [c.-à.-d., $(111)_p$] et de la super-structure [c.-à.-d., $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})_p$], respectivement.
- Les distances interplanaires d_{111} de la sous-maille et la moitié de la distance interplanaire $d_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ de la super-maille.

1.5.3. Évolution de l'ordre cationique Fe/Cr en fonction des conditions de croissance

1.5.3.1. Température de dépôt (T_S)

La diffraction des RX en mode asymétrique des plans (111) de la maille élémentaire pseudo-cubique nous a permis d'estimer la qualité de l'ordre cationique des couches orientées (001) en fonction de T_S (la pO_2 étant fixée à 1.2×10^{-2} mbar).

La taille des cristallites (qui est inversement proportionnelle à $FWHM$ selon la loi de Scherrer) augmente significativement avec l'augmentation de T_S . De plus, avec cette augmentation de la température, les pics de la super-maille deviennent plus intenses et plus étroits. L'intensité des pics de la super-maille croît avec le nombre de super-maillages (contenant un cation Fe et un cation Cr) qui sont ordonnées dans le réseau. L'intensité des pics de la super-maille indique donc le degré d'ordre des cations Fe^{3+} et Cr^{3+} dans le matériau. La diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de la super-maille est attribuée à l'augmentation de la taille des domaines ordonnés (cf. Fig. 40a). Cette taille

des domaines ordonnés est très proche de celle des cristallites pour $T_S = 680^\circ\text{C}$. Ceci suggère que la microstructure des couches de BFCO obtenues dans les conditions optimales de dépôt est caractérisée par un ordre Fe/Cr quasi-complet et une concentration de défauts cristallins (c.-à.-d., AS et APBs) assez faible.

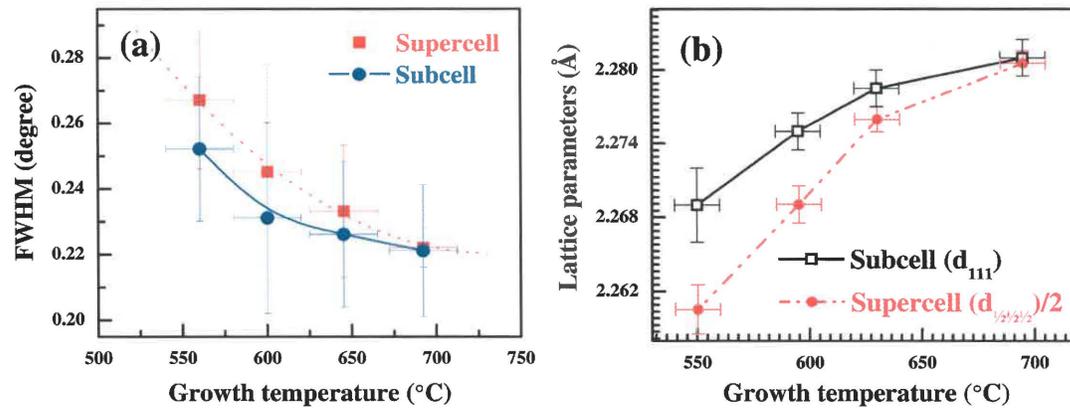


Figure 40 (a) Largeur à mi-hauteur (FWHM) des réflexions d_{111} de la sous-maille et $d_{1/2/2/2}$ de la super-maille et (b) Distances interplanaires d_{111} de la sous-structure et la moitié de la distance interplanaire $d_{1/2/2/2}$ de la super-maille, en fonction de la température de croissance T_S .

La position des pics de la super-maille nous donne aussi un information sur le paramètre de maille pseudo-cubique ($d_{1/2/2/2}/2$) de la double pérovskite avec ordre cationique. Nous observons que pour des couches minces déposées à $T_S < 680^\circ\text{C}$, la valeur $d_{1/2/2/2}$ basée sur les réflexions de superstructure est plus faible que celle extraite des pics de la sous-structure excepté pour les couches déposées à haute température (650-700°C) (cf. Fig. 40b). Ce fait sera expliqué plus loin par la plus grande concentration de défauts (défauts cristallins tels que AS et APBs alors la présence de phases étrangères) dans les films. Notons cependant qu'aux conditions de dépôt optimales et dans la limite de la précision de la mesure, les deux valeurs coïncident.

1.5.3.2. Pression d'oxygène (pO_2)

La figure 41 illustre la dépendance de l'ordre cationique de la pression d'oxygène (pO_2) utilisée lors de la croissance des couches minces de BFCO.

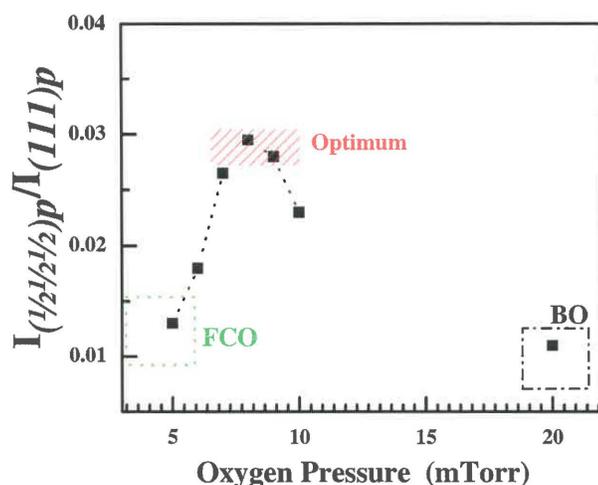


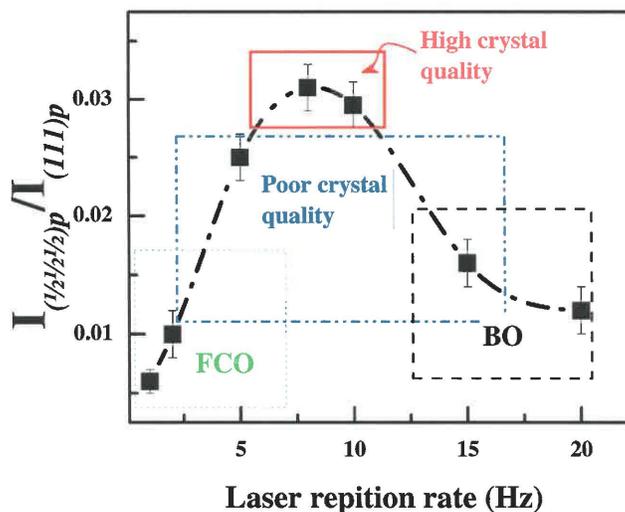
Figure 41 Dépendance en pression d'oxygène du degré d'ordre lors de la croissance d'une couche de BFCO.

Ici l'ordre cationique est estimé à partir de l'intensité relative des pics de la super-maille $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})_p$ (dans le système pseudo-cubique). Comme on le constate, ce rapport $[I_{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})_p} / I_{(111)_p}]$ est maximisé pour $pO_2 = 8-9 \text{ mTorr}$ ($\sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$). Pour la pression d'oxygène beaucoup plus faible ou forte, ce rapport diminue essentiellement à cause de la formation de phases secondaires (telles que BO et FCO à forte et faible pO_2) au détriment de la phase de BFCO, ce qui perturbe sérieusement l'ordre Fe/Cr au sein des couches minces.

1.5.3.3. Taux de répétition du laser ou fréquence d'ablation

Une étude de la microstructure a été menée sur des couches déposées à différents taux de répétition laser. Les autres paramètres de croissance, tels que la température du substrat et la pression d'oxygène ont été maintenus fixes (c.-à.-d., $T_S = 680^\circ\text{C}$ et $pO_2 = 9 \text{ mTorr}$, respectivement).

Figure 42 Evolution du degré d'ordre cationique en fonction de la fréquence de répétition du laser pendant l'ablation.



Comme présenté sur la [figure 42](#), l'ordre cationique est très sensible à la fréquence d'ablation utilisé lors des dépôts. Cela est probablement dû au rapport entre le temps pendant lequel le flux instantané de matière est très grand (proportionnel à la durée du pulse laser), et le temps où la matière a le temps de se réarrange (intervalle de temps entre les pulses). Pour des temps entre les pulses courts (fréquence de répétition élevée), la matière n'a pas le temps de se réorganiser, et pour des temps longs (fréquence de répétition basse), comme le substrat est à haute température, la désorption importante des éléments volatils (par exemple, le *Bi*) dégrade la qualité des couches. Dans notre cas, à une température donnée, pour des conditions de diffusions de surface données, la fréquence de 8 *Hz* semble être la fréquence de répétition optimale.

2. Propriétés magnétiques des films de BFCO

2.1. Effet des phases parasites

On a vu précédemment que selon les conditions de dépôt utilisées, des phases parasites (ou secondaires) peuvent apparaître dans les films. Dans cette section l'influence de ces phases (c.-à.-d., BO et FCO) sur les propriétés magnétiques des couches minces de *BFCO* est discutée. Les propriétés magnétiques des couches sont évaluées en caractérisant des cycles d'hystérésis magnétiques $M(H)$ mesurés au moyen d'un *VSM* à T_{amb} pour les différents échantillons (cf. [Fig. 43](#)). Le champ magnétique

externe (H_{ex}) est appliqué parallèlement à la surface du substrat. Les incertitudes expérimentales sur les valeurs des moments magnétiques obtenues sont principalement liées à l'imprécision de la mesure du volume des couches minces de BFCO mesurées.

Pour les films #1 (dépôt sous vide et $T_s = 680^\circ\text{C}$), dont la phase majoritaire est FCO, un signal ferromagnétique est détecté avec une magnétisation à saturation (M_S) de $\sim 35 \pm 5$ unité électromagnétique par centimètre cube (emu/cc) et un champ coercitif (E_M) proche de 100 Oe .

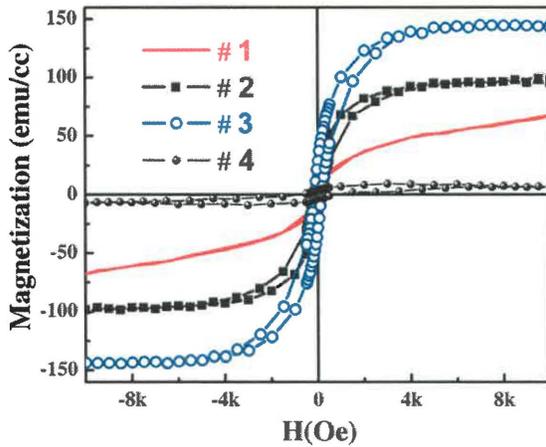


Figure 43 Cycles d'hystérésis magnétiques $M(H)$ mesurés dans le plan à t_{amb} pour des films déposés à $T_s = 680^\circ\text{C}$ et: sous vide (#1); $pO_2 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ (#2); $pO_2 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ (#3); $pO_2 = 2.7 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ (#4).

Cette faible valeur de M_S exclut la présence dans le film #1, même à de faibles quantités, de phases fortement magnétiques telles que : (i) le fer métallique (1580 emu/cc sous forme de nanoparticules, M_S légèrement plus importante dans le massif^[112]), (ii) Fe_3O_4 (480 emu/cc ^[113]), (iii) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[67] ou (iv) CrO_2 (400 emu/cc ^[114]). L'augmentation de pO_2 dans la chambre de dépôt, jusqu'à une valeur de $1.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, permet une augmentation sensible de M_S dans le film. En effet, le film #3 exhibe une M_S de l'ordre de $135 \pm 5 \text{ emu/cc}$ et que nous attribuons à la phase de BFCO. De plus, si on suppose que les 135 emu/cc proviennent de la phase pure de BFCO, alors la valeur de 100 emu/cc de la magnétisation enregistrée dans le cas d'un film déposé à $pO_2 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ (#2), nous indique que la proportion de FCO dans BFCO serait de 35%, ce qui concorde avec la proportion estimée à partir des spectres des RX. Une augmentation supplémentaire de pO_2 produit une réduction dramatique de la valeur de M_S (cf. les films #4). Les propriétés magnétiques de l'échantillon préparé à $pO_2 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ [film #5 - courbe $M(H)$ non présentée ici] exhibent une valeur pour le magnétisation quasi-nulle et une pente négative

qui est due à la forte contribution du substrat de STO diamagnétisme. Ceci est indicatif de la présence d'une quantité majeure de phases non magnétiques, telles que le Bi₂O₃, observées par la diffraction des RX.

2.2. Origine de l'augmentation de la magnétisation dans la phase de BFCO

Dans la section précédente, nous avons observé que, de manière inattendue, les couches minces de BFCO exhibent une magnétisation M_S à T_{amb} .^k De nombreuses raisons peuvent expliquer le changement de la magnétisation macroscopique dans les films de BFCO par rapport aux propriétés du matériau massif. L'augmentation de la magnétisation peut être attribuée à la suppression des inhomogénéités des structures spirales des spins antiferromagnétiques des couches minces et à la diminution de l'angle d'inclinaison entre les spins abordé dans la [section 2.3.](#) du [Chapitre I.](#) Ces valeurs plus importantes de la magnétisation ne se produisent que dans des couches minces et pourraient donc n'apparaître que dans des structures cristallines fortement contraintes. Cependant, elles ne permettent d'expliquer que de relativement faibles variations du moment magnétique dans la phase antiferromagnétique.^[115] Ceci ne peut donc pas être le facteur principal responsable de l'augmentation de la magnétisation M_S observée dans notre cas.

L'autre raison qui pourrait expliquer la forte magnétisation des films de BFCO (de 80 nm d'épaisseur- échantillon *B* de la [Fig. 30](#) ou film #3 de la [Fig. 31](#)), est que des super-réseaux ferro-/ferrimagnétiques peuvent apparaître localement lorsqu'un ordre cationique *Fe/Cr* est présent dans le BFCO. En effet, un fort couplage magnétique peut s'établir entre les ions Cr^{3+} et Fe^{3+} à travers l'interaction de superéchange à 180°.^[116]

La magnétisation à saturation M_S mesurée à T_{amb} pour ces films est de l'ordre de 135 ± 5 emu/cc ce qui correspond à un moment magnétique M de $1.75 \mu_B/u.f.$ ¹ ($\sim 0.88 \mu_B$ par site magnétique). La présence d'une magnétisation à T_{amb} dans le système BFCO est confirmée par des résultats magnétiques récemment obtenus sur le matériau massif Bi(Fe_{1-x}Cr_x)O₃.^[117] De plus, ces résultats ont démontré que l'addition du *Cr* dans le BFO augmentait la magnétisation à T_{amb} du composé. Cet effet a été expliqué par la formation

^k La température de transition magnétique (T_N) prédite par le groupe de Spaldin est de l'ordre de 110K.

¹ $M = (M_S \times 10^3 \times \text{Volume de la maille en } m^3) / (\text{magnéon de bohr} = 9.27 \times 10^{-24} m^2 \cdot A)$

locale de structures ferromagnétiques ordonnées dont la quantité augmente avec l'addition du *Cr*. Ces résultats contredisent en partie les premiers calculs théoriques du groupe de Spaldin puisque la température T_N initialement prédite est bien au-dessous de T_{amb} .

La comparaison des moments magnétiques à T_{amb} des couches minces de BFO ($\sim 0.05 \mu_B/u.f$) et ceux des couches minces de BFCO indique une nette amélioration de la magnétisation pour ces dernières. Les liens *MT-O-MT* étant différents dans Le BFO et le BFCO, elles donnent lieu à des interactions magnétiques de superéchange, donc des propriétés magnétiques, totalement distinctes.

En effet, dans le BFO pur, un couplage antiferromagnétique $Fe(d^5-d^5)$ entre les spins produit un ferromagnétisme faible via une légère inclinaison des structures de spins antiferromagnétiques. Pour le BFCO, au lieu de la liaison *Fe-O-Fe*, on doit considérer l'interaction *Fe-O-Cr*. D'après les prédictions théoriques, le moment magnétique attendu pour le BFCO dépend de la nature de l'interaction entre les spins de *Fe* et ceux de *Cr* :

- (a) Pour une interaction ferromagnétique (où les spins du *Fe* et du *Cr* sont parallèles) impliquant la configuration 'haut spin' (*HS*) du fer dans la liaison (*HS*) $Fe^{3+}(d^5)-O-Cr^{3+}(d^3)$, la magnétisation totale correspond à $4\mu_B$ par site ou encore à $8\mu_B$ par unité de formule de BFCO.
- (b) Pour l'interaction antiferromagnétique [les spins sont antiparallèles pour les ions (*HS*) $Fe^{3+}(d^5)-O-Cr^{3+}(d^3)$], une valeur de la magnétisation de $1\mu_B$ par site (ou $2\mu_B$ par paire *Fe-Cr*) est attendue avec une configuration *HS* des ions Fe^{3+} .

Nos films de BFCO sont un exemple du système (*HS*) $Fe^{3+}d^5(Fe^{3+})-d^3(Cr^{3+})$ dans la mesure où (i) les ions *Fe* et *Cr* sont dans un état d'oxydation de 3+ et (ii) l'ordre cationique *Fe/Cr* dans les films existe, comme démontré précédemment par des analyses de diffraction des RX et par cartographie du réseau réciproque (RR).^[118,119] Par conséquent, les propriétés magnétiques sont fortement liées à la présence des liaisons *Fe-O-Cr*, donc d'un ordre cationique, dans les films minces de BFCO. Ce constat est confirmé par des résultats récemment obtenus sur des couches minces épitaxiées de solutions solides de BFO et BCO,^[120] où le désordre cationique complet dans les couches produit une très faible magnétisation à T_{amb} (comparable à celle de BFO).

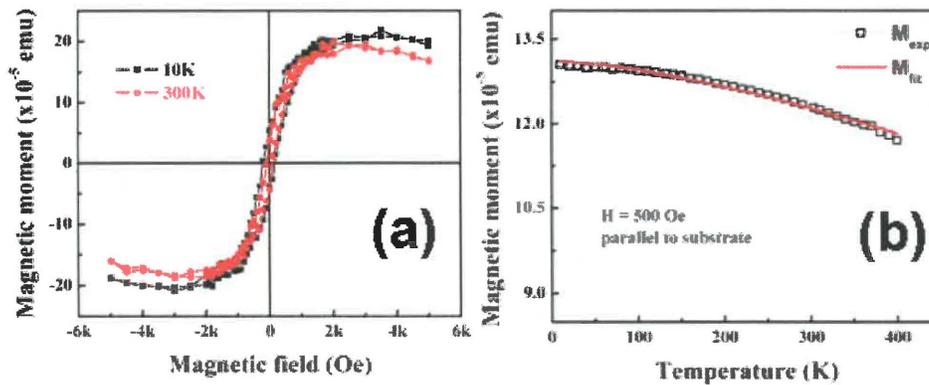


Figure 44 (a) Courbes d'hysteresis magnétiques dans le plan des films minces épitaxiés de BFCO (90 nm) déposées sur STO, mesurées dans un champ magnétique variant de -5kOe à maximum de $+5\text{kOe}$ à 10 et 300 K par magnétomètre SQUID. (b) Magnétisation en fonction de la température obtenue pour une couche de BFCO sous un champ magnétique de 0.5 kOe appliqué parallèlement à la surface.

Pour des mesures plus précises des propriétés magnétiques des couches nous avons utilisé un magnétomètre SQUID. Les propriétés magnétiques des couches minces de BFCO déposées dans des conditions optimales sont illustrées sur la figure 44. Les courbes d'hysteresis magnétiques mesurées à 300 K et à 10 K sous H_{externe} (parallèle à la surface) de l'ordre de 10 kOe (1T) ne démontrent aucune dépendance majeure en température. La magnétisation à saturation mesurée est de $\sim 145 \pm 5$ (emu/cc), ce qui correspond à $0.96\mu_B$ par site (ou $1.91\mu_B$ par paire Fe-Cr) (cf. Fig. 44a). On note ici que, cette valeur de la magnétisation est proche de celle prédite théoriquement pour le BFCO ferrimagnétique (c.-à.-d., $2\mu_B$ avec alignement antiparallèle des spins du Fe et Cr). Nous allons discuter ce point plus en détail dans les prochains paragraphes.

2.3. Magnétisation en fonction de la température : Courbe $M(T)$

Pour plus de détails sur le comportement magnétique dans le BFCO, nous avons mesurée la magnétisation en fonction de la température $M(T)$ et sous un champ magnétique de 500 Oe appliqué parallèlement à la surface (cf. Fig. 44b). Il est à noter ici, qu'aucune température de transition magnétique n'est détectée au-dessous de 400 K (la température maximale autorisée par notre magnétomètre). D'après la figure 44b, il est évident que la température transition magnétique (T_M) des couches excède les 400K. Ceci

est confirmé par des résultats magnétiques des couches minces épitaxiés de BFCO récemment publiés par le groupe de Nuzhnyy.^[121]

À basse température, la variation de la magnétisation spontanée (M_S) avec la température (T) est parfaitement décrite par la loi de Bloch. Cette loi est déduite du modèle de l'onde de spin et a pour équation:^[122]

$$M_S(T) = M_S(0)(1-AT^{3/2}),$$

où $M_S(0)$ est la magnétisation spontanée à $0K$ et A est la constante de Bloch. Cette constante peut s'exprimer en fonction de l'intégrale d'échange J entre les spins voisins (c.-à.-d., Fe^{3+} et Cr^{3+}) comme suit :

$$A = (0,0587/S)(k_B/2JS)^{3/2}$$

où S est le spin total entre le Fe^{3+} et le Cr^{3+} et k_B est la constante de Boltzmann. En supposant qu'un ordre ferrimagnétique est établi entre les ions $(HS)Fe^{3+}$ ($s=5/2$) et Cr^{3+} ($s=3/2$), alors le spin total $S = 1$. L'application d'une régression linéaire sur les valeurs $M(T)$ expérimentales nous donne une valeur A de l'ordre de $1.05 \times 10^{-5} [K^{-3/2}]$. On en déduit une valeur de l'intégrale J de l'ordre de $14 meV$. La valeur positive de cette intégrale d'échange indique un caractère ferromagnétique de l'interaction de superéchange dans les films de BFCO étudiés. De plus, la valeur J ainsi obtenue pour nos couches est plus importante que celle prédite théoriquement pour la forme massive du BFCO.^[123] Étant donné que la valeur de J est proportionnel à celle de T_M , la large valeur de J pourrait ainsi expliquer la valeur élevée de T_M observée dans nos couches. En effet la valeur de T_M estimée pour ces couches de BFCO est de l'ordre de $550 K$.

La présence d'un ordre magnétique à haute température dans nos couches minces de BFCO suggère à priori que la distorsion structurale de la maille de BFCO (engendrée par les fortes contraintes épitaxiales à l'interface couche-substrat) joue un rôle important dans la détermination de la force des interactions de superéchange mise en jeu.

Dans le mécanisme de superéchange à 180° ,^[124] la valeur de T_M est déterminée par la magnitude de l'intégrale de transfert de spin. Sa valeur est directement déterminée par le degré de recouvrement des orbitales (dans la liaison $MT3d-O2p-MT3d$) et elle augmente exponentiellement avec la diminution de la distance des liaisons $MT3d-O2p$. Dans notre cas, la détermination de ces paramètres structuraux est complexe, ce qui est essentiellement dû au manque de données concernant le BFCO massif. Ceci rend donc

l'interprétation de nos résultats difficile et restreint la discussion à des considérations qualitatives. Néanmoins, il est possible d'avoir une estimation générale des longueurs et des angles des liaisons interatomiques au moyen du logiciel SPuDs (cf. Chapitre II). Le tableau 4 liste les valeurs moyennes des angles de la liaison *Fe–O–Cr* et des distances *MT–O* obtenue pour les différentes formes de BFCO :

- Massif 1 : on a utilisé les positions atomiques prédites par les calculs *ab-initio*.^[123]
- Massif 2 : les positions atomiques sont ceux de la structure rhomboédrique la plus stable prédite par le logiciel SPuDs.
- Film : les positions atomiques sont obtenues par des prédictions SPuDs à partir des analyses *DRX* (paramètre et angle de distorsion de la maille) réalisées sur le film de 80 nm.

Forme de BFCO	Massif 1	Massif 2	Film (80 nm)
$\phi = \text{Angle } \langle \text{Fe-O-Cr} \rangle$ (°)	~ 154	~ 153	163
Distance $\langle \text{Fe-O} \rangle$ (Å)	2.01	2.02	1.98
Distance $\langle \text{Cr-O} \rangle$ (Å)	1.97	1.98	1.97

Tableau 4 Angles et distances interatomiques de BFCO estimés à partir des positions atomiques prédites théoriquement par Spaldin^[123] (« Massif 1 ») et celles prédites par le logiciel SPuDs, « Massif 2 » et « Film ».

Ces valeurs obtenues en utilisant le logiciel SPuDs sont approximatives et ne peuvent être considérées qu'à un titre indicatif. Ceci étant dit, on remarque deux choses ici :

- (i) L'angle ϕ est plus grand dans les films minces.
- (ii) La réduction dans les films des distances *Fe–O* est plus prononcée que celle des liaisons *Cr–O*.

Dans les couches minces de BFCO (80 nm), la faible rotation des octaèdres et la distortion de la structure (par rapport à ceux du cas massif) semblent induire une réduction des liaisons *Fe–O* et *Cr–O*. Les distances *Fe–O* dans les films de BFCO sont ainsi réduites de 3% comparées à celles des couches minces de BFO (de même épaisseur). L'augmentation de la covalence de liaison *Fe-O* dans le BFCO, due à une

distance interatomique plus courte (par rapport au BFO) est confirmé par la modification de la forme des raies spectrales *Fe2p* observée par XPS, et plus précisément par la position et l'intensité des satellites (à ~719 eV).

L'augmentation de l'angle ϕ dans les couches induit nécessairement une augmentation de l'interaction de superéchange J . Comme nous l'avons rappelé dans le [Chapitre I](#), cette intégrale J dépend aussi fortement de l'angle ϕ . L'intégrale J est une résultante globale des interactions magnétiques antiferromagnétiques (contribution négative favorisée par une hybridation avec des orbitales π) et ferromagnétiques (contribution positive favorisées par une hybridation avec des orbitales σ). Un basculement du caractère ferromagnétique ($J > 0$) pour des angles proches de 154° à un caractère antiferromagnétique ($J < 0$) est même possible à un angle critique de $\phi \approx 161^\circ$.

L'augmentation de ϕ dans nos couches de BFCO va réduire les recouvrements impliquant les orbitales π et renforce en même temps ceux des orbitales σ . La contribution négative à l'intégrale de superéchange va donc diminuer. Ceci induit une augmentation de J et par conséquent une élévation de la température de transition magnétique T_M .

Malheureusement, on ne peut pas, à notre niveau, quantifier les effets réels de ces changements structuraux sur les propriétés magnétiques et donc aucune conclusion définitive n'est possible dans ce cas.

D'autre part, le même phénomène (c.-à.-d., une augmentation significative de T_M) à été constaté par le groupe de Patrick Fournier (université de Sherbrooke)^[125] sur des couches minces de Bi₂CoMnO₆ (BCMO). Ces films exhibaient une température de Curie excédant les 800K. Celle-ci est bien au-dessus de $T_M = 250K$, la température de Curie de la double pérovskites idéale de La₂CoMnO₆ (LCMO). Pour expliquer ce comportement dans le BCMO, ils ont proposé un mécanisme impliquant *des interactions de superéchange ferromagnétique contrôlées par des effets de polarisation*. Ils affirment tout d'abord que la présence des paires non appariées d'électrons $6s^2$ des ions Bi^{3+} induit la formation d'un champ électrique moléculaire à longue portée, comme c'est le cas dans le BMO et Bi₂NiMnO₆ (BNMO).^[126,127] Ce champ électrique moléculaire, engendré par un large recouvrement anisotropique des paires non appariées d'électrons $6s^2$ des ions Bi^{3+} avec les orbitales hybrides « cation magnétique $3d$ - oxygène $2p$ », faciliterait le

couplage entre ces orbitales. Ceci est supposé augmenter la force de l'interaction de superéchange par une minimisation de l'énergie magnétoélastique et permettre à T_C d'atteindre la température de transition ferroélectrique. Ce mécanisme ne contribue cependant pas à la magnétisation dans le LCMO puisque l'état électronique de La^{3+} a un faible recouvrement avec les orbitales $3d$ environnantes.

Cette contribution particulière des cations Bi^{3+} ainsi qu'une distorsion structurale du réseau cristallin (c.-à.-d., modification des distances et des angles des liaisons interatomiques) peut expliquer l'augmentation significative de T_M dans nos couches de BFCO. On note ici que le « vis-à-vis » de BFCO, la double pérovskite La_2FeCrO_6 (LFCO), possède une température T_M de l'ordre de $375K$.^[12]

2.4. Effet de l'ordre cationique sur la magnétisation

2.4.1. Observations expérimentales

Malgré le fait que la fenêtre des paramètres de dépôt pour la croissance de la phase BFCO soit étroite, des films minces de haute qualité cristalline et avec de bonnes propriétés magnétiques ont pu être réalisés à différentes pressions d'oxygène pourvu que la température de dépôt soit choisie en conséquence.

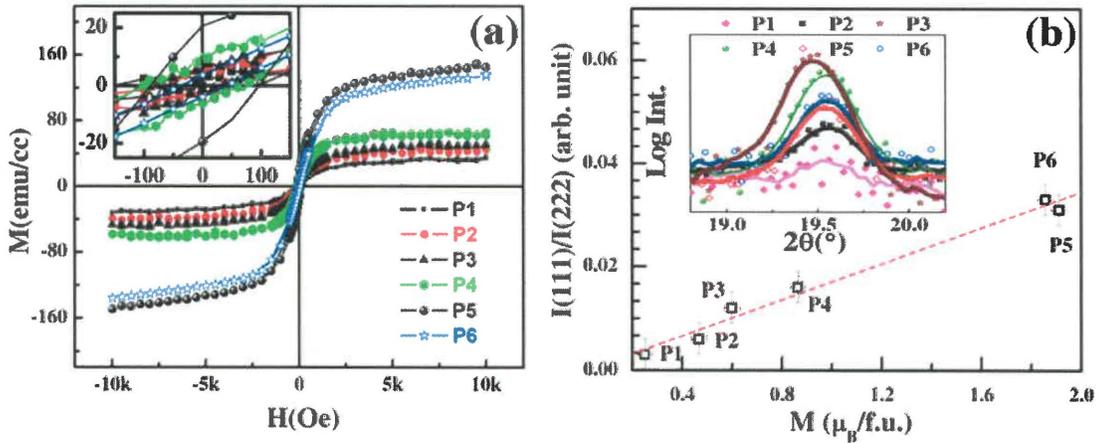


Figure 45 Courbes d'hystérésis magnétiques de couches minces de BFCO déposés dans des conditions différentes mais toujours dans la région optimale du diagramme de phase indiqués par des cercles ouverts appelés P1 à P6. En encart, un agrandissement au alentours de $H = \text{zéro}$. (b) Corrélation entre le degré d'ordre cationique estimé à partir du rapport des intensités $I_{(1/2\ 1/2\ 1/2)P}/I_{(111)P}$ et la magnétisation à saturation mesurée à température ambiante. En encart, les profils extraits des cartographies de réseau réciproque des réflexions de superstructure $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ réalisés pour les différents films.

Comme on va le démontrer ci-dessous, un ordre cationique *Fe/Cr* important dans les couches minces est crucial pour l'obtention d'excellentes propriétés magnétiques. De nombreux échantillons de BFCO monophasé ont été préparés sous des conditions couvrant la région de dépôt optimale permise, comme cela a été illustré sur le diagramme *p-T* de la [figure 33](#).

Les spectres des RX indiquent clairement que tous les films de BFCO sont épitaxiés et qu'aucune phase parasite n'est observée dans ces derniers. Les cartographies *RR* ainsi que la diffraction des *RX* asymétrique, réalisées aux alentours des réflexions cubiques $(111)_c$ du STO, révèlent la présence pour toutes les couches *P1* à *P6* des réflexions de super-réseaux $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})_p$ et $(\frac{3}{2}\frac{3}{2}\frac{3}{2})_p$ (indexés dans le système pseudo-cubique). Ceci indique clairement l'existence d'un ordre cationique *Fe/Cr* dans ces couches de BFCO. On a remarqué ici que les films présentant des réflexions de superstructure $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})_p$ les plus intenses coïncident avec la présence d'un fort ordre magnétique et vice versa (cf. Encart de la [Fig. 45b](#)). À première vue, ceci suggère donc une corrélation entre l'intensité des superstructure et la magnétisation dans le film. Pour vérifier cela, nous avons représenté, sur la [figure 45](#), M_S en fonction de l'ordre *Fe/Cr* estimé à partir du rapport des intensités $I_{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})_p}/I_{(111)_p}$ entre les réflexions du super-réseau et du sous-réseau de la maille double pérovskite de BFCO. La dépendance linéaire de M_S en fonction de $I_{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})_p}/I_{(111)_p}$ indique clairement que l'augmentation M_S est fortement corrélée à celle de l'ordre cationique *Fe/Cr*. Par conséquent, la présence d'un désordre dans les films diminue effectivement le nombre de liaisons *Fe-O-Cr* responsables de la magnétisation dans les couches de BFCO.

2.4.2. Relation entre le désordre et les propriétés magnétiques des pérovskites dans un cas général

Le désordre cationique dans la double pérovskite ordonnée peut être local, c.-à.-d., des antisites (*AS*) aléatoirement distribués, ou peut être confiné dans certains plans cristallins, c.-à.-d., des parois d'antiphase (*APBs*).^[128] Ces parois se produisent généralement à l'interface de deux cristallites cohérentes ayant eu différent site de germination pour l'ordre de type *NaCl* (cf. [section 1.2.2.](#) du [Chapitre](#)). Ces parois de

domaines en antiphase peuvent se produire sur les plans (100), (110) et (111).^[129] Cependant, il a été observé que le nombre d'imperfections est plus significatif dans les APBs de type (111) favorisant la formation d'amas d'antisites (formation de régions aux APBs ayant localement une structure AMO₃ ou AM'O₃). Bien que ces APBs dans les plans (111) soient énergétiquement défavorables, leur germination est possible grâce notamment aux inhomogénéités qui apparaissent durant la croissance cristalline.

Les défauts d'empilement sont souvent observés dans les oxydes et notamment dans les doubles pérovskites.^[130,131] La présence de ces défauts peut perturber sérieusement les interactions magnétiques dans certains oxydes ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Ici on peut citer le cas des doubles pérovskites magnétiques de type A₂FeMoO₆ (A = Ca, Sr ou Ba) où la réduction de leurs magnétisations à saturation a justement été attribuée à la présences d'antisites^[132,133] ou à celle des parois d'antiphase.^[131]

Les antisites : Ces imperfections sont isolées et localisée, c.-à-d., sous forme d'atomes isolés mal placés dans la structure. Le défaut localisé le plus courant dans une structure double pérovskite avec un ordre cationique est un antisite (AS), c'est à dire un atome de Fe du BFCO placé sur le site du Cr (l'atome de Cr déplacé se retrouvant sur le site laissé vacant par le Fe mal placé.

Parois d'antiphases (APBs): Ces défauts sont causés par une distribution spatiale de domaines avec un ordre cationique Fe/Cr désalignés les uns par rapport aux autres. Comme dans une double pérovskite, le décalage est d'une maille dans la pérovskite simple, donc d'une demi-maille de la double pérovskite, on parle de déphasage d'une demi maille élémentaire ou d'antiphase.

L'existence de ces défauts dans les doubles pérovskites de type A₂FeMoO₆ a été mise en évidence par des techniques expérimentales telle que la spectroscopie Mössbauer^[128,134] et la microscopie électronique en transmission.^[135,136] Des modèles théoriques ont également confirmé cette corrélation entre la magnétisation et le désordre cationique présent dans ce type de matériaux.

La présence d'antiphase dans ces structures, comparée à celle des antisites, affecte d'une manière plus dramatique la magnétisation de ces matériaux. L'existence de ces interfaces peut produire, en l'absence de H_{externe} , un couplage antiparallèle entre les domaines magnétiques (domaines avec ordre cationique parfait - OD) adjacents (cf. Fig. 46).^[137,138,139] Ce couplage antiparallèle est dû à antiferromagnétisme fort des liaisons Fe-O-Fe présentes au niveau les APBs. Le volume des ces domaines (OD) étant généralement différent, une magnétisation résiduelle en résulte lorsque H_{externe} tend vers zéro.^[131,140] Cette magnétisation résiduelle est assez faible, ce qui explique la faible rémanence des films de A_2FeMoO_6 avec APBs. Il est à noter que cette argumentation ne prend pas en considération la faible contribution produite par des APBs de type Mo-O-Mo , beaucoup plus faible (voire nulle) que celle des APBs de type Fe-O-Fe .

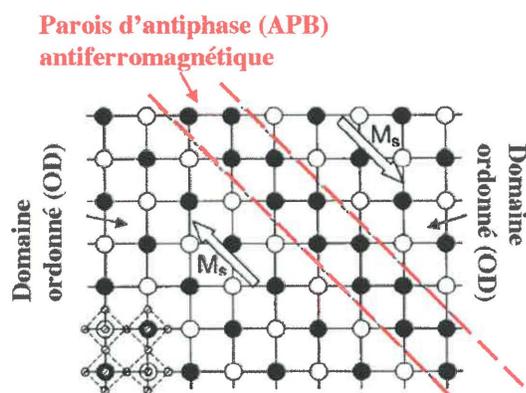


Figure 46 Représentation schématique d'un joint d'antiphase dans le plan (001) d'une double pérovskite de type A_2FeMoO_6 . OD indique les domaines magnétiques A_2FeMoO_6 ordonné et APB (AFM) indique un couplage antiferromagnétique au niveau du joint d'antiphase. M_S représente la magnétisation dans un champ magnétique nul. Adaptée de référence [131].

Étant donné la « similitude » de la structure de ces doubles pérovskites avec le cas de BFCO, nous avons donc exploité certains de ces modèles pour tenter d'expliquer le comportement magnétique de nos couches minces.

2.4.3. Relation entre le désordre et les propriétés magnétiques de BFCO

Comme dans les modèles, on considère que dans le cas où l'ordre cationique entre *Fe* et *Cr* est imparfait, p soit la probabilité qu'un cation se trouve sur un site inadéquat. Il y a donc une concentration p d'antisites, c'est-à-dire une concentration p de cations *Fe* sur des sites normalement occupés par des cations *Cr* (qui eux-mêmes vont se retrouver sur un site normalement occupé par un cation *Fe*). Dans la situation où on est en présence d'antisites localisés et isolés, et si nous considérons les cations Fe^{3+} (le même raisonnement peut être fait pour les cations Cr^{3+}) approximativement $6p$ cations *Fe* vont voir un environnement avec 5 cations de chrome et 1 cation de fer ($5Cr + 1Fe$) comme voisins les plus proches, au lieu d'avoir six cations de chrome ($6Cr$) pour voisins, comme c'est le cas dans une structure *NaCl* parfaite. Par contre, les p cations Fe^{3+} mal placés dans le site M' de la double pérovskite (à la place d'être en site M) voient eux un environnement $6 Fe$ et $0 Cr$ comme plus proches voisins (au lieu de $6Cr$) (cf. Fig. 47a). Si ces derniers sont couplés parallèlement/antiparallèlement aux *Fe* en sites M , alors la magnétisation par unité de formule (*u.f.*) s'exprimera comme suit :

$$Ms = M_B - M_{B'} = [(1-p)m_{Fe} \pm pm_{Cr}] - [(1-p)m_{Cr} + pm_{Fe}]$$

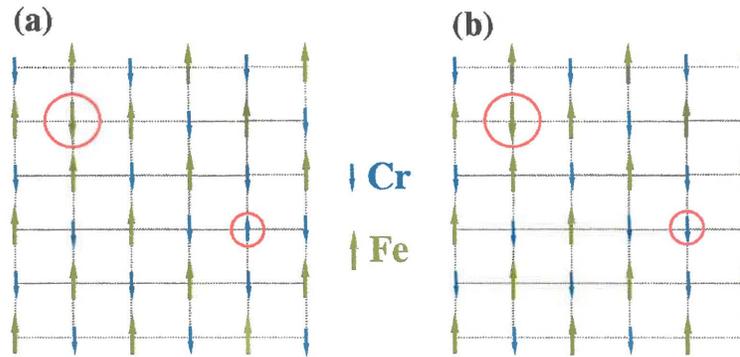


Figure 47 Représentations schématiques des antisites *Cr* couplés (a) parallèlement ou (b) antiparallèlement avec les ions *Fe* en site normal. Adaptée de la référence [128].

Le signe \pm prend en compte le cas où les moments magnétiques des ions *Cr* mal placés sont couplés parallèlement (+) (cf. Fig. 47a) ou antiparallèlement (-) (cf. Fig. 47b) avec les moments des ions *Fe* en site normal (site M).^[128] Le petit m_{Cr} peut en effet non seulement avoir la même direction que le *Fe* qu'il remplace, mais peut aussi être

influencé par le m_{Fe} plus fort des second voisins et prendre la direction opposée pour être couplé antiparallèlement avec ceux-ci. Les ions Fe mal placés (Fe en site M') eux sont toujours couplés antiparallèlement avec leur voisins directs (Fe en site M).

M_M et $M_{M'}$ sont les magnétisations correspondantes aux sous-réseaux M et M' de BFCO respectivement. Les moments magnétiques des ions fer et chrome sont $m_{Fe} = 5 \mu_B$ et $m_{Cr} = 3 \mu_B$, respectivement. En considérant ce modèle simplifié (où seule la contribution des spins est prise en compte), nous obtenons:

$M_S = (2-4p)\mu_B$ pour un couplage parallèle des Cr mal placés (donc en site M) avec les Fe en site M, que nous noterons (AS-FiM1) ou $M_S = (2-10p)\mu_B$ pour un couplage antiparallèle du cation Cr mal placé avec les Fe en site M, que nous noterons (AS-FiM2).

Contrairement au défaut d'ordre localisé et isolé (c.-à.-d., un antisite), qui modifie l'environnement de ces six voisins directs, un fer dans un APB (110) ne modifie que l'environnement de deux ions Fe (la même raisonnement est valable pour le Cr). Cette différence nous permet une évaluation qualitative des proportions relatives des deux types de défauts dans les films (c.-à.-d., AS et APBs). Les parois d'antiphases (APBs) peuvent affecter considérablement la magnétisation des films de BFCO, puisque ces derniers sont des plans de liaisons de superéchange MT-O-MT (avec MT = Fe ou Cr) au lieu des liaisons Fe-O-Cr présentes dans une structure complètement ordonnée. L'application d'un champ magnétique de même ordre de grandeur que celui de superéchange est requis afin d'outrepasser le couplage antiferromagnétique engendré au niveau des ces APBs. Les spins couplés antiferromagnétiquement aux parois APBs vont alors s'aligner perpendiculairement à $H_{externe}$ (le champ magnétique appliqué) et ne contribuent en aucune manière à la magnétisation des films. Le fort caractère antiferromagnétique des liaisons Fe-O-Fe produit une réduction plus importante que celle impliquant des liaisons Cr-O-Cr (qui sont antiferromagnétique faible voire paramagnétique à température ambiante).

Dans la situation où les seules imperfections dans nos films de BFCO seraient des APBs (antisites absents ou non considérés), alors le nombre de ces défauts devrait être $3p$ et la magnétisation M_S serait approximativement $(2-30p)\mu_B$.^[128]

Dans le BFCO, ces défauts structuraux planaires interrompent localement l'interaction d'échange indirecte $Fe-O-Cr$, responsable du couplage magnétique entre les ions Fe et Cr . Ces APBs, même une faible densité d'entre eux, réduit significativement la magnétisation M_S de BFCO. En effet, des plans de liaisons $Fe-O-Fe$ et $Cr-O-Cr$, étant fortement et faiblement antiferromagnétiques, vont contribuer négativement à la magnétisation globale de la phase. De plus, le fort caractère antiferromagnétique des liaisons $Fe-O-Fe$ au travers d'une APB orientera les moments magnétiques des domaines ordonnés (OD) adjacents antiparallèlement (cf. Figure 46), qui vont donc pour une bonne partie (dépendant de la taille relative de ces domaines adjacents) s'annuler.^[131,140]

2.4.4. Relation entre le désordre et les propriétés magnétiques de nos couches minces BFCO

Dans notre cas nous avons pu estimer la valeur p (défaut de placement ; « *Mis-site* » en anglais) à partir du degré d'ordre S (cf. Chapitre III, section 1.5.2.) des différents films de BFCO comme suite : $S = 1-2p$.

À partir des analyses des spectres des RX obtenus pour les films, une estimation de ce paramètre d'ordre S est possible en comparant la valeur expérimentale des intensités relatives des réflexions de superstructures $[I_{(1/2,1/2,p)}/I_{(111)p}]^{exp}$ à la valeur théorique $[I_{(1/2,1/2,p)}/I_{(111)p}]^{théo m}$

La figure 48 présente la magnétisation à saturation (M_S) des films en fonction de p . La régression linéaire obtenue pour nos résultats expérimentaux a pour équation $M_S = 2.02-4.08x$ (avec un coefficient de corrélation $R = 0.99$), ce qui est proche de l'équation du modèle *AS-FiMI* discuté précédemment.

Ceci révèle que la diminution de la magnétisation observée ici est due majoritairement à l'augmentation des antisites (AS) dans les films.

^m Cette valeur n'étant pas disponible en littérature, nous nous sommes appuyés sur nos observations et sur des simulations au moyen du logiciel *SPuDS* pour l'évaluer. Cette valeur est de l'ordre de ~ 0.035 .

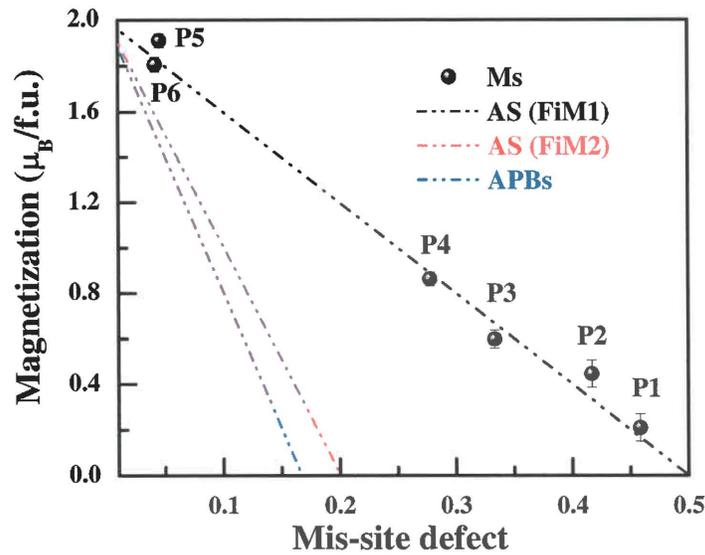


Figure 48 Magnétisation M_S en fonction de la densité d'imperfections p présentes dans les différents films de BFCO. Les courbes AS(FiM1), AS(FiM2) et APBs sont tracées à partir des modèles développés dans le texte.

Si maintenant on s'intéresse aux cas $P5$ et $P6$ sur la courbe $M_S(p)$ de la figure 48, on remarque que ces deux films possèdent deux différentes valeurs M_S malgré un désordre cationique très proche (~ 0.05). Pour rappel, le degré d'ordre (ou de désordre) est estimé à partir des intensités relatives des réflexions de superstructure $[(\frac{h}{2}\frac{k}{2}\frac{l}{2})_p]$ indexés dans le système pseudo-cubique, avec $h = k = l$ avec h, k, l impairs] observées dans les spectres des RX des films. La largeur à mi-hauteur relative de ces pics donne une indication sur la taille des domaines ordonnés, donc sur la distance sur laquelle l'ordre s'étend- en moyenne- l'ordre cationique dans les films. L'analyse des pics de superstructure [c.-à.-d., $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})_p$] pour les films $P5$ et $P6$ révèle une augmentation de la largeur à mi-hauteur de ces derniers. Ceci suggère donc une réduction de la taille des domaines ordonnés dans les films $P6$. Cette réduction est probablement due à l'augmentation de la densité des défauts cristallins (tels que des APBs) ou à l'accumulation des antisites en amas qui pourrait être favorisée par une T_S très élevée lors de la croissance des films $P6$.

De plus, la diminution de la magnétisation rémanente (magnétisation en l'absence de $H_{externe}$ appliqué) observée pour les films $P6$ par rapport à celle des films $P5$ (cf. encart Fig. 45), est un fait qui confirme la présence d'APBs dans les films.

3. Propriétés ferroélectriques et diélectriques des films de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$

Afin de réaliser des mesures macroscopiques de la ferroélectricité dans le BFCO, nous avons déposés des films de BFCO épitaxiés d'une épaisseur de 200 nm dans les conditions optimales de croissance.

Cette étude a nécessité la réalisation de condensateurs avec la déposition d'hétérostructures $\text{Pt}(20\text{nm})/\text{SrRuO}_3^{\text{amorphe}}(20\text{nm})/\text{BFCO}(200\text{nm})/\text{SrRuO}_3(20 \text{ nm})$. Les mesures ont été effectuées à une fréquence de 1kHz .

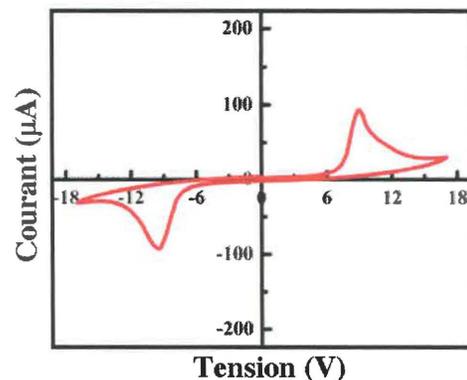
3.1. Caractérisation macroscopique des propriétés ferroélectriques – TFA

3.1.1. Cycles de polarisation à température ambiante

Lorsque l'on mesure le courant en fonction d'une tension cyclique appliquée, on constate, en plus de la présence du courant de commutation de la polarisation ferroélectrique, la présence d'un courant de fuite non négligeable. En effet, comme on peut le voir sur la [figure 49](#), le signal brut est composé d'une ligne de base non-nulle - représentant la mesure des courants de fuite - à laquelle se superpose les deux pics de courant - l'un positif, l'autre négatif - qui sont dus au mouvement des charges à travers le circuit lorsque la polarisation de l'échantillon se retourne.

Nous avons trouvé une résistivité ρ élevée pour le film (c.-à.-d., $\sim 7.10^{10} \Omega \text{ cm}$ à 300K et 15V de tension maximale), ce qui nous permet d'observer un cycle de polarisation saturé à T_{amb} .

Figure 49 *Mesure du courant de commutation de la polarisation ferroélectrique en fonction de la tension appliquée à température ambiante sur une couche mince épitaxiée de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6(001)$ de 200 nm d'épaisseur.*



D'après la [figure 49](#), la variation du courant de fuite en fonction de la tension appliquée ne suit pas la loi d'Ohm. La résistance de l'échantillon n'est donc pas constante mais suit une loi en V^3 avec la tension appliquée. Il est à noter que c'est ce courant de fuite non-ohmique important n'est pas le courant de commutation qui produit la courbure observée sur la partie de la courbe d'hystérèse ferroélectrique $P(V)$ à saturation (cf. [Fig. 50](#), cycle en bleu). Pour extraire la valeur des courants de charges du signal réel, nous avons choisi de soustraire la contribution de ces courants de fuites. En réintégrant le signal par rapport au temps, il est possible de reconstituer le cycle d'hystérésis électrique comme on peut le voir sur la [figure 50](#) (cycle en noir).

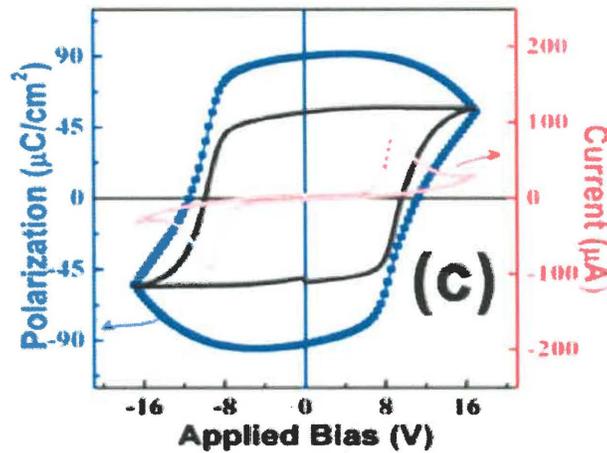


Figure 50 Cycles d'hystérésis de polarisation électrique à température ambiante en fonction de la tension électrique appliquée $P(V)$ sur une couche de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ de 200 nm d'épaisseur : courbe brute (bleu), courbe sans la contribution des courants de fuite (noir) et mesure du courant en fonction de la tension appliquée (courbe rouge et échelle de droite).

Les vraies valeurs – ou de moins de bonnes approximations – du champ coercitif ainsi que de la polarisation électrique dans la direction du champ électrique appliqué peuvent être lues sur le cycle en noir de la [figure 50](#). Dans les couches de BFCO mesurées, nous trouvons à température ambiante une polarisation spontanée $P_{[001]}$ de $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif de $570 \text{ kV}/\text{cm}$.

On en déduit la valeur de la polarisation spontanée le long de l'axe $[111]_c$ en considérant que:

$$P_s = P_{[111]_c} = P_{[001]_c} / \cos(54^\circ)$$

La polarisation spontanée P_S le long de la direction $[111]_c$ atteint donc $95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à T_{amb} . Ce résultat démontre clairement que la polarisation intrinsèque de BFCO est un peu plus élevée que les $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ calculés théoriquement^[86] et qu'elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue sur les couches minces de BiFeO₃.

3.1.2. Évolution de la polarisation après plusieurs cycles

Il est bien connu que le cyclage en fonction des champs électriques dans des matériaux piézoélectriques induisent des tensions mécaniques et conduisent à leur dégradation.^[141,142,143] De manière analogue une dégradation de la polarisation dans un matériau ferroélectrique est observée sur les cycles d'hystérésis électriques. On parle de "fatigue" des matériaux ferroélectriques, qui est due aussi bien aux dégradations purement mécaniques engendrées par la répétition de déformations piézoélectriques, qu'à d'autres phénomènes propres aux ferroélectriques comme la diffusion des défauts (par exemple, des lacunes d'oxygène dans le pérovskites) et leur accumulation à proximité des électrodes, y créant une zone inactive.

Dans ce paragraphe, nous avons vérifié si une telle fatigue est observée dans nos couches. Pour cela – comme il est d'usage pour les matériaux ferroélectriques et les couches minces ferroélectriques en particulier - nous avons suivi l'évolution de la polarisation électrique à saturation en fonction de nombre des cycles appliqués. Toutes les mesures à T_{amb} sont réalisées sur des couches minces épitaxiées de BFCO de 200 nm d'épaisseur. Dans les couches minces de BFCO, nous avons observé une réduction de 6% de la polarisation à saturation après 10^6 cycles (cf. Fig. 51).

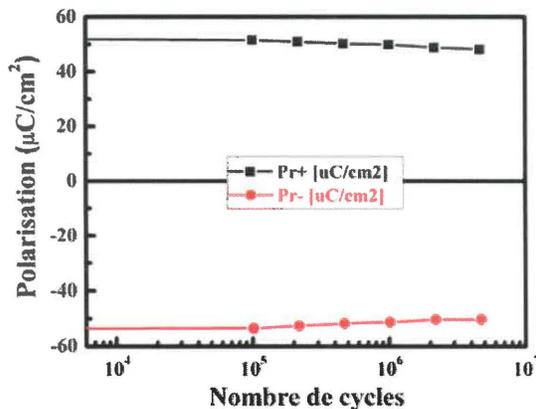


Figure 51 Evolution de la polarisation spontanée lors du cyclage électrique d'une couche mince de BFCO de 200 nm d'épaisseur à température ambiante.

Dans le cas du BFCO, une explication similaire au cas du BFO est probable : Cette fatigue électrique peut être comprise en considérant la formation de plusieurs domaines ferroélastiques lors du retournement de la polarisation des domaines avec des parois à 71° et 109° . Compte-tenu de la direction selon laquelle le champ électrique est appliqué [c.-à.-d., perpendiculairement à la face $(001)_c$], lorsque celui est systématiquement alterné un grand nombre de fois, les huit orientations de la polarisation (le long des diagonales $[111]_c$) deviennent de plus en plus équivalentes. Par conséquent, plus la polarité du champ électrique est inversée, plus le cristal adopte une configuration polydomaine avec une distribution uniforme des huit types de domaines ferroélastiques possibles, dont certaines parois sont mécaniquement incompatibles, perdant également ainsi tout type de polarisation préférentielle que la couche aurait - de manière assez vraisemblable - acquise durant sa croissance.

3.1.3. Évolution des propriétés ferroélectrique et diélectrique en fonction de la température

Dans cette partie, nous avons étudié les comportements ferroélectrique et diélectrique des couches de BFCO de 200 nm d'épaisseur en fonction de la température de mesure T . Nous avons observé une modification des cycles d'hystérésis $P(V)$ qui s'aplatissent et s'élargissent avec la diminution de T (cf. Fig. 52a). Cela traduit la réduction des courants de fuite au fur et à mesure que l'on diminue la température (cf. Fig. 52b). Les paramètres affectés sont le champ coercitif, le champ de saturation ainsi que la polarisation spontanée.

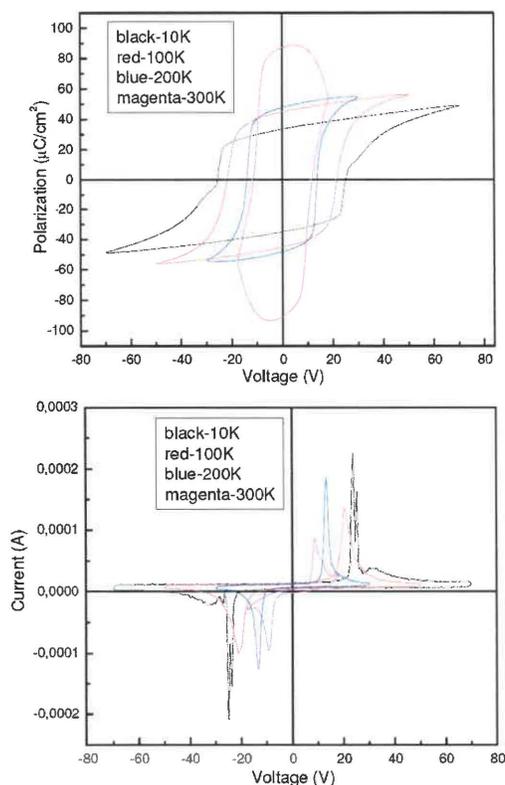


Figure 52 Modification graduelle (a) des cycles d'hystérésis $P(V)$ et (b) des cycles d'hystérésis $I(V)$ au cours du cyclage électrique. Les mesures sont faites sur un film épitaxié de BFCO de 200nm d'épaisseur.

3.1.4. Constante diélectrique

Pour caractériser les propriétés diélectriques des couches minces épitaxiées de BFCO, nous avons mesuré la constante diélectrique d'un condensateur fabriqué avec ces couches. À T_{amb} (300K) les couches minces de BFCO d'épaisseur de 200 nm possèdent une constante diélectrique de l'ordre de 80 à 1 kHz. Ces valeurs révèlent que le BFCO est un très bon diélectrique à T_{amb} .

Nous avons ensuite étudié l'évolution de la constante diélectrique des couches en fonction de T , entre 40 et 390 K (cf. Fig. 53). Les résultats montrent une augmentation graduelle de cette dernière avec la température et aucune anomalie n'est observée sur les courbes respectives. Cela indique clairement que la température de Curie ferroélectrique pour ces couches excède les 400K. De plus, la similitude des mesures faites lors d'un chauffage ou d'un refroidissement met en exergue la stabilité de la phase de BFCO dans nos films.

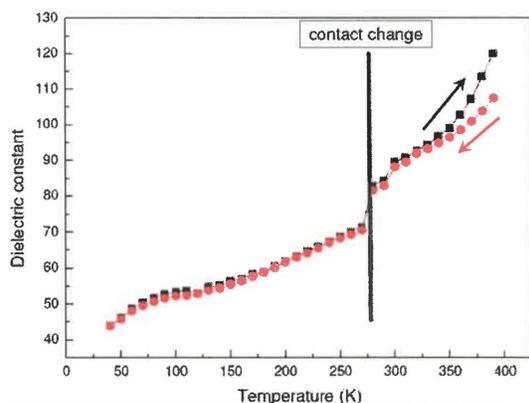


Figure 53 Évolution de la constante diélectrique des couches minces de BFCO de 200nm en fonction de T et de V . Les flèches indiquent le sens de la variation de la température (rouge : refroidissement & noir : chauffage). La discontinuité est due au changement de contact et n'a pas de base physique.

3.2. Caractérisation locale des propriétés ferroélectriques – PFM

La ferroélectricité de BFCO a aussi été caractérisée à l'échelle nanoscopique. Les propriétés ferroélectriques (en fait les propriétés piézoélectriques et la commutation de la polarisation) peuvent être mise en évidence à température ambiante grâce à la Microscopie à Force atomique à réponse Piézoélectrique (PFM). Le principe de fonctionnement de cette technique est détaillé dans la section 2.4.1.1. du Chapitre II. 2.4.1.1. .

Nous avons appliqué un champ électrique suivant la direction $[001]_c$ formant un angle de 54° avec la direction $[111]_c$ de la polarisation spontanée (cf. Fig. 54). La composante de la polarisation perpendiculaire au plan (010) est appelée composante hors du plan et notée P_{HP} . La composante de la polarisation dans le plan (010) est notée P_{DP} .

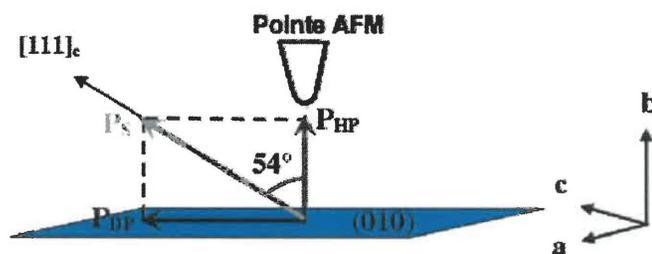


Figure 54 Orientation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué via la pointe PFM.

Des mesures piézoélectriques locales ont été réalisées en utilisant la microscopie à force piézoélectrique (PFM). Contrairement aux mesures macroscopiques (TFA), la PFM

n'est pas sensible aux problèmes liés aux courants de fuite. La pointe conductrice est directement placée sur la surface des échantillons. Les résultats obtenus sur des films de BFCO de 80 nm sont illustrés sur la figure 55. Le contraste observé sur la figure 55a-2 et 55a-3 est une preuve de l'existence de domaines ferroélectriques dans les couches de BFCO et que du fait que leur polarisation est réversible sous une sollicitation externe (une tension appliquée dans ce cas). Cette ferroélectricité est confirmée par la présence d'hystérésis piézoélectrique (cycle rémanent dans ce cas) obtenue avec une pointe AFM située à une position fixe (alors qu'elle est balayé sur la surface pour obtenir les images de la Fig. 55a) au-dessus de la surface sondée de l'échantillon (voir figure 55b). Le signal PFM mesuré pour des couches de BFCO est fort et il est comparable à celui obtenu pour des films minces de BFO. [144] De plus, des mesures piézoélectriques réalisées sur des temps de plusieurs semaines révèlent la stabilité des propriétés ferroélectriques dans ces couches.

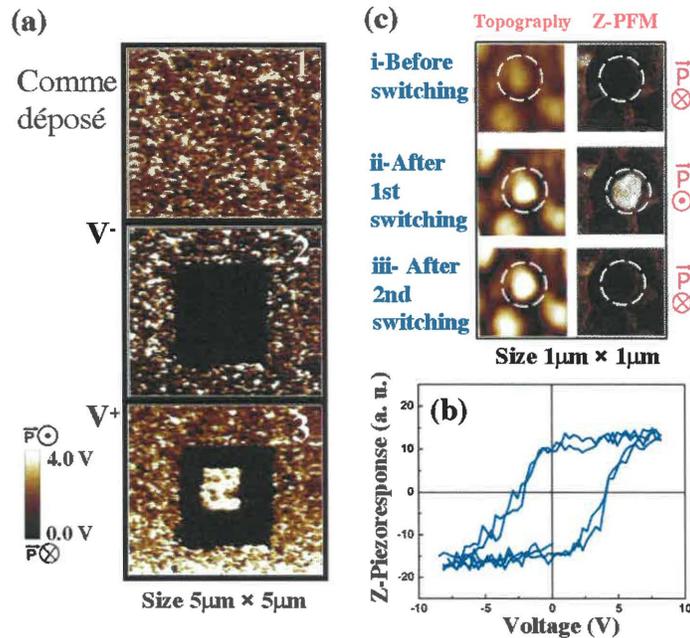


Figure 55 (a) Commutation à l'échelle microscopique de la polarisation rémanente : l'image en mode topographie de surface, 2 image en mode piézoréponse après l'application d'une tension négative sur une région carrée et 3 piézoréponse après l'application d'une tension positive sur une région carrée plus petite que la précédente. Toutes les images ont une taille de 5µm × 5µm. (b) Commutation de la polarisation rémanente à l'échelle nanométrique (un seul grain cristallin). Le contraste blanc/noir représente une polarisation orientée vers le haut/bas. (c) cycles d'hystérésis mesurés pour la même cristallite de BFCO.

La ferroélectricité de nos films à l'échelle d'une seule cristallite est ainsi démontrée par des mesures électromécaniques locales en utilisant la *PFM*, comme présenté sur la figure 55c. Le grain encerclé dans la figure 55c-i montre une polarisation initiale orientée vers le bas (de la pointe vers l'électrode inférieure de SRO, contraste noir sur la figure 8c-i). Après la commutation de la polarisation à plusieurs reprises (en mesurant des cycles d'hystérésis), l'image du grain est enregistrée une nouvelle fois illustrant un contraste opposé (cf. Fig. 55c-ii), ce qui prouve que la polarisation a bel et bien commuté. Les cycles d'hystérésis mesurés pour ce grain (cf. Fig. 55b) révèlent que la polarisation du grain de BFCO est réversible et reste stable à des dimensions nanométriques (cf. Fig. 55c-iii).

3.3. Caractérisation Infrarouge (*IR*)

La caractérisation Infrarouge des couches de BFCO a été réalisée en collaboration avec le groupe du Prof. Kamba de l'institut de physique ASCR de Prague (République tchèque). Des spectres de réflectivité IR et FIR ont été obtenus au moyen d'un spectromètre *FTIR* dans une gamme de température 10-900K et avec une résolution instrumentale de l'ordre de 2cm^{-1} .^[121] Les échantillons analysés sont des couches épitaxiés de BFCO de 100-300 nm déposés sur un substrat opaque de LaAlO_3 ⁿ. Des changements importants au niveau des spectres *IR* de ces films ont été observés en fonction de la température. En effet, la plupart des vibrations des phonons deviennent progressivement « molles » (c.-à.-d., diminution de leurs intensités et le déplacement de leurs positions vers les faibles fréquences), avec l'augmentation de la température (20 à 900K). Cela engendre une augmentation graduelle de la permittivité statique avec la température. Notons ici que ce comportement est similaire à celui observé par des mesures diélectriques réalisées, au moyen du *TFA*, sur des couches de BFCO déposées sur le STO (cf. section 1.7.1.4.).

ⁿ Le substrat LaAlO_3 (LAO) possède une maille pérovskite et un paramètre pseudo-cubique $a_p = 3.87\text{\AA}$. Le faible désaccord de maille entre ce substrat et le BFCO (~1.6%) nous a permis de croître épitaxialement des couches minces de BFCO. L'avantage d'utiliser le LAO plutôt que le STO réside dans la plus faible dépendance en température de ces spectres de réflectivité *IR*, ce qui permet une interprétation plus aisée des résultats.

On s'appuyant sur ces résultats les auteurs ont conclu que la température de Curie ferroélectrique T_C de BFCO excède, comme le BFO, les 900K . De plus, des anomalies intéressantes sont observées au niveau des phonons à une température proche de 600K , probablement couplées avec la transition de phase magnétique de BFCO. Pour information, ce genre d'anomalie est également présent dans le BFO aux alentours de 640K . ^[145,146] Des études supplémentaires telles que la génération d'harmonique sont nécessaires pour déterminer avec une plus grande précision la température T_C et afin d'identifier les (ou la) phase(s) présentes à hautes températures dans le BFCO.

Chapitre IV. Étude des couches minces épitaxiées de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ en fonction de leur épaisseur

Dans l'étude précédente, nous avons constaté que la réponse magnétique des couches minces de BFCO obtenues dans les mêmes conditions de dépôt mais avec des épaisseurs différentes différait d'une épaisseur à l'autre. Pour déterminer comment les propriétés magnétiques dépendent de l'épaisseur de la couche et éventuellement pour en comprendre l'origine, nous avons réalisé une étude détaillée des propriétés magnétiques en fonction de l'épaisseur (E_p) des couches minces de BFCO épitaxiées, toutes déposées dans les conditions de dépôt optimales décrite plus haut (c.-à.-d. à $T_S = 680^\circ\text{C}$ et $pO_2 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$). L'évolution des propriétés ferroélectriques à l'échelle sub-microscopique en fonction de l'épaisseur des couches a été également étudiée via la technique de la microscopie de réponse piézoélectrique (PFM).

1. Orientation cristalline et composition chimique des couches de BFCO

1.1. Texture des couches minces de BFCO

Pour étudier l'effet de l'épaisseur sur les propriétés fonctionnelles des films minces de BFCO, nous avons réalisé, sous des conditions optimales (c.-à.-d. à $T_S = 680^\circ\text{C}$ et $pO_2 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$), plusieurs dépôts sur des substrats conducteurs de STO dopés Niobium (Nb-0.5 at.%) et orientés (100). L'épaisseur des couches E_p varie entre 30 nm et 370 nm. Les spectres de diffraction des RX obtenus pour certains films sont illustrés sur la [figure 56a](#). Tous les films présentent une structure cristalline dont le paramètre c_p de la maille pseudo-cubique est préférentiellement orienté (001) suivant la normale à la surface du substrat.

Les balayages en ϕ de la réflexion cubique $(103)_c$ révèlent une relation d'épitaxie de type *cube-sur-cube* entre les films et le substrat (figure non montrée ici). Pour $E_p \leq 250 \text{ nm}$, les films ne présentent aucune phase secondaire. Par contre, pour $E_p \geq 300 \text{ nm}$, des pics additionnels sont visibles sur les spectres des XR, à des angles 2θ entre 29 et 33° . Ces réflexions sont attribuées aux phases d'oxyde de bismuth (BO) (cf. [Chapitre II](#)).

D'après l'image de microscopie électronique à balayage (*MEB*) en électrons secondaires (*SE*) obtenue pour la surface de l'échantillon ayant une épaisseur de 370 nm (cf. Fig. 56d), la détection des réflexions de la phase de BO s'accompagne par la germination d'excroissances^o en surface. Une image *MEB* de la même surface en mode d'électrons rétrodiffusés (*BE*) indique un fort contraste clair au niveau de ces nanostructures (cf. Fig. 56f). Étant donné que cette technique (*MEB en mode SE*) est sensible au nombre atomique *Z* des éléments analysés, ce fort contraste clair suggère une prédominance d'un élément lourd dans la composition chimique des îlots, et en l'occurrence ici, celle de Bismuth. À l'opposé, la surface des films de 100nm présente une surface lisse caractérisé par un contraste homogène (cf. Fig. 56e).

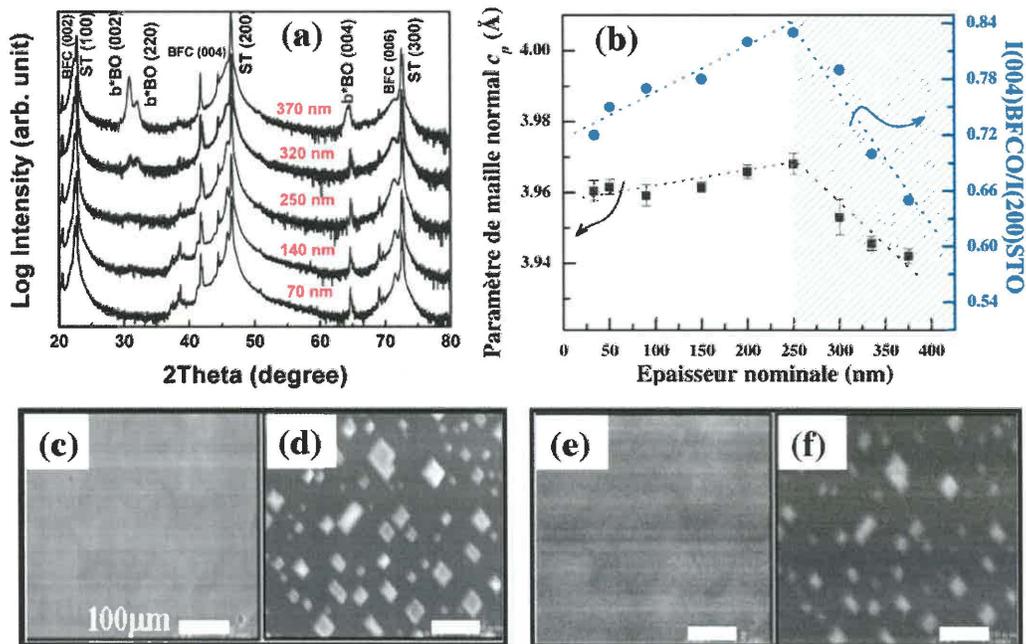


Figure 56 (a) Spectres de diffraction de RX obtenus pour les films de BFCO ayant différentes épaisseurs. (b) Paramètre de maille hors du plan (à gauche) et Intensité des pics 004 normalisée par rapport à celle des réflexions (200) de STO en fonction de l'épaisseur des couches. La zone hachurée délimite le domaine d'épaisseurs pour lesquelles les couches présentent des excroissances de BO. (c-d) Images MEB en mode électrons secondaires obtenues pour les films de 90 nm et 370 nm d'épaisseur, respectivement et (e-f) les images MEB en mode électrons rétrodiffusés (*BE*) correspondantes.

^o La forme carrée des ces excroissances est due la croissance épitaxiale de la phase BO sur la surface de l'échantillons. Ceci est confirmé par l'apparition d'une seule famille de réflexions (00*l*) de cette phase sur le spectre DRX.

L'évolution du paramètre c_p de maille pseudo-cubique de BFCO est illustrée sur la [figure 56b](#). Le paramètre c_p des couches augmente légèrement pour $30 \text{ nm} \leq E_p \leq 250 \text{ nm}$, puis il semble diminuer significativement pour $E_p \geq 250 \text{ nm}$.

En général, la variation des paramètres d'une maille pérovskite peut avoir plusieurs origines, comme par exemple, un changement de la stœchiométrie (c.-à.-d., l'apparition de lacunes), une transition de phases ou encore une relaxation des contraintes épitaxiales exercées par le substrat. Ces facteurs affectent essentiellement le volume de la maille du matériau. Pour mieux comprendre ce changement, nous avons effectué par la suite des analyses plus détaillées, en fonction de l'épaisseur, de la composition et de la structure cristalline des différents films épitaxiés de BFCO.

1.2. Composition chimique des couches de BFCO en fonction de l'épaisseur

A partir des raies spectrales XPS des différents éléments constituant les couches, nous avons calculé leur composition chimique en fonction de la profondeur d'analyse qui est estimée à partir du taux d'érosion par le faisceau d'ions Ar^+ utilisé. Les résultats obtenus pour des couches d'épaisseur de 50 nm , 100 nm et 350 nm sont présentés sur la [figure 57](#).

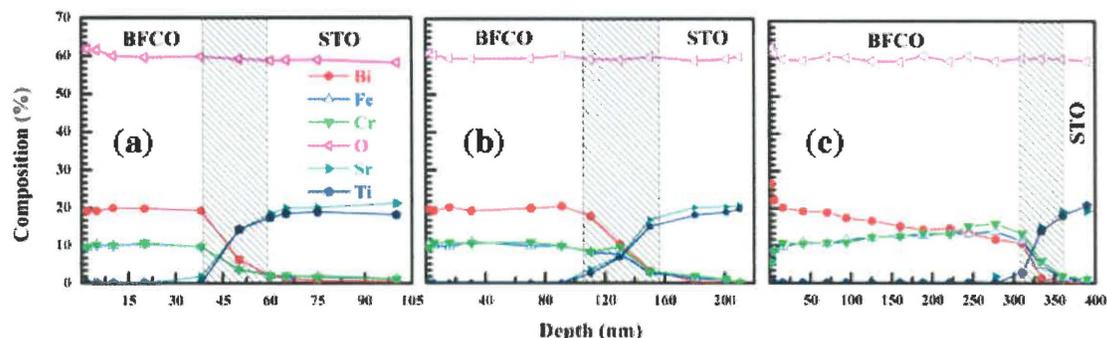


Figure 57 Profil en profondeur de la composition chimique déterminée à partir des analyses XPS pour des couches de BFCO de (a) $\sim 50 \text{ nm}$, (b) $\sim 100 \text{ nm}$ et (c) $\sim 300 \text{ nm}$ d'épaisseur. L'incertitude expérimentale est de l'ordre de 2%.

Comme on peut le constater pour $E_p = 50 \text{ nm}$ et 100 nm la composition chimique est correcte (c.-à.-d., les rapports cationiques $\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Cr}$: proches de $2:1:1$) et reste constante en épaisseur (cf. [Fig. 57a](#) et [b](#)), alors qu'elle varie d'une manière significative

pour une couche de 350 nm (cf. Fig. 57c). En effet pour cette dernière, la concentration de l'oxygène reste relativement constante contrairement à celle de Bi qui est importante en surface et qui décroît graduellement avec E_p . Ceci est en adéquation avec l'analyse faite précédemment par *MEB* en mode électrons rétrodiffusés sur les mêmes films, confirmant ainsi la présence d'une grande quantité de bismuth en excès à la surface de la couche (accompagnée par une légère augmentation de la quantité d'oxygène en surface). Le bismuth ayant une faible énergie de surface, il a tendance à ségréger et à diffuser préférentiellement à la surface du film. Cette situation est souvent observée dans d'autres matériaux à base de cet élément, tels que le BiFeO_3 ,^[67] le $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ^[147] et le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.^[148] Les concentrations de *Fe* et de *Cr* évoluent d'une manière différente ; Elles augmentent légèrement dans les premiers nanomètres puis restent quasi-constantes tout le long de l'épaisseur. Dans ce cas, le rapport $\text{Bi}/(\text{Fe}+\text{Cr})$ est réduit par rapport à la valeur I attendue pour des couches stoechiométriques. Néanmoins cette ségrégation de bismuth semble se produire seulement pour des temps de dépôt importants (impliquant de long temps de résidence sur une couche en formation et un substrats chauffés à 680°C), mettant en évidence le rôle de la cinétique lors de la croissance. D'autre part, les profils ne sont pas abrupts aux interfaces, ce qui suggère une interdiffusion entre les couches de BFCO et le substrat STO.

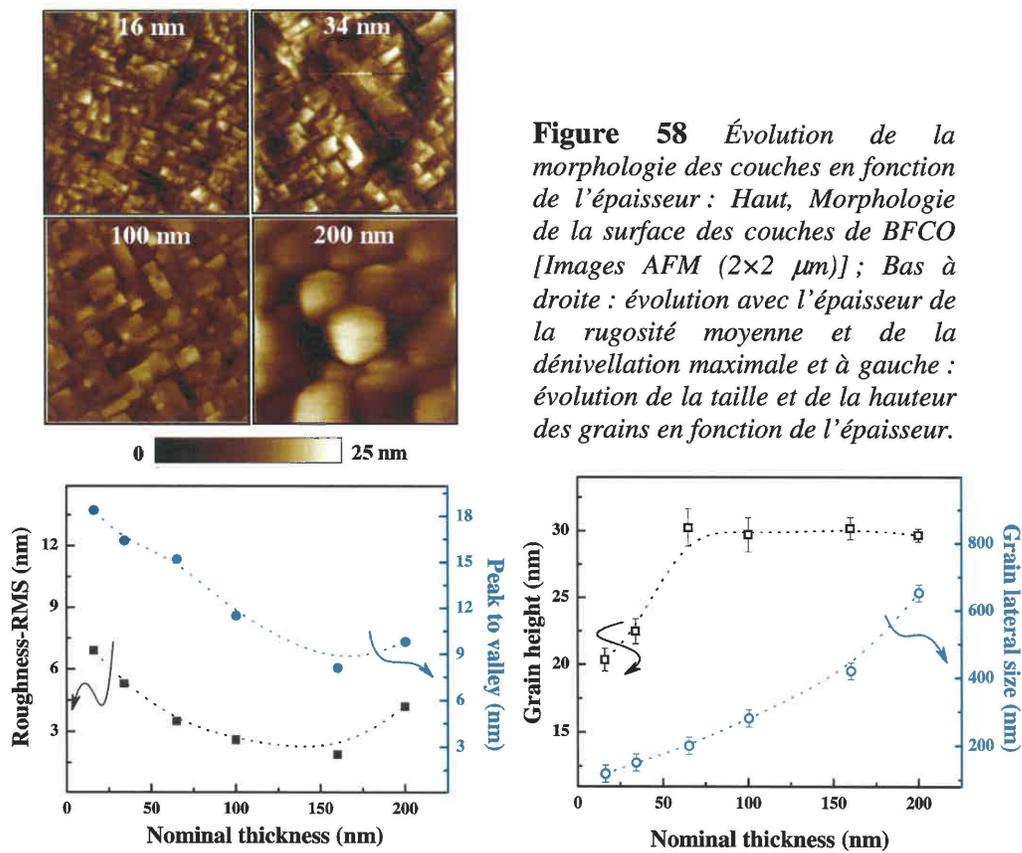
La diminution de paramètre normal c_p pour $E_p \geq 300 \text{ nm}$ pourrait être reliée à cette ségrégation de *Bi*. Cette diminution est accompagnée par la réduction significative dans ces films épais de l'intensité des réflexions de la phase double pérovskite par rapport à celle du substrat (cf. Fig. 57b). Il semble donc que l'apparition de la phase d'oxyde de bismuth (BO) se fait au détriment de celle de BFCO. Ceci implique que la phase de BFCO qui compose l'intérieur de la couche est déficiente en Bi, un fait corroboré par le déplacement inattendu des pics (00ℓ) vers des angles 2θ plus élevés (donc avec un paramètre c_p plus faible).

Pour s'affranchir du changement de la composition chimique observé à $E_p > 300 \text{ nm}$ (c.-à.-d., la ségrégation de *Bi*), qui de plus semble être un effet cinétique, et étudier seulement l'effet de l'épaisseur sur les propriétés des couches de BFCO, nous avons restreint notre étude à des épaisseurs n'excédant pas les 200 nm .

2. Évolution de la morphologie des films minces avec l'épaisseur

La caractérisation de la morphologie des couches de BFCO pour différentes E_p a été essentiellement réalisée par des observations par *AFM*. La morphologie des films de BFCO de différentes épaisseurs sont illustrées sur les images *AFM* de la figure 58.

L'évolution de certains paramètres, comme la rugosité moyenne et la taille latérale des grains en fonction de l'épaisseur des couches est aussi présentée.



Ces images *AFM* révèlent que la morphologie des couches est caractérisée par la présence d'îlots carrés dont la taille latérale augmente progressivement avec l'épaisseur des dépôts. Ceci suggère un mode de croissance en *3D* (cf. Chapitre II. 1.2.) favorisé par un temps de cristallisation assez élevé par rapport à celui caractérisant l'arrivée des espèces sur la surface avec un flux instantané très élevé. Ce type de croissance semble commencer dès les premiers stades du dépôt. À la température de 680°C , la mobilité des

espèces est semble-t-il suffisante pour éviter que les îlots croissent les uns sur les autres. L'évolution de la rugosité moyenne et de la valeur de la dénivellation maximale (« peak-to-valley » en anglais) démontre une coalescence des îlots plus en plus importante au fur et à mesure qu'augmente l'épaisseur des couches. Cependant, d'après la morphologie des films, cette coalescence n'est pas suffisante pour qu'une couche continue se forme. D'autre part, le changement de la forme des îlots met en évidence une modification de la croissance. En effet, la croissance est épitaxiale pour les couches à faibles épaisseurs et devient granulaire pour les films épais (c.-à.-d., $E_p = 200 \text{ nm}$).

3. Propriétés magnétiques des couches

Des mesures de magnétisation ont été réalisées sur trois séries d'échantillons sous H_{externe} appliqué parallèlement à la surface des échantillons (c.à.d., le long de $[100]_c$ ou $[010]_c$) (cf. Fig. 59a). Comme on peut le constater sur cette figure, la magnétisation à saturation (M_s) des couches présente une certaine distribution en fonction de E_p , cela étant probablement dû aux problèmes de reproductibilité de notre système de dépôt. Ceci dit, pour tous les cas, la magnétisation à saturation a tendance à diminuer avec l'augmentation de E_p . Pour la suite de l'étude, la série 1 (dont la magnétisation des couches en fonction de leurs épaisseurs est présentée sur la figure 59b) est analysée plus en détail.

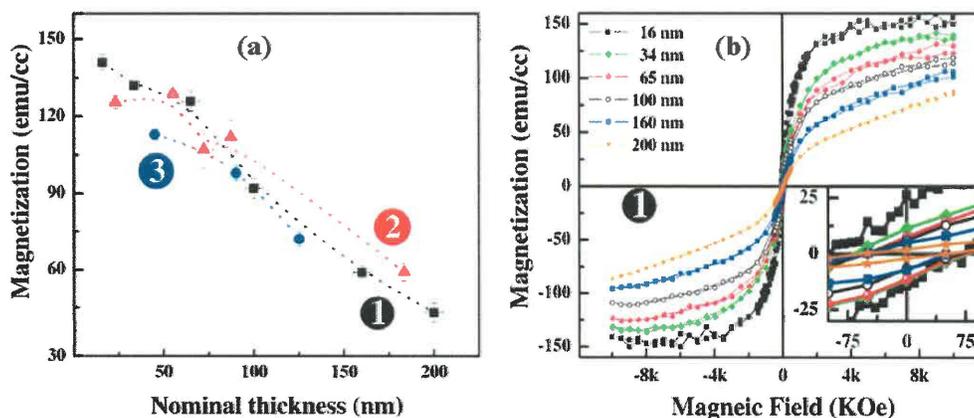


Figure 59 (a) Mesure de la magnétisation en fonction de l'épaisseur, pour plusieurs séries de couches de BFCO épitaxiées. Les lignes discontinues sont des guides pour les yeux. (b) Courbes de la magnétisation en fonction du champ magnétique H_{ex} appliquée obtenues pour les échantillons de la série 1. En encart, un agrandissement au alentours de $H = \text{zéro}$.

Comme on peut le constater pour cette série (cf. la Fig. 59a et b) la magnétisation à saturation (et la magnétisation rémanente) est d'autant plus réduite que les films sont plus épais.

Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ces variations de la magnétisation dans nos couches avec leur épaisseur et parmi eux on peut citer :

(i) Changement de l'état des contraintes et de la structure :

Dans ce genre d'hétérostructure épitaxiale, aux premiers stades de la croissance cohérente, les couches de BFCO subissent, dans le plan, des contraintes compressives (dues aux désaccords de maille) qui se relaxent en fait et à mesure que l'épaisseur augmente. Ceci s'accompagne en général, par la modification de la structure et par la formation de certains défauts cristallins (tels que des dislocations coins et des joints de grains).

Dans les films minces de type pérovskite, l'effet des contraintes épitaxiales engendrées par un désaccord de maille avec le substrat est bien connu.^[149,150,151] Comme indiqué sur la figure 60, la structure pérovskite se déforme principalement de deux manières :

1. La première implique la rotation selon les axes cristallographiques principaux des octaèdres d'oxygène entourant les cations M (et M' dans la double pérovskite).
2. La deuxième implique des déplacements des atomes selon l'axe normal à la surface (élongation de la maille) qui affecte directement les longueurs et les angles des liaisons interatomiques existant dans la couche.

Dans la pratique, la situation est plus complexe et implique souvent des combinaisons de ces deux phénomènes. Ceci engendre des distorsions structurales (c.-à.-d., des déformations de la maille cristalline) dans les couches induisant des changements conséquents dans les propriétés magnétiques (ou autres) de BFCO.

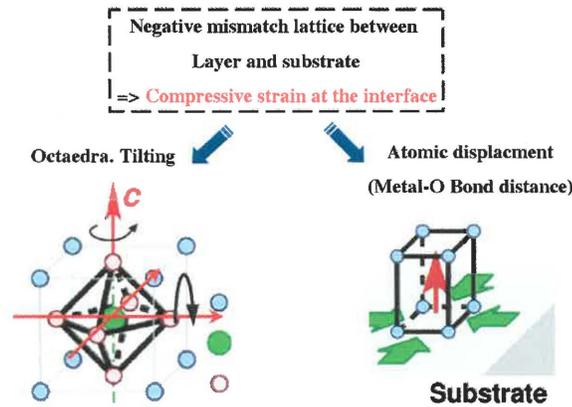


Figure 60 Représentation schématique de l'effet des contraintes compressives sur une structure pérovskite.

Dans notre cas, une modification de la structure de BFCO implique des changements soit au niveau de la rotation des octaèdres d'oxygène soit au niveau des distances interatomiques Fe-O et Cr-O , ou encore les deux. Ces modifications ont une conséquence directe sur les propriétés magnétiques de BFCO, puisque l'intégrale de couplage magnétique est fortement dépendante de la liaison Fe-O-Cr et son angle (cf. chapitre I., section 2.1.1.3.).

(ii) Variation du degré de l'ordre cationique dans les couches de BFCO :

Comme on l'a constaté dans le [Chapitre III](#), les propriétés magnétiques des couches de BFCO sont sensibles à la qualité et au degré de l'ordre cationique Fe/Cr ainsi qu'à l'étendue des domaines ordonnés. L'apparition de défauts cristallins perturbe la séquence ordonnée des cations par la formation par exemple, d'antisites (c.-à.-d., des ions Fe sur les sites des ions Cr et vice versa). Ceci produit des liaisons de type Fe-O-Fe et Cr-O-Cr qui donne localement lieu à de l'antiferromagnétisme (AFM) (avec une résultante magnétique quasi nulle). Ces contributions AFM réduisent considérablement la magnétisation dans les couches de BFCO.

4. Corrélation entre le magnétisme et la structure cristalline

Dans cette partie, une étude détaillée a été réalisée afin d'identifier la structure cristalline et d'estimer l'ordre cationique *Fe/Cr* dans chacune des couches de BFCO caractérisées. L'évolution de l'ordre cationique et celle de la structure en fonction de l'épaisseur et éventuellement leurs influences sur le comportement magnétique de BFCO sont présentées et discutées.

4.1. Structure cristalline des couches de BFCO en fonction de l'épaisseur

4.1.1. Évolution des paramètres de la maille cristalline de BFCO

Nous avons pu démontrer dans la section précédente que la composition des couches est quasi-constante pour $E_p \leq 200$ nm et ceci ne peut pas être à l'origine de la variation de la magnétisation dans nos couches. Par ailleurs et comme on l'a rappelé, un changement et une déformation de la structure cristalline peuvent affecter considérablement la magnétisation des films. Donc il est important ici de déterminer l'état des contraintes des couches, leur structure cristalline ainsi que leur évolution respective en fonction de E_p .

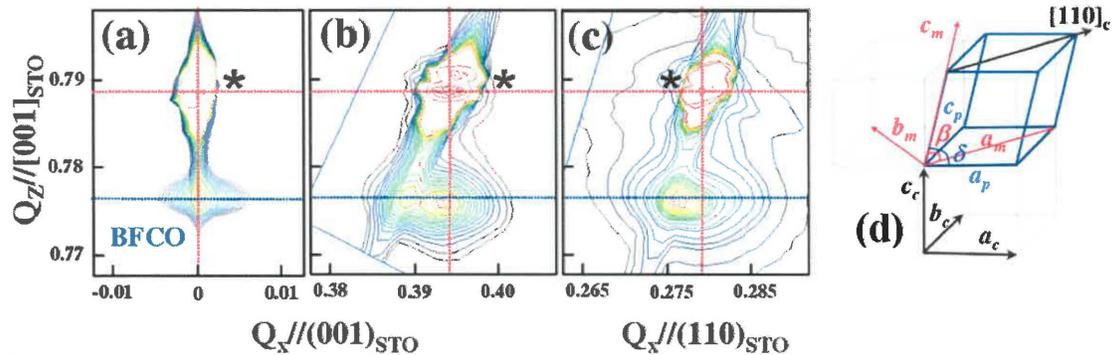


Figure 61 Cartographies du réseau réciproque des réflexions (a) $(004)_c$, (b) $(204)_c$ et (c) $(114)_c$ de BFCO pour des couches de 200 nm. Le symbole (*) indique la position des réflexions du substrat STO. (d) Représentation schématique de la maille pseudo-cubique de BFCO (en bleu). Les axes de la maille monoclinique sont illustrés en rouge. La maille cubique de STO est en noir.

À cet effet, nous avons réalisé des cartographies du réseau réciproque autour des réflexions cubiques $(004)_c$, $(204)_c$ et $(114)_c$ pour différentes épaisseurs de couches

épitaxiées de BFCO monophasé. Ceci nous a permis d'estimer les paramètres du réseau cristallin planaire et normal pour les différentes épaisseurs de films.

La figure 61 montre les résultats des cartographies RR pour une couche de BFCO épaisse de 200 nm, mesurées aux alentours des réflexions (004)_c, (204)_c et (114)_c du STO.

L'unique tache de diffraction du BFCO observée pour la réflexion 004 (cf. Fig. 61a) se subdivise en deux sur les figures 61b et c. Comme discuté dans le la section 2.3.3. du Chapitre II, cette répartition des taches de diffraction correspond à celle d'une structure monoclinique (ou rhomboédrique) où quatre domaines sont supposés exister. Les résultats des cartographies semblent indiquer que le BFCO possède une structure de basse-symétrie (c.-à.-d., de type monoclinique voire triclinique), et qu'elle est tournée de 45° par rapport à la normale à la surface (cf. Fig. 61d). Par conséquent, les paramètres de maille dans le plan du BFCO sont $\sqrt{2}$ fois plus larges que ceux de la maille cubique du substrat STO. Les paramètres de la couche de BFCO extraits à partir de ces cartographies sont : $a_m = 5.531$, $b_m = 5.560$, $c_m = 7.928$ Å, ainsi que $\beta \approx 89.8^\circ$.

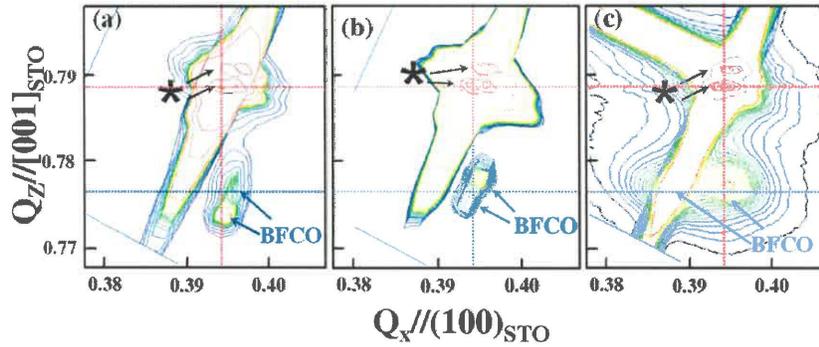


Figure 62 Cartographies du réseau réciproque aux alentours de la réflexion (204)_c obtenues pour les épaisseurs : (a) 34 nm, (b) 100 nm et (c) 160 nm. . Le symbole (*) indique la position des réflexions du substrat STO.

Les cartographies RR mesurées aux alentours de (204)_c pour $E_p = 34$ nm, 100 nm et 160 nm sont illustrées sur la figure 62. Les paramètres planaires et normaux de la maille pseudo-cubique de BFCO extraits des ces cartographies sont résumés sur la figure 63a.

Les paramètres de maille pseudo-cubiques a_p et c_p sont estimés à partir de ceux de la maille monoclinique a_m et c_m en appliquant les relations suivantes:

$$a_p \approx b_p = \frac{1}{2} \sqrt{a_m^2 + b_m^2} \text{ et } c_p = \frac{1}{2} c_m$$

L'évolution de ces paramètres structuraux révèle un changement visible aux alentours de $E_p \approx 80 \text{ nm}$. Le paramètre c_p , constant à faible épaisseur, augmente légèrement quand l'épaisseur E_p devient importante. Ceci est d'autant plus visible sur la [figure 63b](#) où la position de Bragg des pics $(002)_p$ de BFCO est illustrée en fonction de E_p . Dès que l'on excède une épaisseur de $\sim 80 \text{ nm}$, la position de ces pics glissent vers des angles 2θ plus petits, confirmant ainsi l'augmentation du paramètre normal c_p de la maille pseudo-cubique de BFCO.^p

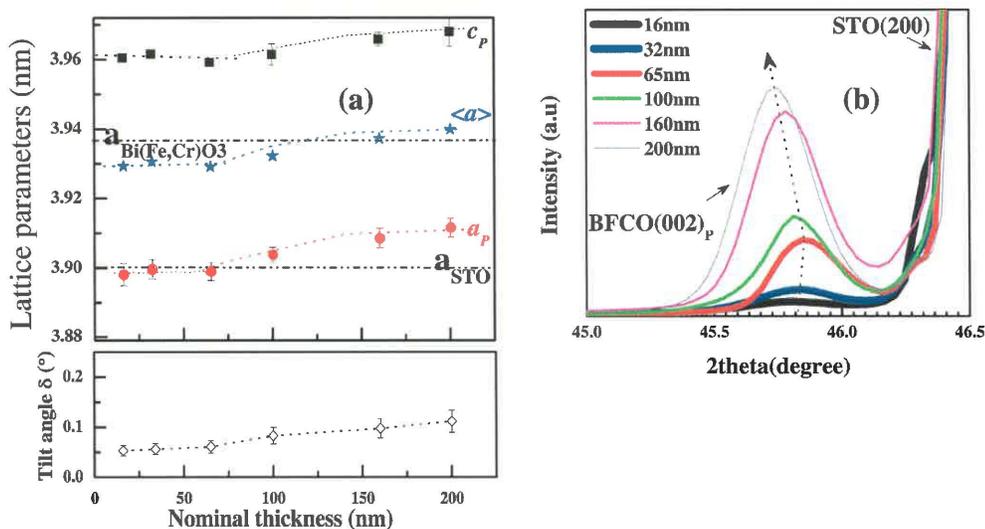


Figure 63 (a) Dépendance en épaisseur des paramètres de la maille pseudo-cubique et de l'angle de distortion δ ($\delta = 90^\circ - \beta$) des couches minces épitaxiées de BFCO déposées sur des substrats STO. (b) Évolution de la position (2θ) des réflexions pseudo-cubiques BFCO(002)_p en fonction de l'épaisseur des films.

Ce changement de c_p en fonction de E_p est accompagné d'une évolution similaire, mais plus marquée encore, du paramètre dans le plan a_p de la maille pseudo-cubique de BFCO.

Pour $E_p \leq 80 \text{ nm}$, les fortes contraintes épitaxiales semblent entraîner une réduction des paramètres dans le plan (a_p) de la maille de BFCO (ces valeurs sont proches de celle du substrat de STO). Ceci suggère donc que les films de BFCO sont fortement contraints aux

^p Le paramètre de maille est inversement proportionnel au sinus de l'angle θ (loi de Bragg de la diffraction).

faibles épaisseurs. Pour $E_p > 80 \text{ nm}$, le paramètre planaire a_p augmente jusqu'à atteindre une valeur de 3.965 \AA pour $E_p = 200 \text{ nm}$.

Ces changements s'accompagnent d'une diminution de l'angle de distortion δ de la maille pseudo-cubique de BFCO. La subdivision de la réflexion $(114)_c$ observée le long de la direction $[110]$ pour les différentes couches indique une légère distortion δ de la structure tétragonale ($a_p \approx b_p \neq c_p$), qui correspond à une faible inclination de la maille pseudo-cubique le long de la direction $[110]$ (cf. Fig. 60d).

À première vue, ce comportement s'apparente à celui engendré par une relaxation des contraintes épitaxiales généralement observé dans les couches minces de matériaux de type pérovskite.^[152,91] Dans un cas normal, le paramètre c_p de la maille de BFCO devrait, à l'instar du paramètre planaire a_p , diminuer (à partir de $E_p = 80 \text{ nm}$) et tendre vers celui du matériau à l'état massif. Ceci est en contradiction avec l'évolution de c_p observée dans nos couches de BFCO. Par conséquent, la relaxation des contraintes ne peut être à l'origine de ce changement des paramètres de la maille pseudo-cubique de BFCO dans les couches.

Le BFCO massif désordonné a été récemment synthétisé par le groupe de Thomas de l'université de Liverpool (Angleterre) et d'après leurs résultats, le BFCO cristallise dans une structure hexagonale $R3c$ ayant des paramètres de maille $a_h = 5.5454 \text{ \AA}$ et $c_h = 13.6952 \text{ \AA}$.^[153] Ceci correspond à des paramètres pseudo-cubiques $a_p = 3.937 \text{ \AA}$ et $\delta = 89.7^\circ$. Faisons l'hypothèse que, à l'état massif, le paramètre de BFCO ordonné est proche de celui du BFCO désordonné. Le faible désaccord de maille entre le film et le substrat STO ($\sim 0.8\%$ ⁹) stabilise la structure des couches de BFCO pseudomorphique à la structure du substrat sur un plus large intervalle d'épaisseur. Par conséquent, la relaxation des contraintes ne se produit qu'à partir d'une centaine de nanomètres (comme c'est le cas pour la croissance des couches minces de BFCO désordonné sur des substrats de STO(100) qui sont contraintes jusqu'à des épaisseurs excédant les 260 nm ^[120]). Cette argumentation exclut donc le rôle de la relaxation comme explication de la variation des paramètres structuraux de nos films de BFCO. Le mécanisme de relaxation dans le cas des couches pérovskites orientées (001) s'accompagne, en général, par des changements

⁹ Désaccord de maille = (paramètre a_p du matériau massif – paramètre a du substrat) / paramètre a du substrat

de la symétrie structurale. Ces transitions structurales font intervenir plusieurs rotations coopératives des octaèdres d'oxygène qui entourent les ions de métaux de transition (MT). Ceci se traduit principalement par un changement des angles MT^1-O-MT^2 comme illustré sur la [figure 64](#). Étant donné que dans notre cas aucune relaxation n'est attendue, les angles $Fe-O-Cr$ ne devraient donc pas beaucoup évoluer avec l'épaisseur.

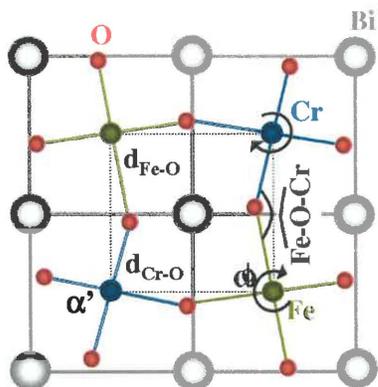


Figure 64 Représentation schématique des différents angles caractéristiques résultants de la rotation et de la distortion des octaèdres d'oxygène.

Le changement des distances interatomiques $MT-O$ dans les octaèdres est un autre paramètre susceptible de modifier le volume de la maille pérovskite. À ce sujet, Lufaso et Woodward^[154] ont démontré que les paramètres structuraux d'une phase pérovskite sont extrêmement sensibles aux distorsions des sites octaédriques. Cependant, étant donné que le fer et le chrome ne sont pas des ions de type « Jahn-Teller » (cf. [Chapitre I](#)), les octaèdres qui les entourent seront donc rigides et par conséquent moins sujets à d'importantes déformations. Pour vérifier cela dans nos couches, nous avons réalisé des mesures *XPS* en surface et profondeur pour certaines épaisseurs.

4.1.2. Covalence des liaisons $MT-O$

Un changement des distances interatomiques $MT-O$ affecte directement leurs énergies d'hybridation suivant la relation citée à la [section 1.3 du chapitre II](#). La technique *XPS* est très sensible aux variations des états électroniques et des énergies d'hybridation puisque ces derniers affectent considérablement les intensités des satellites des raies spectrales. Par conséquent, une analyse *XPS* en surface et à différente profondeur (« *depth profiling* » en anglais) nous permettra de suivre l'évolution de la covalence des liaisons $MT-O$ en fonction de l'épaisseur des couches.

4.1.2.1. Analyse XPS en surface des couches minces

Nous avons réalisé des mesures XPS en surface des couches de BFCO en fonction de leurs épaisseurs. Ici, nous avons suivi essentiellement l'évolution des caractéristiques des spectres $2p$ des éléments de transition métallique Fe et Cr à la surface des différentes couches.

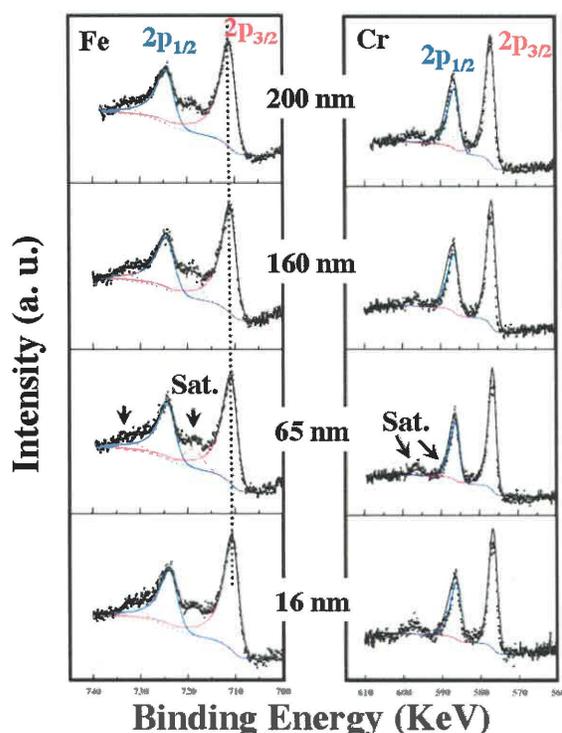


Figure 65 Raies spectrale $2p$ des ions Fe et Cr à la surface des couches de BFCO en fonction de leurs épaisseurs.

Les résultats obtenus pour différentes épaisseurs comprises entre 16 nm et 200 nm sont présentés sur la [figure 65](#). La déconvolution des pics a été réalisée suivant la méthode décrite précédemment dans le [chapitre II](#). Les principales valeurs des paramètres spectraux obtenues comme résultat des déconvolutions sont présentées sur le [tableau 5](#).

L'analyse détaillée des spectres $Fe2p$ révèle que la diminution de l'épaisseur engendre à la surface des films:

- (i) un déplacement des pic principaux $Fe2p_{3/2}$ vers des faibles énergies de liaison,
- (ii) diminution des intensités relatives des satellites. Ceci suggère une augmentation de la covalence des liaisons $Fe-O$.

Par contre, les caractéristiques des raies *Cr2p* semblent n'être que faiblement affectées par la variation de E_p .

D'après ces résultats, les liaisons *Fe-O* seraient donc globalement plus courtes pour les films ayant de faibles épaisseurs, alors que les liaisons *Cr-O* ne changent pas. La question qui se pose ici est la suivante :

Un tel changement des distances interatomiques est-il lié à la variation du volume de la maille pseudo-cubique de BFCO observée par des analyses de diffraction des RX?

Cation Valency	Fe ³⁺				Cr ³⁺			
	16	65	160	200	16	65	160	200
Thickness (nm)	16	65	160	200	16	65	160	200
BE 2p _{3/2} (eV)	710.7	710.8	711	711.1	576.7	576.5	576.6	576.6
2p _{3/2} half width β (eV)	1.6	1.7	1.6	1.6	1.2	1.1	1.2	1.2
BE 2p _{1/2} - BE 2p _{3/2} (eV)	13.2	13.3	13.5	13.3	9.9	10.0	9.9	9.9
2p _{1/2} half width β (eV)	1.9	1.9	1.9	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
2p _{1/2} / 2p _{3/2} intensity ratio	0.54	0.55	0.55	0.54	0.51	0.49	0.50	0.51
2p _{3/2} Sat. Shift	8.9	8.7	8.5	8.6	11.7	11.4	11.4	11.5
2p _{3/2} Sat. intensity ratio	0.22	0.23	0.26	0.27	0.16	0.15	0.16	0.15

Tableau 5 Principales valeurs des paramètres spectraux obtenues à partir des déconvolutions des raies spectrales XPS Fe2p et Cr2p pour des films de différentes épaisseurs. « BE » est l'énergie de liaison des spectres XPS des raies 2p des cations (« Binding Energy » en anglais).

4.1.2.2. Analyse XPS en profondeur

Pour tenter de répondre à la question soulevée dans le paragraphe précédent, des analyses XPS en profondeur ont été réalisées pour quatre épaisseurs, c.-à.-d., 16 nm, 65 nm, 160 nm, et 200 nm. Ces mesures sont faites en utilisant le canon d'argon disponible sur notre bâti XPS, qui nous a permis de faire *in-situ* des décapages d'épaisseurs contrôlés des couches minces de BFCO. L'analyse XPS en profondeur des raies caractéristiques des éléments constituant le BFCO a été effectuée sur trois niveaux, près de la surface, au milieu de la couche, et enfin proche de l'interface film-substrat. La profondeur d'analyse est estimée à partir du taux d'érosion utilisé lors du décapage.

La figure 66 illustre les décalages des pics principaux $MT2p_{3/2}$ ainsi que ceux de leurs satellites respectifs obtenus pour les différentes couches de BFCO de diverses épaisseurs.

Les résultats indiquent :

- (i) Que les spectres *Fe2p* et *Cr2p* sont quasi-identiques pour les faibles épaisseurs (c.-à.-d., 16 nm et 65 nm).
- (ii) Que pour des épaisseurs plus élevées, les spectres *Fe2p* sont les plus affectés. En effet, la position des pics 2p_{3/2} principaux se déplace vers de plus faibles énergies de liaison (*BE*) (cf. Fig. 66a). Ceci est accompagné par une augmentation de l'intensité de leurs satellites (position ~719eV) (cf. Fig. 66b). Par contre, les spectres *Cr2p* restent plus ou moins identiques à toutes les profondeurs analysées.

Ces observations confirment donc qu'il y a globalement une augmentation de la distance interatomique des liaisons *Fe-O* avec l'épaisseur et que celle des liaisons *Cr-O* ne varie quasiment pas.

En regardant de plus près les résultats obtenus pour les films de 160 nm et 200 nm, on remarque que l'augmentation des distances *Fe-O* est plus marquée à partir d'un seuil d'épaisseur (E_p^s) de l'ordre de 80-90 nm.

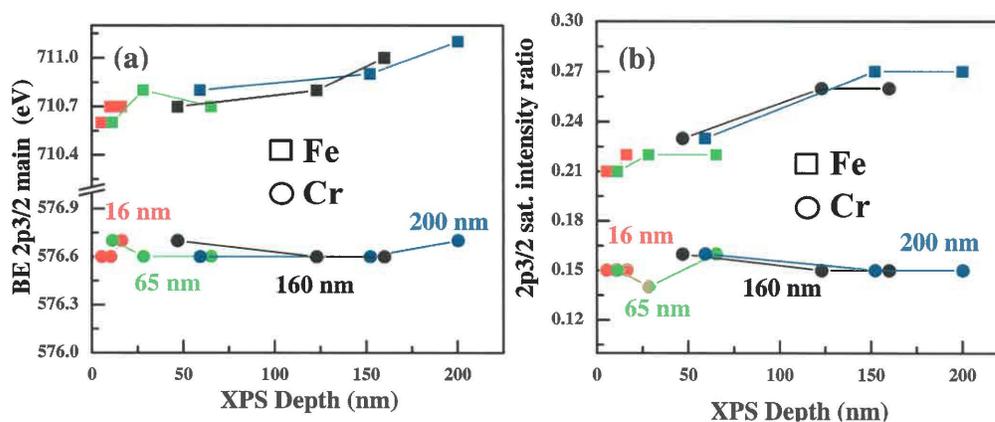


Figure 66 Évolution en fonction de l'épaisseur des couches de BFCO (a) de la position (énergie de liaison) des pics principaux MT2p_{3/2} et (b) de l'intensité relative de leurs satellites. « BE » est l'énergie de liaison des spectres XPS des raies 2p des cations (« Binding Energy » en anglais).

Cette épaisseur critique est du même ordre de grandeur que celle observée sur les courbes de l'évolution des paramètres pseudo-cubiques de la maille de BFCO en fonction de l'épaisseur. Ceci suggère donc que l'expansion de maille pseudo-cubique de BFCO au

delà de $E_p = 80 \text{ nm}$ est corrélée à l'augmentation du volume des octaèdres d'oxygène entourant les ions Fe^{3+} .

Pour répondre à l'interrogation soulevée au début de cette partie, on peut dire qu'il y a effectivement une certaine relation entre l'augmentation du volume de la maille pseudo-cubique du BFCO en couche avec celle des longueurs des liaisons $Fe-O$. Nous nous demandons maintenant si cette augmentation de la liaison $Fe-O$ est responsable de la diminution du moment magnétique des couches en fonction de leur épaisseur. Pour tenter d'y répondre nous avons étudié l'évolution de l'intégrale J , un paramètre sensible aux distances interatomiques, en fonction de l'épaisseur des couches.

4.1.3. Intégrale d'échange dans les couches minces de BFCO

Pour estimer la valeur de cette intégrale d'échange dans nos couches nous avons réalisé des mesures de la magnétisation en fonction de la température au moyen d'un magnétomètre *SQUID*.

D'après les résultats expérimentaux (cf. Fig. 65a), la variation de la magnétisation en fonction de T pour $E_p = 67 \text{ nm}$, 100 nm et 160 nm suit la loi de Bloch. Sachant que la constante de Bloch A est proportionnelle à $J^{3/2}$, on peut alors en déduire la valeur de l'intégrale d'échange magnétique J pour les différentes épaisseurs (cf. Chapitre III, section 2.3.). Comme on peut le constater sur la figure 65b, cette valeur J diminue avec l'augmentation de l'épaisseur.

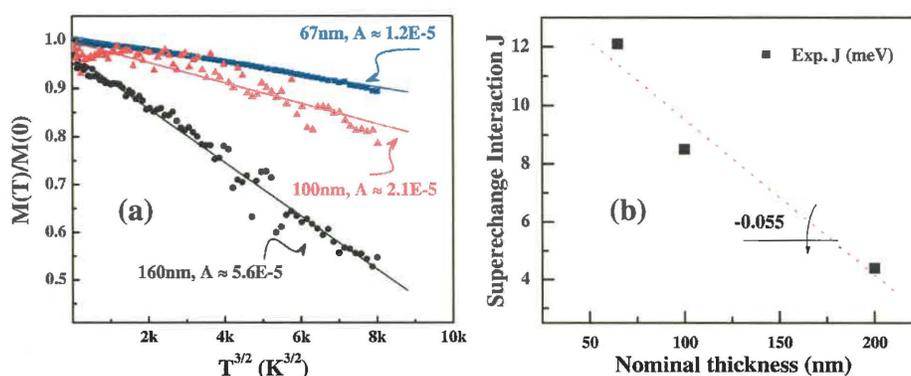


Figure 67 (a) Magnétisation en fonction de la température de couches de BFCO de différentes épaisseurs. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à la surface du substrat. (b) Comparaison des valeurs de J obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques.

La décroissance de l'intégrale J est assez prononcée dans nos couches de BFCO même dans la région d'épaisseur ou l'angle de superéchange ϕ est supposé demeurer le même (c.-à.-d., $E_p \leq 80 \text{ nm}$). De plus, la faible variation des distances $Fe-O$ observée dans les couches ne peut être un facteur principal responsable de la diminution significative de la valeur de l'intégrale J .

Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle l'ordre cationique Fe/Cr reste inchangé avec l'épaisseur des films n'est pas correcte. Pour la suite, nous allons donc évaluer cet ordre cationique dans les couches minces de différentes épaisseurs.

4.2. Ordre cationique et moment magnétique des couches en fonction de leur épaisseur

L'évolution du paramètre S estimant l'ordre cationique en fonction de E_p est présentée sur la [figure 68a](#), où l'on voit que celui-ci décroît d'une manière monotone. Ceci suggère une augmentation du nombre d'imperfections, et donc de la densité d'imperfections p , dans les couches au fur et à mesure que E_p augmente.

Considérons le cas où ces imperfections sont isolées et localisées, c.-à.-d., sous forme d'antisites (AS). La magnétisation en fonction de l'épaisseur devrait suivre l'équation suivante : $M_S(E_p) = 2 - 4p\mu_B$. (cf. [section 2.4.3.](#) du [chapitre III](#))

Pour vérifier si cela est le cas, nous avons tracé sur la [figure 68b](#) cette dépendance en s'appuyant sur les valeurs expérimentales de p [$p = \frac{1}{2}(1-S)$] obtenues pour les différentes épaisseurs des couches de BFCO. Comme on peut le constater ce modèle [courbe symbolisée par $AS(FiMI)$ sur la [figure 68b](#)] est loin de refléter le changement de la magnétisation qui se produit dans nos couches. En effet, même si pour les faibles épaisseurs cette dépendance est proche de nos résultats, cela n'est pas le cas pour des épaisseurs $E_p \geq 80 \text{ nm}$. Ceci suggère que dans le cas de films plus minces que 80 nm les antisites sont les défauts dominants, alors que pour le cas général la formation d'antisites dans le BFCO n'est pas le seul facteur responsable de la diminution de magnétisation des couches.

En admettant qu'il existe que des parois d'antiphase ($APBs$) dans nos films de BFCO, et pour des raisons discutées auparavant dans le [Chapitre III](#), leurs magnétisations M_S sera décrite par l'équation $M_S(E_p) = (2-30p)\mu_B$.^[128] La dépendance de la magnétisation

M_S calculée dans ce dernier cas (courbe notée APBs sur la figure 66b) ne coïncide nullement avec celle mesurée expérimentalement pour nos différentes couches.

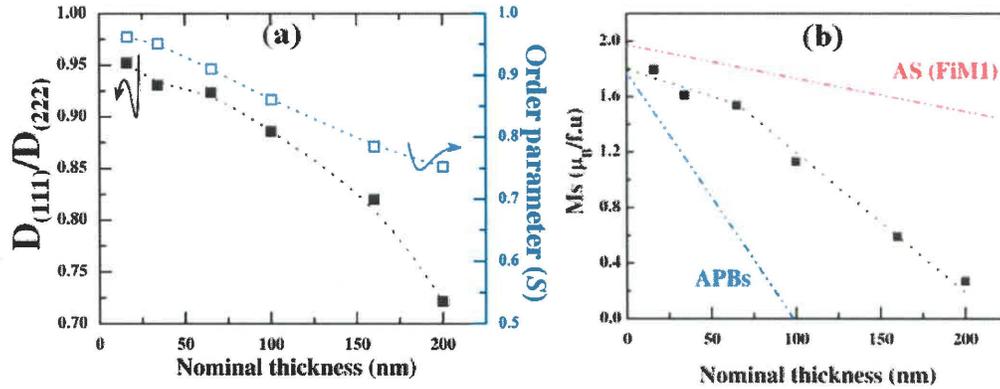


Figure 68 (a) Évolution du degré de l'ordre (S) et la largeur à mi-hauteur relative du rapport des pics de superstructures dans les couches minces de BFCO en fonction de leurs épaisseurs. (b) Évolution de la magnétisation M_S en fonction de l'épaisseur des couches. AS(FiMI) et APBs sont les tendances obtenues par l'application des équations cités dans le texte pour le modèle avec des antisites et celui avec des parois d'antiphase, respectivement.

En résumé, ces résultats indiquent que les différents films de BFCO présentent tous un désordre cationique qui dépend de l'épaisseur de la couche. Ce désordre semble être responsable de la réduction de la magnétisation dans les films réduction qui augmente avec l'épaisseur des films. On a vu que, à part à faible épaisseur ($E_p < 80$ nm) un désordre entièrement constitué d'antisites (AS) ne peut pas expliquer l'allure de la courbe de la magnétisation en fonction de l'épaisseur de la couche. De même, un désordre constitué à 100% de parois d'antiphase (APBs) ne peut pas l'expliquer non plus. Cependant les valeurs expérimentales de la figure 66b pourraient s'expliquer par une combinaison de ces deux types de désordre de manière tout à fait plausible.

Regardons de plus près la courbe expérimentale $M_s(E_p)$, on constate qu'elle peut être divisée en deux dépendances linéaires distinctes:

- (i) Pour $0 \leq E_p \leq 80$ nm, la courbe a une faible pente négative et,
- (ii) Pour $80 \geq E_p \geq 200$ nm, la courbe a une pente négative plus prononcée.

En s'appuyant sur les équations obtenues pour les différents types d'imperfections affectant l'ordre cationique, on peut en déduire que: la faible variation de la magnétisation M_s pour $E_p \leq 80 \text{ nm}$ serait principalement due à la présence aléatoire d'antisites (AS) dans les films. Par contre au delà de 80 nm , la forte réduction de la magnétisation suggère la présence d'APBs, et que la densité et la taille des APBs semblent augmenter avec l'épaisseur E_p .

La présence de ces défauts d'ordre dans nos couches est confirmée par l'observation en diffraction des RX des pics de superstructure plus larges que ceux de la sous-maille. Comparée à la taille des cristallites (D_{222}), la taille des domaines ordonnée dans les films (D_{111}) -estimée à partir des largeurs à mi-hauteur des pics de superstructure- augmente moins rapidement avec l'épaisseur (cf. Fig. 67). Comme on l'a discuté précédemment, pour les films orientés (001) ces données expérimentales sont extraites directement des résultats de la diffractions des RX en géométrie asymétrique le long de la direction (111)_c. L'évolution des ces deux tailles en fonction de E_p est présentée sur la figure 67. Par soucis de comparaison nous avons également présenté la même évolution observée pour des films orientés (111). L'évolution de la taille des cristallite et des domaines présentant un ordre cationique (domaines ordonnés) en fonction de E_p pour les couches orientés (001) semble concorder avec celle des films épitaxiés (111).

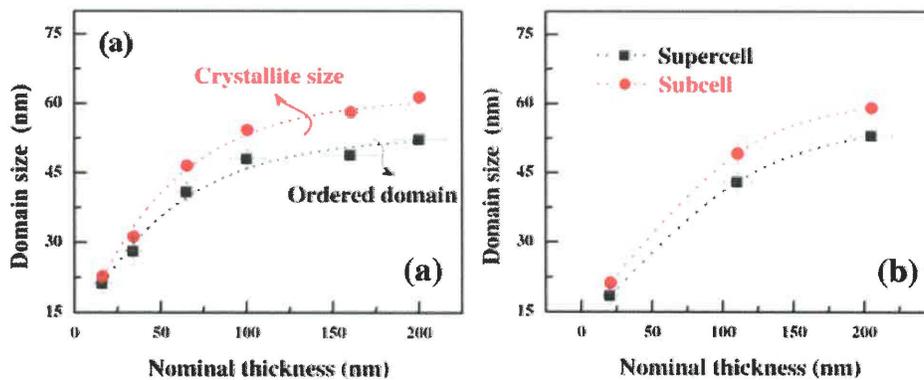


Figure 69 Comparaison des tailles des cristallites et des domaines ordonnés des couches de BFCO pour différentes épaisseurs : (a) pour des films épitaxiés (100), (b) pour des films orientés (111).

La représentation du rapport entre ces deux tailles D_{111}/D_{222} en fonction de E_p (cf. Fig. 66a) révèle une augmentation du désordre au sein d'une cristallite lorsque l'épaisseur E_p excède les $80 \text{ nm} - 90 \text{ nm}$. On peut remarquer ici que ce rapport est dans tous les films

inférieur à la valeur 1 que ce dernier aurait dans une double pérovskite idéale où l'ordre cationique est parfait. Ceci suggère donc que des défauts d'empilement sont présents dans toutes les couches.

4.3. Discussion

Le manque de données concernant le BFCO dans l'état massif rend l'interprétation des résultats difficile et restreint la discussion à des considérations qualitatives. Néanmoins il est possible de distinguer plusieurs mécanismes susceptibles d'affecter le moment magnétique au sein des couches minces de BFCO.

Tout d'abord, l'analyse de la stoechiométrie réalisée sur nos couches (d'épaisseur ≤ 200 nm) exclut l'implication de certains défauts, tels que des déficiences en bismuth ou des lacunes d'oxygène dans la variation de la magnétisation des couches. Des analyses complémentaires au moyen de la spectrométrie de la rétrodiffusion Rutherford (RBS) et l'analyse des collisions élastiques (ERDA) confirment que les rapports cationiques $\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Cr}$ ainsi que la proportion d'oxygène sont proches des valeurs attendues et restent quasi-constants dans les différents films analysés.

La diffraction des rayons X nous révèle que le volume de la maille pseudo-cubique de BFCO augmente pour $E_p \geq 80$ nm. Cette expansion de la maille semble être la conséquence directe de l'augmentation du volume des octaèdres d'oxygènes entourant les cations Fe . Pour ces épaisseurs, une réduction significative du moment magnétique des couches est observée. Nous attribuons son origine à la présence d'imperfections au niveau de l'ordre cationique Fe/Cr , c.-à.-d., des antisites (AS) et des parois d'antiphase (APBs) dont leurs densités et leurs tailles semblent augmenter avec l'épaisseur.

4.3.1. Effet possible du désordre sur le volume de la maille de BFCO

Dans une double pérovskite magnétique, la présence de défauts d'empilement tels que les parois d'antiphase (APBs) se manifeste par :^[155,156]

- (i) Des déplacements des positions de Bragg et l'élargissement des réflexions caractéristiques de la super-maille.—Étant donné que les rayons X sont efficacement diffusés par ces défauts d'empilements et que les réflexions de la super-maille sont sensibles à l'ordre cationique, la dimension de la maille

pseudo-cubique du réseau ordonné est plus courte que la valeur déterminée à partir des réflexions de la superstructure.

- (ii) Une réduction significative de la magnétisation due au couplage antiferromagnétique des domaines ordonnés adjacents aux APBs. Une magnétisation globale nulle est même possible dans le cas où les tailles de ces domaines seraient identiques.

L'analyse de la diffraction des rayons X effectuée sur nos couches de BFCO a démontré que les réflexions caractéristiques de la super-maille sont toujours plus larges que celles de la sous-maille. De plus, cette différence entre les largeurs à mi-hauteur de ces réflexions s'accroît au fur et à mesure que l'épaisseur des couches augmente. Nous avons supposé que la présence de défauts d'empilements, tels que des antisites et des parois d'antiphase, pourrait être responsable de cet élargissement des pics de la superstructure de BFCO. Cette hypothèse est vérifiée ici puisque :

- (i) Les paramètres $2 \times a_p$ (ou a_p est le paramètre de la maille pseudo-cubique) de la double pérovskite BFCO -extraits des réflexions de la super-maille (c.-à.-d., $\sqrt{3}d_{111}$)- sont plus faibles que ceux estimés à partir des pics de la sous-maille (d_{002} ou $\sqrt{3}d_{222}$) (cf. [figure 70](#)).
- (ii) La magnétisation à saturation est de plus en plus difficile à atteindre pour des films plus épais. De plus, la magnétisation rémanente devient plus en plus faible au fur et à mesure que l'on augmente l'épaisseur des couches.

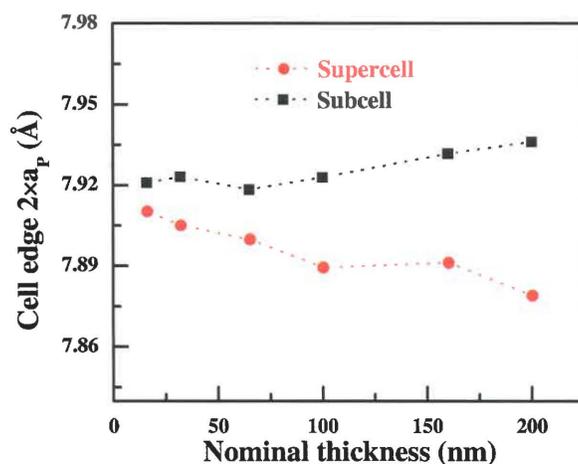


Figure 70 Paramètre de maille de la double pérovskite extrait des réflexions de la sous-maille et de la super-maille en fonction de l'épaisseur des couches de BFCO.

La réduction du paramètre de maille de la double pérovskite pour le BFCO avec la diminution de défauts d'empilements dans les couches (pour les faibles épaisseurs E_p) pourrait être expliqué on se basant simplement sur un modèle ionique. En se référant aux paramètres pseudo-cubiques du BFO ($\sim 3.96\text{\AA}$) et du BCO ($\sim 3.90\text{\AA}$), la liaison Fe-O-Fe est en général plus longue que celle Cr-O-Cr . Ceci est probablement dû aux fortes forces répulsives dans les liaisons impliquant que des ions de Fe^{3+} . Pour une double pérovskite de BFCO complètement ordonnée, la distance minimale entre les cations Fe serait de l'ordre de 7.9\AA . Par conséquent, non seulement la phase ordonnée est énergétiquement favorable, mais on aura une maille contractée dû à la réduction de ces forces répulsives entre les cations de même nature chimiques.

La formation des liaisons Fe-O-Fe et Cr-O-Cr au niveau des parois d'antiphase produit un surplus de répulsion causant une expansion locale de la maille au voisinage de l'APB. Par conséquent, le paramètre de maille de la double pérovskite ($2a_p$) est plus grand que celui de la super-maille impliquant l'ordre cationique.

D'autre part, le mode de croissance 3D observé dans nos couches de BFCO peut favoriser la germination de parois d'antiphase. En effet, ce mode de croissance produit une microstructure granulaire impliquant des joints de grains. Ces derniers sont des endroits propices à la formation des APBs. Par conséquent, la probabilité de présence de ces APBs dans la couche est liée à la densité de présence des joints de grains.

4.3.2. Profil de la magnétisation dans les couches de BFCO

On a constaté précédemment qu'il existait une épaisseur seuil ($E_p^s \approx 80-90\text{ nm}$) au delà de laquelle la réduction du moment magnétique est fortement accentuée dans les couches minces de BFCO. Ceci suggère donc que pour un film ayant une épaisseur $E_p \geq E_p^s$ la distribution du moment magnétique ne devrait pas être uniforme le long de l'épaisseur.

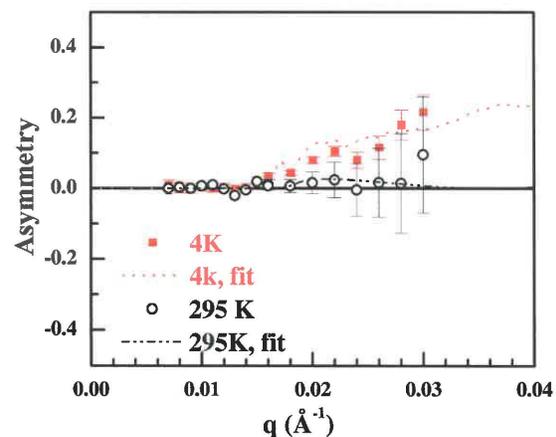
La réflectivité des neutrons polarisés (PNR) nous donne une possibilité de vérifier cette hypothèse. Cette technique est utilisée pour mesurer les profils de magnétisation en profondeur des couches minces magnétiques avec une résolution de quelques nanomètres. [157,158,159] La PNR consiste en la mesure de la réflectivité de la couche mince étudiée à un faisceau de neutrons polarisés l'irradiant en incidence rasante. La mesure de la réflectivité

en fonction du vecteur d'onde q (perpendiculaire à la surface de l'échantillon) peut donner accès à sa composition chimique, et dans un système multicouche, à l'épaisseur des différentes couches et leur rugosité (via un modèle et une simulation adéquate de la réflectivité dans le matériau). Il est en outre possible d'obtenir des informations sur les propriétés magnétiques de films minces le long de la direction normale à la surface.

Des mesures de *PNR* ont été donc réalisées en collaboration avec le groupe de Dr. H. Fritzsche du 'Canadian Neutron Beam Centre, National Research Council Canada, Chalk River Labs^[160] Des résultats préliminaires obtenus sur une couche mince de BFCO de 150 nm d'épaisseur sont illustrés sur la figure 71. L'asymétrie magnétique est définie comme suit :

$A = (R^+ - R^-)/(R^+ + R^-)$ où R^+ et R^- représentent la réflectivité des neutrons incident polarisés spins « up » et spins « down », respectivement. La mesure se fait à une température de 4K sous un champ magnétique de l'ordre de 6T. La simulation au moyen du modèle de Parratt^[161] révèle que le profil le plus proche des résultats expérimentaux implique une magnétisation globale de $1.07 \mu_B / u.f.$ (scattering length density (*SLD*) de $0.25 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) non homogène le long de l'épaisseur de la couche. La mesure des propriétés magnétiques de ce même échantillon au moyen du magnétomètre *SQUID* indique un moment magnétique de l'ordre de $0.85 \mu_B / u.f.$ à 6K.

Figure 71 Asymétrie magnétique d'une couche mince de BFCO (150 nm) obtenue par la PNR à basse température et à un champ magnétique de 6T.



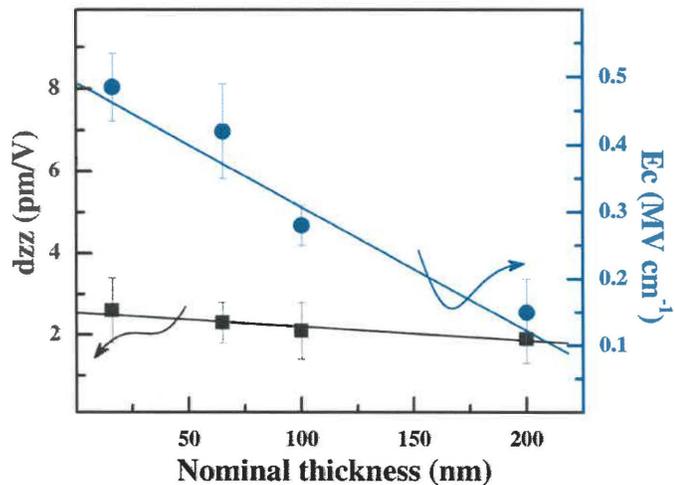
La réflectivité confirme donc qu'il existe une distribution inhomogène de la magnétisation selon l'épaisseur de la couche. Le moment magnétique semble diminuer au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface de la couche.

En conclusion, nous avons montré que le moment magnétique dans les couches de BFCO présente une dépendance non linéaire en fonction de l'épaisseur. Cette dépendance est régie par l'apparition d'imperfections (c.-à.-d., un désordre) dans les films, sous forme soit d'antisites, soit de défauts d'empilement. Le désordre cationique semble aussi affecter le volume de la maille de BFCO. Ce désordre est majoritairement causé par des défauts d'antisites localisés et isolés dans les couches très minces. Par contre pour des $E_p \geq 80 \text{ nm}$, l'effet, des défauts planaires, que sont les parois d'antiphase, s'ajoute à celui des antisites induisant une diminution significative du moment magnétique dans le BFCO. La formation de ces parois d'antiphase est favorisée par la présence de joints de grains et par certains facteurs cinétiques en jeu lors de la croissance des couches. Le mode de croissance $3D$ de nos couches (produisant des inhomogénéités de croissance) couplé à un temps de dépôt plus long pour les couches plus épaisses augmente la probabilité de germination de ces défauts d'ordre cationique. La présence de ces derniers a pour conséquence la non-homogénéité du profil du moment magnétique dans ces couches le long de l'épaisseur.

5. Evolution des propriétés ferroélectrique en fonction de l'épaisseur

La mesure des propriétés ferroélectriques en fonction de l'épaisseur a été effectuée localement au moyen de la microscopie de réponse piézoélectrique (*PFM*).

Figure 72 Variation du coefficient d_{zz} (en noir) et du champ électrique coercitif E_c (en bleu) des couches de BFCO en fonction de leur épaisseur.



La figure 72 illustre la variation du coefficient d_{zz} et du champ coercitif E_c en fonction de l'épaisseur des couches de BFCO étudiées. On note ici qu'un même échantillon a été mesuré à plusieurs endroits et que chaque valeur sur le graphe correspond à la moyenne de ces mesures.

Tous les films possèdent un comportement hystérétique sous sollicitation d'un champ électrique, indiquant ainsi l'existence - localement - de ferroélectricité dans nos films. La variation de l'épaisseur ne semble avoir qu'un très faible effet sur le coefficient d_{zz} , même si il semble qu'il ait tendance à augmenter légèrement lorsque l'épaisseur diminue (ceci est très probablement lié plus à la non-uniformité du champ électrique sous la pointe qu'à un véritable effet intrinsèque de l'épaisseur des couches). Par contre, le champ coercitif E_c augmente lui significativement quand l'épaisseur est réduite (cf. Fig. 72), ce qui constitue un comportement tout à fait normal dans ce genre de situation.^[162]

Pour conclure sur les propriétés électriques de nos couches épitaxiées de BFCO, nous avons pu caractériser par XPS et comparer les bandes de valence des couches de BFCO, de BFO et de BCO (cf. Fig. 73). La bande de valence de BFCO est semblable à celles de BFO et BCO. Cette bande est caractérisée par trois parties :

- Entre 2 et 10 eV : une contribution due aux hybridations entre les orbitales des cations Fe et Cr et celles de l'oxygène. Cette contribution est plus large pour des films moins épais puisque les recouvrements des orbitales d des cations et p de l'oxygène sont plus importants.
- Entre 10 et 15 eV : une contribution due aux paires d'électrons libres de l'orbitale $6s$ du bismuth.
- Un pic à 23 eV qui est dû à la contribution de l'orbitale $1s$ de l'oxygène.

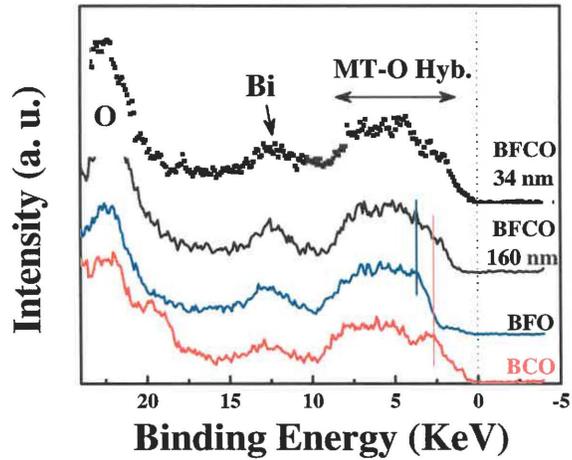


Figure 73 Bandes de valences obtenus par XPS pour les films de 34 nm et 160 nm comparées à celles des films épitaxiés de BFO et BCO.

L'absence d'états de valence au niveau d'énergie zéro confirme le caractère isolant du BFCO. Les courants de fuite observés ne sont donc pas intrinsèques au BFCO, mais proviennent probablement de la forte densité de joints de grains due au mode de croissance 3D observé dans nos couches.

Chapitre V. Conclusions et perspectives

1. Conclusion générale

Cette thèse a été consacrée à la synthèse de couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ et à l'étude expérimentale de leurs propriétés physiques.

En premier lieu, des couches minces de *ce matériau ont été synthétisée pour la première fois par l'ablation laser (PLD)* et sur des substrats de STO orienté *100* ou *111*. Nous avons pu évaluer l'impact de certains paramètres de déposition, comme la pression d'oxygène ($p\text{O}_2$) et la température du substrat pendant le dépôt, sur la croissance des phases qui se forment après cristallisation. Après avoir exploré une partie importante de l'espace de phase des paramètres de dépositions de couches minces de BFCO par PLD, nous avons trouvé que des *couches minces épitaxiées de BFCO monophasé* sont obtenues dans *une fenêtre de paramètres de déposition très étroite*. Ceci est dû essentiellement à la variation de composition en bismuth, un élément volatil et donc sensible aux conditions de croissance. D'autre part, les cations de fer et de chrome des couches monophasées de BFCO ont une valence unique $3+$.

En dehors de cette fenêtre de paramètres de déposition, des phases secondaires se forment et perturbent sérieusement les propriétés fonctionnelles (électriques, ferroélectriques et magnétiques) du matériau. *L'optimisation de la croissance des couches et l'analyse détaillée de leur structure cristalline nous ont permis de mettre en exergue la relation directe existante entre le degré de l'ordre cationique Fe/Cr dans les couches de BFCO et leurs propriétés magnétiques*. Cet ordre cationique a été essentiellement mis en évidence par des techniques basées sur la diffraction des rayons X. Nous avons aussi montré que cet ordre cationique est sensible aux paramètres de croissance, et qu'il dépend également de l'épaisseur des couches.

Nous avons établi que l'origine du magnétisme de nos couches de BFCO réside dans la *compétition entre les interactions de superéchange antiferromagnétiques et ferromagnétiques entre les cations magnétiques Fe^{3+} et Cr^{3+} via les ions d'oxygène*. En vue de ces résultats, le BFCO offre un exemple de système d^5 - d^3 dont les propriétés magnétiques sont régies par des interactions de superéchange de différentes natures. La

forte magnétisation observée dans nos couches de 80 nm ($\sim 2 \mu_B/u.f.$) a été attribuée à leur haut degré d'ordre cationique Fe/Cr. **La magnétisation à température ambiante de ces films est un fait inattendu mais très prometteur pour les applications**, qui peut être expliqué par l'effet des paires d'électrons non appariés 6s du bismuth couplé à celui des contraintes épitaxiales. Des couches de 200 nm de BFCO possèdent d'excellentes propriétés ferroélectriques à température ambiante avec une polarisation à saturation de l'ordre de $55 \mu C/cm^2$ selon la direction cristalline cubique $[001]_c$. La magnétisation à température ambiante de ces couches est appréciable, mais cependant plus faible que celle obtenue pour une épaisseur plus faible. Ce constat nous a amené à étudier plus en détails le comportement des propriétés physiques des couches de BFCO en fonction de leurs épaisseurs et nous a permis de *corrélérer le changement de la magnétisation à celles de l'ordre cationique Fe/Cr et plus précisément à un désordre cationique croissant avec l'épaisseur des couches*. Ce désordre augmente significativement au delà d'une épaisseur des couches de 80 nm. Ces changements affectent directement l'interaction magnétique de superéchange entre les ions Fe et Cr en la diminuant. Par contre, les propriétés ferroélectriques estimées à partir du coefficient piezoélectrique d_{zz} ne varient quasiment pas avec l'épaisseur des couches.

Néanmoins, à l'issue de ce travail de thèse plusieurs points restent à éclaircir notamment :

- la nature du mécanisme favorisant l'ordre cationique Fe/Cr dans les films de BFCO durant leur croissance épitaxiale
- les mécanismes précis responsables de l'évolution de l'aimantation avec l'épaisseur, et plus particulièrement l'explication de la valeur critique de l'épaisseur observée, soit 80 nm.

Cette étude a donc non seulement démontré la synthèse d'un nouveau matériau multiferroïque à température ambiante, déterminé les conditions de croissance de couches minces de ce matériau par PLD, et expliqué la corrélation entre ses propriétés ferroélectrique et magnétique observées et sa structure cristalline, mais engendre également une série de questions qui ouvrent de nouvelles perspectives de recherche.

En conclusion, les couches minces épitaxiées de BFCO obtenues ont des propriétés multiferroïques à température ambiante uniques, constituant ainsi un candidat très sérieux pour la réalisation de dispositifs réels novateurs, basés sur les propriétés exceptionnelles des matériaux multiferroïques.

2. Perspectives et autres axes de recherche

Cette partie est consacrée à certains résultats préliminaires obtenus sur la croissance épitaxiale de couches de BFCO de grande qualité, la réalisation de super-réseaux de BiFeO_3 et de BiCrO_3 , la fabrication de nanostructures de BFCO et l'étude d'éventuels effets de taille des propriétés multiferroïques, ainsi qu'aux travaux futurs nécessaires pour évaluer le potentiel d'intégration de ce matériau dans des dispositifs réels et fonctionnels.

2.1. Couches ultraminces de BFCO pour des applications en spintronique

La spintronique ou l'électronique de spin, comme son nom l'indique essaie d'utiliser le spin de l'électron plutôt que sa charge pour transporter et manipuler l'information. Cette technologie pourrait offrir certains avantages comparée à l'électronique classique (utilisation de la charge de l'électron et de son transport – c.-à.-d., des courants électriques - manipulé par des champs électriques) à savoir, surtout la rapidité du traitement de l'information et, si l'on utilise des jonctions tunnels, une faible consommation électrique. Ces avantages peuvent être mis au profit pour développer de nouveaux dispositifs tels que, par exemple, des mémoires à accès aléatoires multi-états qui permettraient de stocker beaucoup plus d'information pour une même taille du dispositif intégré. Toutefois, l'essor de cette technologie bute essentiellement sur la difficulté de générer des courants fortement polarisés en spin dans les systèmes actuellement utilisés. Néanmoins, les multiferroïques, peuvent constituer une alternative potentiellement intéressante. Une étude récente^[10] montre en effet que le caractère multiferroïque du BiMnO_3 et du $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (ferroélectrique et ferromagnétique) peut être avantageusement exploités dans des jonctions tunnel de type 'filtre de spin' afin d'obtenir non plus deux mais quatre états de résistance liés aux configurations magnétiques et ferroélectriques de la barrière, démontrant ainsi la faisabilité d'un tel concept.

Par conséquent au regard de ces propriétés multiferroïques en couches minces à température ambiante, le BFCO peut constituer un sérieux candidat pour ce genre d'application. L'utilisation du BFCO comme barrière au sein d'une jonction tunnel exige

des couches ultraminces (~ 2 nm d'épaisseur), possédant toujours de bonnes propriétés multiferroïques et surtout ayant une rugosité de surface très faible.

La croissance tridimensionnelle du BFCO observée dans nos couches minces rend difficile son intégration dans de telles hétérostructures à jonctions tunnel. Une croissance bidimensionnelle 2D (ou couche par couche) du BFCO est nécessaire pour réaliser des telles jonctions. Durant l'étude préliminaire que nous avons menée, nous avons pu obtenir ce type de croissance pour nos couches de BFCO, soit en changeant les paramètres de dépôt, soit en utilisant une couche tampon de SrRuO₃ (cf. Fig. 74).

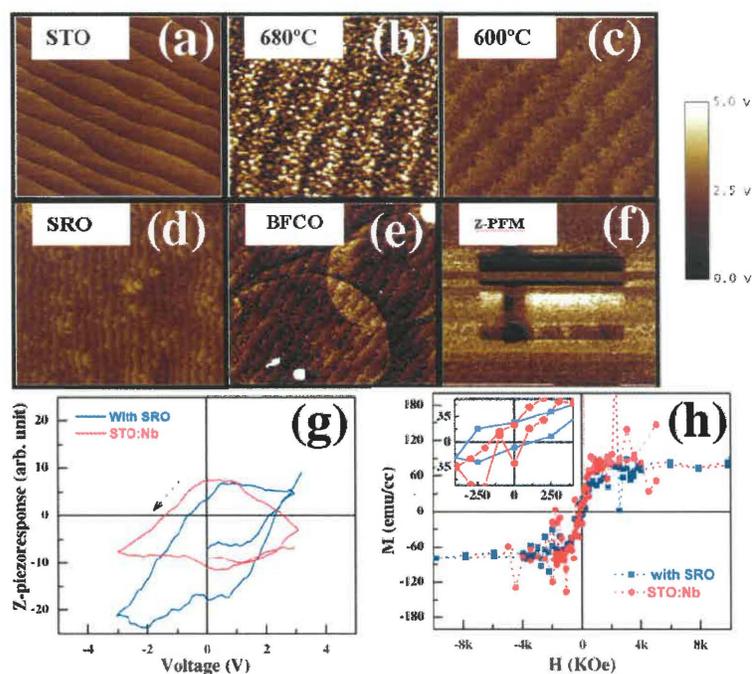


Figure 74 Images AFM des surfaces (a) de STO après traitement chimique et thermique, de la couche de 10 nm de BFCO déposé sur STO traité (b) à des conditions optimales discutées dans le chapitre III ($T_S = 680^\circ\text{C}$, $pO_2 = 9$ mTorr, un taux de dépôt de $0.2\text{\AA}/\text{s}$ et une fréquence laser de 8Hz) et (c) à $T_S = 600^\circ\text{C}$, $pO_2 = 4$ mTorr, un taux de dépôt de $0.1\text{\AA}/\text{s}$ et une fréquence laser de 4Hz) à 600°C . (d)-(f) La topographie de l'hétérostructure de BFCO(10nm) / SRO(12nm) ainsi que le contraste PFM correspondant sont présentés. (g) Réponses piézoélectriques hors-plan et (h) cycles de magnétisation obtenus à température ambiante pour les deux configurations (avec et sans couche tampon SRO).

La topographie de la surface de ces couches consiste en une structure en terrasses avec une hauteur de marche équivalente à une maille élémentaire de STO ($\sim 4\text{\AA}$) (cf. Fig. 74a). Les couches ont des rugosités ne dépassant pas les 10\AA . La croissance 2D de ces films a été réalisée à une température de 600°C , à un taux de dépôt de $0.1\text{\AA}/\text{s}$ et à une

fréquence de 4Hz . (cf. Fig. 74c) Ces conditions sont différentes de celles discutées dans le chapitre III où la croissance en $3D$ est favorisée (cf. Fig. 74b- 680°C). Cependant, une croissance $2D$ à des conditions similaires est possible en utilisant une couche tampon de SRO (cf. Fig. 74d-f) La caractérisation des propriétés fonctionnelles pour ces deux configurations révèle bien un caractère multiferroïque des couches de BFCO à température ambiante. (cf. Fig. 74h) La magnétisation est cependant légèrement réduite comparée à celle obtenue précédemment. Cela est probablement dû à la diminution de l'ordre cationique Fe/Cr dans les couches déposées à une plus faible température (600°C).

Cependant, la qualité et les propriétés des ces couches ultra-minces de BFCO épitaxié, notamment la coexistence de plusieurs paramètres d'ordre à l'échelle nanométrique et à température ambiante ainsi et la possibilité d'un couplage magnétoélectrique entre eux (qui n'a pas été étudié dans le cadre de cette thèse) sont tout à fait suffisantes pour être exploitées dans de nouveaux types de dispositifs comprenant des jonctions tunnel (tels les mémoires multiferroïques multi-états) *et fonctionnant à température ambiante*.

Dans ce cas ici, la suite logique de ces travaux est l'intégration de ces couches comme barrière tunnel dans des hétérostructures à base de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) ou $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO). Le LSMO et SFMO peuvent respectivement être utilisés comme électrode inférieure et comme ferromagnétiques semi-métalliques pour étudier des jonctions tunnel dépendant du spin. De plus ces matériaux possédant tous le même type de structure que celle du BFCO ainsi que des désaccords de mailles très faibles, ils seront les plus susceptibles de permettre la réalisation de cette hétéroépitaxie. L'objectif principal de ce projet sera d'étudier le potentiel du BFCO pour la spintronique. Il s'agira d'abord, d'explorer la possibilité d'atteindre de robustes interactions d'échanges (*bias exchange*) avec le BFCO sur des couches ferromagnétiques métalliques. Par la suite, nous nous proposons d'utiliser une couche ultramince de BFCO elle-même comme barrière dans un dispositif à jonction tunnel magnétique, afin d'évaluer ces capacités à filtrer les spins et éventuellement de les manipuler à l'aide d'un champ électrique ou magnétique.

2.2. Super-réseaux épitaxiés de BFO/BCO

En principe, il est possible d'obtenir le matériau $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ par la croissance alternée de couches monoatomiques de BiFeO_3 et de BiCrO_3 suivant la direction cristalline $[111]_c$. Un ordre *ferromagnétique* fort ($4 \mu_B/u.f.$) est même possible si l'empilement des ces monocouches est parfait et que l'angle $Fe-O-Cr$ est proche des 180° . Ce genre d'empilement a été validé expérimentalement par Ueda *et al.* pour des super-réseaux $\text{LaFeO}_3/\text{LaCrO}_3$ de type $(1/1)$.^[12] Une magnétisation de l'ordre de $3 \mu_B/u.f.$ a été observée, que les auteurs expliquent par un alignement ferromagnétique des spins Fe^{3+} et Cr^{3+} dans les hétérostructures. Suivant la même approche, nos travaux publiés en 2007^[163] (dont une partie est illustrée sur la [Figure 75](#)) ont démontrés que la croissance d'hétérostructures épitaxiées de multicouches de BFO/BCO était possible sur des substrats de STO orientés $[100]$.

La déposition de ces couches a été effectuée par ablation laser au moyen d'un système multi-cibles. Ces hétérostructures possèdent à température ambiante de bonnes propriétés ferroélectriques ainsi qu'une amélioration de la magnétisation par rapport à celles des couches individuelles. Cette augmentation de la magnétisation est attribuée à l'interaction de superéchange $Fe-O-Cr$ se produisant à l'interface de ces deux couches multiferroïques. Des super-réseaux BFO/BCO (111) multiferroïque ont aussi été obtenus récemment au moyen de cette méthode.^[164] D'après ces derniers résultats, la croissance bidimensionnelle des 6 monocouches de BFO/BCO est possible et la multicouche possède une magnétisation de l'ordre de $1.7 \mu_B/site$ et une polarisation spontanée à température ambiante. Par conséquent, ces super-réseaux orientés (111) de pérovskite à base de bismuth constituent eux aussi des candidats prometteurs pour des applications nouvelles impliquant charges et spins.

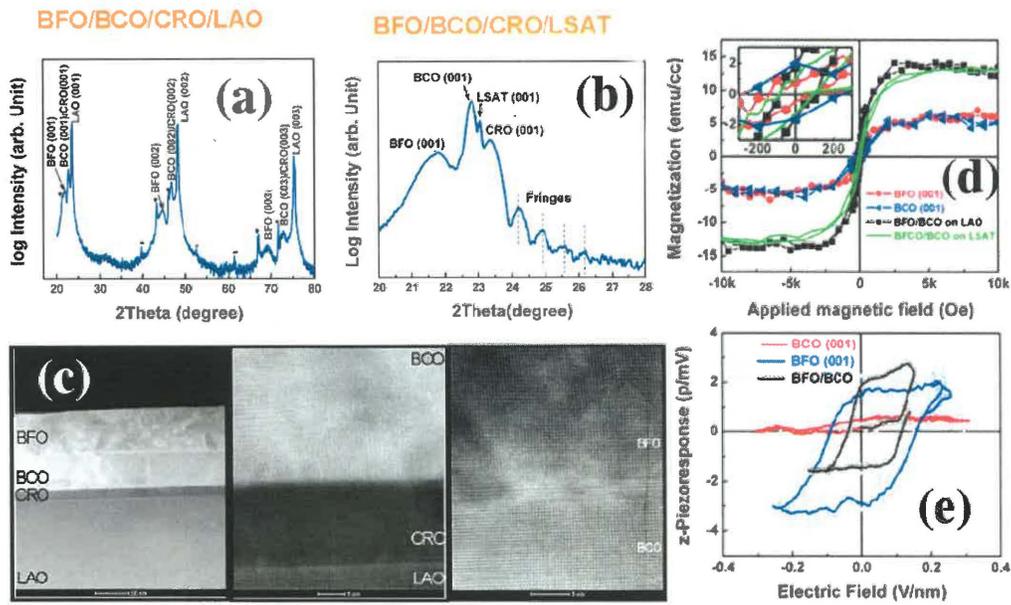


Figure 75 Propriétés structurales de l'hétéroépitaxie BFO/BCO [Spectres XRD en θ - 2θ (a et b) et (c) images à haute résolution d'une coupe transversale prise par microscope en transmission (MET)]. (d) et (e) Propriétés ferroélectriques et magnétiques obtenues pour les multicouches de BFO/BCO dans une hétéroépitaxie orientée (001).

Ces super-réseaux artificiels peuvent même former des métamatériaux avec une variété d'ordre magnétiques en jouant sur la périodicité de leur empilement. Concrètement, des études de ce genre permettront de comprendre l'effet de l'interaction de super-échange $Fe-O-Cr$ aux interfaces sur les propriétés physiques de la multicouche. Nous comptons y contribuer avec la poursuite de notre étude des super-réseaux épitaxiés de BFO/BCO, notamment en fonction du nombre d'interfaces et de l'épaisseur des couches.

2.3. Nanostructures épitaxiées et organisées de BFCO

Cette partie traite des résultats obtenus quant à la réalisation et la caractérisation de nanostructures de BFCO déposées par ablation laser au travers de nano-masques (cf. Fig. 76). Cette étude a été menée conjointement avec le Dr. CV. Cojugaru dans le cadre de son doctorat sous la co-direction de Prof. F. Rosei et de Prof. A. Pignolet.

L'utilisation de nano-masques est une alternative à la photolithographie classique, plus simple que cette dernière, permettant un bon contrôle de la croissance et l'organisation des nanostructures d'oxydes complexes. On utilisant les conditions optimales de croissance établie précédemment, des nanostructures de BFCO ont été déposés sur des substrats de STO orientés (100).

La nature épitaxiale de ces nanostructures a été démontrées par des caractérisations en diffraction RX et en microscopie électronique à transmission (MET). Ces nanostructures possèdent une anisotropie magnétique et une polarisation électrique appréciables à température ambiante, même pour des tailles latérales aussi petites que 200 nm. Il est à noter que bien que les ouvertures du nano-masque utilisé lors de la déposition à température ambiante sont circulaires, les structures sont rectangulaires/carrées. Cela indique que lors de la cristallisation qui se produit durant un recuit ultérieur à la déposition, la mobilité des espèces est suffisante pour que la nanostructure cristallise épitaxialement et selon la symétrie du substrat, indépendamment de la forme des ouvertures du masque.

Ces résultats sont prometteurs et de bon augure pour une implémentation du BFCO pour la multi-fonctionnalisation de dispositifs intégrés entreprise dans cadre de la course à la miniaturisation en microélectronique.

Une étude approfondie des propriétés des nanostructures en fonction de leur taille est bien sûr nécessaire pour comprendre en détail l'influence de celle-ci sur les propriétés multifonctionnelles du BFCO.

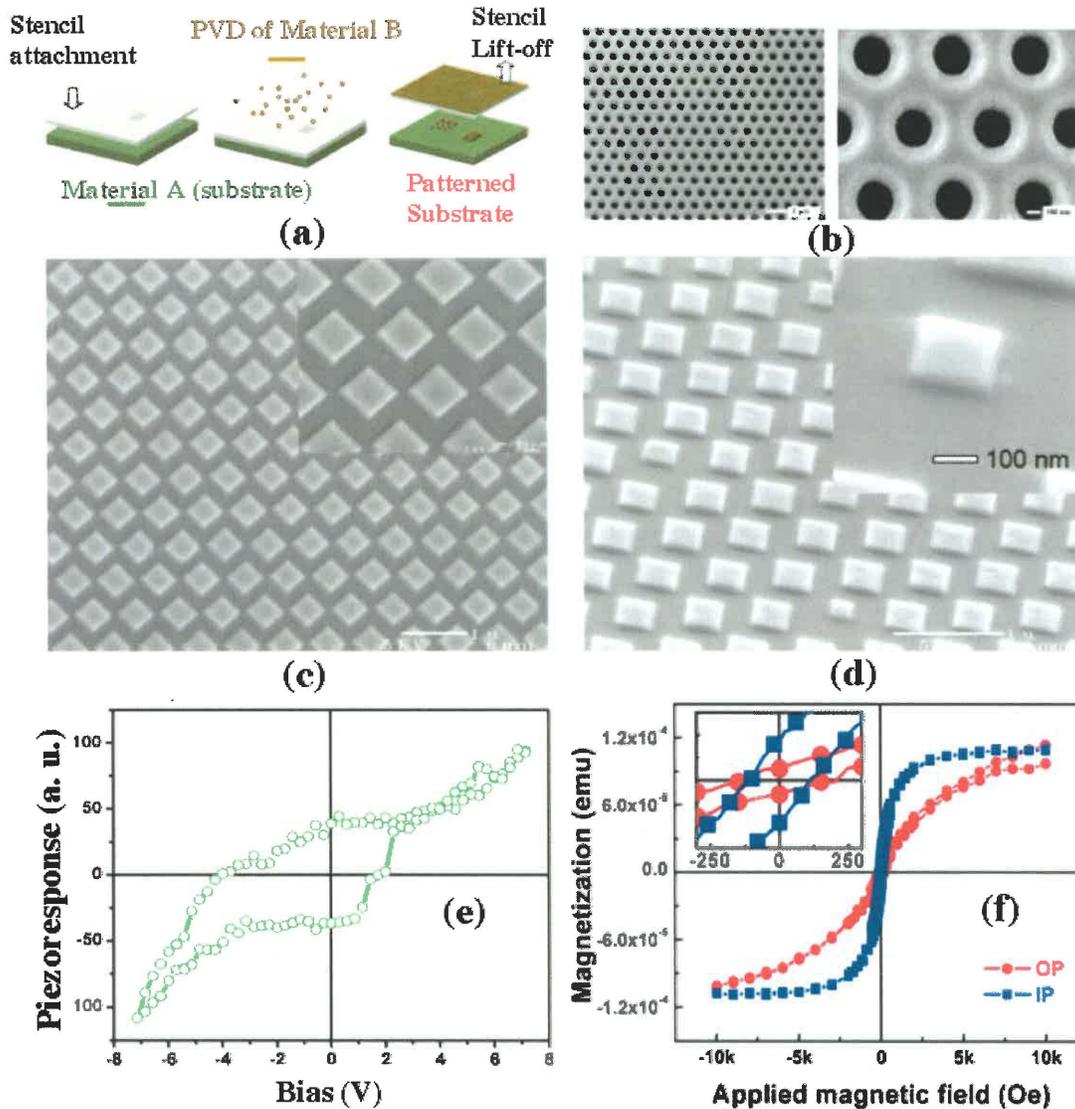


Figure 76 (a) Représentation schématique de la méthode de déposition au moyen de nano-masques. Morphologies des masques (b) et des nanostructure de BFCO obtenues (c et d). (e) Cycle d'hystérèse ferroélectrique d'une nanostructure individuelle obtenu par microscopie de réponse piézoélectrique. (f) Magnétisations de l'ensemble des nanostructures mesurées par VSM selon la direction parallèle et perpendiculaire à la surface du substrat de STO

3. Épilogue

En résumé et aux regards de ces excellents résultats, que cela soit sous forme de couches minces, ultraminces ou de nanostructures, le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ constitue le seul matériau multiferroïque à température ambiante jamais découvert à ce jour (où une forte polarisation et une forte magnétisation coexistent).

Lors de cette thèse, nous nous sommes intéressés à un sujet novateur d'importance fondamentale et appliquée. Nous avons réalisé un travail de pionnier sur le matériau $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, dans le sens que nous avons traité un sujet à peine connu et jamais exploré expérimentalement. Cette étude a été sérieusement menée et a abouti avec succès malgré le manque de données scientifiques sur le composé $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ dans la littérature.

Ce travail de thèse a ouvert une voie nouvelle et prometteuse dans la recherche sur les matériaux multiferroïques ainsi que leur développement. Nous avons pu démontrer expérimentalement qu'une forte ferroélectricité et un fort magnétisme peuvent simultanément coexister au sein d'une même phase d'un matériau et cela à température ambiante. Ces résultats gagneraient à être complétés à l'avenir par des analyses plus fines via des techniques avancées de spectroscopie, et vont probablement susciter un nouvel intérêt pour les doubles perovskites telles que le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$.

Liste des publications

- **Riad Nechache**, Catalin Harnagea, Louis-Philippe Carignan, Mouna Souadi, Mangala P. Singh, David Ménard, Patrick Fournier, and Alain Pignolet, “Structural distortion, cation ordering and magnetic properties in $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ double perovskite”, to be submitted to Phys Rev B (2009).
- C.V. Cojocaru, **R. Nechache***, C. Harnagea, F. Rosei, and A. Pignolet, “Tailoring Ordered Arrays of Epitaxial Multiferroic Nanostructures: The Quest for Nanoscale Multi-Functionality”, to be submitted to Nature Materials (2009).
- **Riad Nechache**, Catalin Harnagea, Louis-Philippe Carignan, Olivier Gautreau, Lucian Pintilie, Mangala P. Singh, David Ménard, Patrick Fournier, Marin Alexe, and Alain Pignolet, “Epitaxial thin films of the multiferroic double perovskite $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ grown on (100)-oriented SrTiO_3 substrates: Growth, characterization, and optimization”, J. Appl. Phys, 105, 061621(2009).
- Olivier Gautreau, Catalin Harnagea, Lina Gunawan, **Riad Nechache**, Mangala P. Singh, Patrick Fournier, Gianluigi A. Botton, and Alain Pignolet, “Piezoresponse Force Microscopy and Magnetic Force Microscopy Characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - BiFeO_3 Nanocomposite / $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Multiferroic Bilayers”, J. of Magnetism and Magnetic Materials (2009): doi:10.1016/j.jmmm.2009.02.009.
- **R. Nechache**, C. Harnagea, L.-P. Carignan, D. Ménard, and A. Pignolet “Structure and properties of epitaxial thin films of $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$: A Multiferroic Material Postulated by ab-initio computation”, *Integrated Ferroelectrics*, 101(1), 152 (2008).
- O. Gautreau, **R. Nechache**, C. Harnagea et A. Pignolet. « Epitaxial multiferroic thin films and heterostructures ». *Proceedings of 11th Cansmart Workshop 2008* (Montreal, QC, 23-24 Oct.): 10 p. Accepté pour publication le 26 septembre 2008.
- D. Nuzhnyy, S. Kamba, **R. Nechache**, D. Ni-z-nansky, K. Zav-eta, C. Harnagea, and A. Pignolet, “Far-infrared and Mossbauer spectroscopy of multiferroic $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ thin film over a broad temperature range”, Phys. Rev. B **77**, 104111 (2008).
- **R. Nechache**, C. Harnagea, L.-P. Carignan, D. Ménard, L. Gunawan, G. Botton, and A. Pignolet, “Growth, Structure and Properties of $\text{BiFeO}_3\text{-BiCrO}_3$ Films obtained by dual cross beam PLD”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency* **54**, 2645 (2007).
- **R. Nechache**, P. Gupta, C. Harnagea, and Alain Pignolet, “Structural and multiferroic properties of $\text{BiFeO}_3/\text{BiCrO}_3$ epitaxial heterostructures”, Appl. Phys. Lett. **91**, 222908 (2007).

- **R. Nechache**, C.-V. Cojocaru, C. Harnagea, , L.-P. Carignan, L. Gunawan, G. Botton, D. Ménard and A. Pignolet, « Structure and Properties of Epitaxial Thin Films $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ and patterned islands of BiFeO_3 », Cansmart Workshop proceeding 2007 (10 pages).
- **R. Nechache**, L. Gunawan, L-P Carignan, C. Harnagea, G. Botton, D. Ménard, and A. Pignolet, *J. Mater. Res.* **22**, 2102-2110 (2007).
- C. Harnagea, C. V. Cojocaru, **R. Nechache**, O. Gautreau, F. Rosei and A. Pignolet, Towards ferroelectric and multiferroic nanostructures and their characterization, *Int. J. Nanotechnol.* **5**(9-12), 930-962 (2008).
- **R. Nechache**, C. Harnagea, A. Pignolet, L.-P. Carignan, D. Ménard, Epitaxial $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ Multiferroic Thin Films, *Phil. Mag. Lett.* **87**, 231 (2007).
- Harnagea C, Cojocaru CV , Gautreau O, **Nechache R**, Normandin F, Veres T, Pignolet A, « Piezoresponse force microscopy of PLD-grown multiferroic BiFeO_3 films and mesostructures », *Integrated Ferroelectrics*, **83**: 1 (2006).
- **R. Nechache**, C. Harnagea, A. Pignolet, L.-P. Carignan and D. Ménard, « Growth, Structure and Multiferroic Properties of Epitaxial $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ Thin Films », Cansmart Workshop proceeding 2006 (8 pages).
- **R. Nechache**, C. Harnagea, A. Pignolet, F. Normandin, T. Veres, L.-P. Carignan, D. Ménard, Growth, structure, and properties of epitaxial thin films of first-principles predicted multiferroic $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 102902 (2006).

Références

- [1] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, *Electronic Conduction in Oxides* (Spring-Verlag, Berlin, 2000)
- [2] D.P. Norton, *Mat. Res. & Eng.* **43**, 139 (2004)
- [3] E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005)
- [4] J. N. Eckstein, I Bozovic, M. E. Klausmeier-Brown, G. F. Virshup, and K. S. Ralls, *MRS Bull.* **17** (8), 27 (1992)
- [5] J. G. Bednorz and K. A. Mueller, *Z. Phys.* **B 64**, 189 (1986)
- [6] M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123 (2005)
- [7] O. Auciello, J. F. Scott, and Ramesh, *Phys. Today* **51** (7), 22 (1998)
- [8] V. E. Wood and A. E. Austin, In *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, A, J. Freeman, H. Schmid, Eds. (Gordon and Breach: Newark, NJ, 1975)
- [9] Y. N. Venetsev, V. V. Gagulin, and I. D. Zhitomirsky, *Ferroelectrics* **73**, 221 (1987); G. T. Rado C. Vittoria, and J. M. Ferrari, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1253 (1978)
- [10] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. E. Barthélémy, A. Fert, *Nat. Mat.* **6**, p296 (2007)
- [11] N. A Hill, *J. Phys. Chem.* **B 104**, 6694 (2000)
- [12] K. Ueda and H. Tabata, *Science* **280**, 1064 (1998)
- [13] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, K.R. Poeppelmeier, *Prog. Solid St. Chem.* **22**, 197-233 (1993)
- [14] E.J.Cussen, J.F.Vente, P.D.Battle, and T.C. Gibb, *J. Mater. Chem.* **7**, 459-463 (1997)
- [15] P.W. Woodward, Ph.D. Dissertation, Oregon State University, Corvallis, OR (1997)
- [16] V. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford University Press (1958)
- [17] A.M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384-3392 (1972)
- [18] K.S. Aleksandrov, *Kristallografiya* **21**, 249 (1976)
- [19] M.F. Kupriyanov, and V.S. Filip'ev, *Kristallografiya*, **8**, 356-362 (1963)
- [20] R.H. Mitchell, *Pérovskites Modern and Ancient*, Almaz Press, Thunder Bay, MI (2002)
- [21] J. Kanamori, *J. Appl. Phys.* **31**, 14S (1960)
- [22] M.W. Lufaso, and P.M. Woodward, *Acta Cryst.* **B60**, 10-20 (2004)
- [23] P.S. Halasyamani, and K.R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.* **10** 2753-2769(1998)
- [24] L Landau and E. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjetunion.* **8**, 153-169 (1935)
- [25] J. Kanamori, *J. Appl. Phys.* **10**, 87 (1959) ; P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959) ; J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961)
- [26] O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955)
- [27] A.S. Moskvina, *Hyperfine Interactions* **1**, 265-281 (1975).
- [28] Emmanuel Vallejo Castaneda, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2006.
- [29] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951)
- [30] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960)
- [31] I.E. Dzialoshinskii, *Soviet Physics. JETP*, **5**, N°6, 1259 (1957)
- [32] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, **1**, 91 (1960)
- [33] T. Moriya, *Phys. Rev.* **117**, 635-647 (1960)
- [34] K. Aizu, *J. Phys. Soc. Jpn*, 19(6), 918(1964)
- [35] J. Valasek, *Phys.Rev.* **17**, 475 (1921)
- [36] W. Cochran, *Advan. Phys.* **9**, 387 (1960); *ibid* **10**, 401 (1961)
- [37] P. W. Anderson, *Fizika dielektrikov*, Akad. Nauk, SSSR, Moscow (1959)
- [38] *The Landau Theory of Phase Transition*, J.C. Tolédano, P. Tolédano, World Scientific Lecture Notes in Physics, vol.3, World Scientific (1987)
- [39] *Introduction to Solid State Physics*, C. Kittel, 5th edition McGraw Hill (1976)
- [40] J. R. Contreras, *Ferroelectric tunnel junctions*, *PhD thesis*, Köln University, (2004)
- [41] *Thèse doctorale* de M. Gajek, Université de Pierre et Marie Curie, France (2006)
- [42] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, *Journal de Physique*, Colloque C2, supplément au n°4, Tome 33, C2 (1972)
- [43] R. Seshadri, and N. A. Spaldin, *Chem. Mater.* **13**, 2892 (2001)
- [44] G. A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, V. A. Isupov, *Soviet Physics. Solid State*, **1**, 149 (1959)

- [⁴⁵] Landau and Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon (1958)
- [⁴⁶] S.L. Hou, N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **138**, N°4A, 1218 (1965)
- [⁴⁷] I.E. Dzialoshinskii, *Soviet Physics – JETP*, **10**, 628 (1959)
- [⁴⁸] V.L. Indenbom, *Soviet Physics - Crystallography*, **5**, 493 (1960)
- [⁴⁹] G.A. Smolenskii, I.E. Chupis, *Soviet Physics Uspekhi*, **25**(7), 475 (1982)
- [⁵⁰] H. Schmid, *Ferroelectrics*, **162**, 317 (1994)
- [⁵¹] C. Ederer, N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B*, **76**, 214404 (2007)
- [⁵²] B. B. V. Aken, J-P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, *Nature*, **449**, 702 (2007)
- [⁵³] A. K. Agyei, J.L. Birman, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **2**, 3007 (1990)
- [⁵⁴] Magnetolectric Interaction Phenomena in Crystals, H. Schmid, A.J. Freeman, Gordon and Breach (1975)
- [⁵⁵] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stössel, *J. Appl. Phys.* **37**, 1404–1405 (1966)
- [⁵⁶] G.A Smolenskii, V.A. Isupov, N.N. Krainik, A.I. Agronovskaya, *Bulletin of The Academy of Sciences of The USSR, Physical Series*, **25**, 1345 (1961)
- [⁵⁷] Smolenskii, G. A., Isupov, V. A. & Agronovskaya, A. I., *Sov. Phys. Solid State* **1**, 150–151 (1959)
- [⁵⁸] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, *Physical Review B*, **67**, 180401 (2003)
- [⁵⁹] W. Eerenstein, F. D. Morrison, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 101906 (2005)
- [⁶⁰] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, M. Fiebig, *Nature* **430**, 541 (2004)
- [⁶¹] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A.V. Goltsev, R.V. Pisarev, *Nature*, 419, 818 (2002)
- [⁶²] G. R. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S-W Cheong, J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. Rev. B*, **71**, 214402 (2005)
- [⁶³] L.J. Changa, Y. Sub, W. Schweikac, Th. Brückelb, c, Y.Y. Chend, D.S. Jange and R.S. Liue, *Physica B: Condensed Matter*. **404**, 2517 (2009)
- [⁶⁴] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science* **299**, 1719–1722 (2003)
- [⁶⁵] W. Eerenstein, F. D. Morrison, J. Dho, M. G. Blamire, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Science* **419**, 1203a (2005)
- [⁶⁶] J. Wang, A. Scholl, H. Zheng, S. B. Ogale, D. Viehland, D. G. Schlom, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, L. Mohaddes, J. Neaton, U. Waghmare, T. Zhao, and R. Ramesh, *Science* **419**, 1203b (2005)
- [⁶⁷] H. Béa, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, and J.-P. Contour, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072508 (2005)
- [⁶⁸] V.R. Palkar, D. C. Kundaliya S. K. Malik, and S. Bhattacharya, *Phys. Rev. B* **69**, 212102 (2004)
- [⁶⁹] V.R. Palkar, and S. K. Malik, *Solid State Commun.* **134**, 783–786 (2005)
- [⁷⁰] N. A. Hill and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B.*, **59**, 8759(1999)
- [⁷¹] J.B. Neaton, C. Ederer, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin and K M. Rabe, *Phys. Rev. B* **71**, 014113 (2005)
- [⁷²] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, *Solid State Commun.* **8**, 1073–1074 (1970)
- [⁷³] K. Y. Yun, D. Ricinchi, T. Kanashima, M. Noda, and M. Okuyama, *Jpn J. Appl. Phys.* **43**, L647–L648 (2004)
- [⁷⁴] C. Ederer and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257601 (2005)
- [⁷⁵] S. V. Kiselev, R. P. Ozerov and G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. Dokl.* **7**, 742–744 (1963)
- [⁷⁶] C. Ederer and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **71**, 060401(R) (2005)
- [⁷⁷] I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **5**, 1259–1272 (1957)
- [⁷⁸] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier and E. Streichele, *J. Phys. C* **15**, 4835–4846 (1982)
- [⁷⁹] Y. F. Popov, A. K. Zvezdin, G. P. Vorobev, A. M. Kadomtseva, V. A. Murashev, D. N. Rakov, *JETP Lett.* **57**, 69–73 (1993)
- [⁸⁰] H. Béa, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, E. Jacquet, K. Rode,¹ P. Bencok, and A. Barthélémy, *Phys. Rev. B* **74**, 020101 (2006)
- [⁸¹] F. Sugawara, S. Iiida, Y. Syono, and S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**, 1553 (1968)
- [⁸²] S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *Solid. State Ionics*, **172**, 557 (2004).
- [⁸³] N. A. Hill, P. Baettig, and C. Daul, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3383 (2002)
- [⁸⁴] M. Murakami, S. Fujino, S.-H. Lim, C. J. Long, L. G. Salamanca-Riba, M. Wuttig, I. Takeuchi, V. Nagarajan, and A. Varatharajan, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 152902 (2006)

- [⁸⁵] D. H. Kim, H. N. Lee, M. Varela, and H. M. Christen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 162904 (2006)
- [⁸⁶] P. Baettig and N. A. Spaldin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012505 (2005)
- [⁸⁷] D. Smith, “*thin films deposition: Principle and Practice*”, McGraw Hill June (1995)
- [⁸⁸] I. Amato, Atomic imaging: candid cameras for the nanoworld, *Science* **276** 1937 (1997)
- [⁸⁹] C. Teichert, Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy, *Phys. Rep.* **365** 335 (2002)
- [⁹⁰] T. Roch, V. Holy, A. Daniel, E. Höflinger, M. Meduna, T.H. Metzger, G. Bauer, J. Zhu, K. Brunner, G. Abstreiter, “X-ray studies on self-organized wires in SiGe/Si multilayers”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, A6 (2001)
- [⁹¹] K. Saito, A. Ulyanenko, V. Grossmann, H. Ress, L. Bruegemann, H. Ohta, T. Kurosawa, S. Ueki, H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 7311 (2006)
- [⁹²] C. J. Howard and H. T. Stokes, *Acta Crystallogr.* **B60**, p 674-684 (2001).
- [⁹³] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, *Acta Crystallogr.* **B57**, p 725-38 (2001).
- [⁹⁴] H. Catalin, Thèse, “Local piezoelectric response and domains structures in ferroelectric thin films investigated by voltage-modulated forced microscopy”, Max Plank, Halle, Allemagne, (2001)
- [⁹⁵] Daniel M. Giaquinta thesis, “*Synthesis and characterization of new layered main group-transition metal oxides*”, MIT (1994)
- [⁹⁶] T.-J Park, G. C. Papaefthymiou, A. Moodenbaugh, Y. Mao and A. S. Wong, *J. Mater. Chem.* **15**, 2099 (2005)
- [⁹⁷] F. Chang, N. Zhang, F. Yang, S. Wang and G. Song, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 7799 (2007).
- [⁹⁸] S. A. Warda, W. Pietzuch, W. Massa, U Kesper, and D. Reinen, *J. of Solid State Chem.* **149**, 209 (2000)
- [⁹⁹] M. Aronniemi, J. Sainio and J. Lahtinen, *Surf. Sci.* **578**, 108 (2005)
- [¹⁰⁰] C.R. Bundle, T. J. Chunang, and K. Wandelt, *Surf. Sci.* **68**, 459 (1977)
- [¹⁰¹] P. Mills and J. L. Sullivan, *J. Phys.D* **16**, 723 (1983)
- [¹⁰²] H. J. Yearian, J. M. Kortright, and R. H. Langenhein, *J. Chem. Phys.* **22**, 1196 (1954)
- [¹⁰³] T. Fujii, D. Alders, F. C. Voogt, T. Hibma, B.T. Thole, and G. A. Sawatzky, *Surf. Sci.* **366**, 579 (1996)
- [¹⁰⁴] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and T. S. Turner, *Phys. Rev. B* **44**, 6090 (1991)
- [¹⁰⁵] W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- [¹⁰⁶] T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y. Isozumi, and Y. Bando, *J. Magn. Mater.* **135**, 231 (1994).
- [¹⁰⁷] M. Gajek, M. Bibes, F. Wyczisk, M. Varela, J. Foncuberta, and A. Barthelemy, *Phys. Rev. B* **75**, 174417 (2007)
- [¹⁰⁸] J. Picon, *J. Pharm. Chim.* **10**, 481 (1929).
- [¹⁰⁹] B. C. Tofield, W. R. Scott, *J. Solid State Chem.* **10**, 183 (1974)
- [¹¹⁰] A. T. Aldred, and J. N. Pratt, *J. of Chem. Phys.* **38**, 1085 (1963)
- [¹¹¹] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA (1988)
- [¹¹²] R. Brajpuria, S. Tripathi, A. Sharma, T. Shripathi, and S.M. Chaudhari, *The Euro. Phys. J. B.* **51** 131 (2006).
- [¹¹³] C. Ortiz, G. Lim, M. M. Chen, G. Castillo, *J. Mat. Res.* **3**, 344 (1988).
- [¹¹⁴] A. Anguelouch, A. Gupta, G. Xiao, D. W. Abraham, Y. Ji, S. Ingvarsson, and C. L. Chien: *Phys. Rev. B* **64**, 180408(2001)
- [¹¹⁵] C. Ederer and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **71**, 60401R (2005)
- [¹¹⁶] S. Chikazumi, K. Ohta, K. Adachi, N. Tsuya, and Y. Ishikawa, handbook of Magnetic Materials (Asakura- Syote, Tokyo, 1975), p.63 (in Japanese)
- [¹¹⁷] J.-B. Li, G. H. Rao, J. K. Liang, Y. H. Liu, J. Luo, and J. R. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 162513 (2007)
- [¹¹⁸] R. Nechache, L. Gunawan, L-P Carignan, C. Harnagea, G. Botton, D. Ménard, and A. Pignolet, *J. Mater. Res.* **22**, 2102 (2007).
- [¹¹⁹] R. Nechache, C. Harnagea, L.-P. Carignan, D. Menard and A. Pignolet, *Integr. Ferroelectrics* **101**(1), 152 (2008)
- [¹²⁰] D. H. Kim, H. N. Lee, M. D. Biegalski and H. M. Christen, *Appl. Phys. Lett* **91**, 042906 (2007).
- [¹²¹] D. Nuzhnyy, S. Kamba, R. Nechache, D. Niznansky, K. Zaveta, C. Harnagea, and A. Pignolet, *Phys. Rev. B* **77**, 104111 (2008)
- [¹²²] F. Bloch: *Zeit. Physic* **61**, 206 (1930)
- [¹²³] P. Baettig and N. A. Spaldin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012505 (2005); P. Baettig, C. Ederer and N. A. Spaldin, *Phys Rev. B*, **72**, 214105 (2005)

- [¹²⁴] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* _Interscience, New York, Chap. 3, 1976
- [¹²⁵] M. P. Singh, K. D. Truong, P. Fournier, P. Rauwe E. Rauwe, L. P. Carignan, and D. Ménard, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 112505 (2008)
- [¹²⁶] D. J. Payne, R. G. Egdell, A. Walsh, G. W. Watson, J. Guo, P. A. Glans, T. Learmonth, and K. E. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 157403 (2006)
- [¹²⁷] K. Takata, M. Azuma, Y. Shimakawa, and M. Takano, *Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **52**, 913 (2005)
- [¹²⁸] J. M. Greneche, M. Venkatesan, R. Suryanarayanan and J. M. D. Coey, *Phys Rev. B* **63**, 174403 (2001)
- [¹²⁹] P. Woodward, R.-D. Hoffmann, and A. W. Sleight, *J. Mater. Res.* **9**, 2118 (1994)
- [¹³⁰] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5162 (1997)
- [¹³¹] J. B. Goodenough and R. I. Dass, *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 3 (2000)
- [¹³²] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature* (London), **395**, 677, 1998
- [¹³³] Cz. Kapusta, P. C. Riedi, D. Zajac, M. Sikora, J. M. De Teresa, L. Morellon and M. R. Ibarra, *J. Magn. Magn. Mater.* **701**, 242-245, 2002
- [¹³⁴] J. Lindén, M. Karppinen, T. Shimada, Y. Yasukawa, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **68**, 174415 (2003)
- [¹³⁵] J. Navarro, L. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez, and J. Foutcuberta, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8431 (2001)
- [¹³⁶] T.-T. Fang, *Phys. Rev. B* **71**, 064401 (2005)
- [¹³⁷] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* (London) **395**, 677 (1998)
- [¹³⁸] A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 537 (1999)
- [¹³⁹] L. Berger, Y. Labaye, and J. M. D. Coey, *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 1221 (2002)
- [¹⁴⁰] H. Q. Yin, J.-S. Zhou, R. Dass, J.-P. Zhou, J. T. McDevitt, and John B. Goodenough, *J. App. Phys* **87**, 6761 (2000)
- [¹⁴¹] J. Shieh, J. E. Huber, N. A. Fleck, *Journal of The European Ceramic Society* **26**, 95 (2006)
- [¹⁴²] C.S. Lynch, L. Chen, W. Yang, Z. Suo, R.M. McMeeking, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **6** N°2, 191 (1995)
- [¹⁴³] H. Cao, A.G. Evans, *Journal of the American Ceramic Society* **77** N°7, 1783 (1994)
- [¹⁴⁴] C. Harnagea, C. V. Cojocar, O. Gautreau, R. Nechache, F. Normandin, T. Veres, and A. Pignolet, *Integrated Ferroelectrics*, **83** :1-12 (2006)
- [¹⁴⁵] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, and F. Hippert, *Phys. Rev. B* **73**, 132101 (2006)
- [¹⁴⁶] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, T. Takahashi, T. Itoh, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, and M. Miyayama, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 365224 (2007)
- [¹⁴⁷] M. A. Zurbuchen, J. Lettieri, S. J. Fulk, Y. Jia, A. H. Carim, and D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4711, 2003
- [¹⁴⁸] M. Alexe J. F. Scott, C. Curran, N. D. Zakharov, D. Hesse, and A. Pignolet, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1592 (1998)
- [¹⁴⁹] Alexander L. Roytburd, *J. Appl. Phys.* **83**, 239 (1998)
- [¹⁵⁰] V. G. Koukhar, N. A. Pertsev and R. Waser, *Physical Review B* **64**, 214103 (2001)
- [¹⁵¹] A. G. Zembilgotov, N. A. Pertsev, H. Kohlstedt, and R. Waser, *J. Appl. Phys.* **91**, 2247 (2002)
- [¹⁵²] D. H. Kim, I H.N. Lee, M.D. Biegalski and Hans M. Christen, *Appl. Phys. Lett* **92**, 012911 (2008)
- [¹⁵³] M.R. Suchomel, C.I. Thomas, M. Allix, M.J. Rosseinsky, A. M. Fogg and M. F. Thomas, *Appl. Phys. Lett* **90**, 112909 (2007)
- [¹⁵⁴] M. W. Lufaso, P. M. Woodward, *Acta Crystallogr., Sect. B* **57**, 725 (2001)
- [¹⁵⁵] P. Woodward, R.-D. Hoffmann, and A. W. Sleight, *J. Mater. Res.* **9**, 2118 (1994)
- [¹⁵⁶] Paris W. Barnes, Degree Doctor of Philosophy thesis The Ohio State University (2003)
- [¹⁵⁷] G.P. Felcher, R.O. Hilleke, R.K. Crawford, J. Haumann, R. Kleb, G. Ostrowski, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 609 (1987)
- [¹⁵⁸] S.J. Blundell, J.A.C. Bland, *Phys. Rev. B* **46**, 3391 (1992)
- [¹⁵⁹] C.F. Majkrzak, *Physica B* **221**, 342 (1996)
- [¹⁶⁰] H. Fritzsche, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 115104. (2005)
- [¹⁶¹] L.G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954)

-
- [¹⁶²] Y. H. Chu, T. Zhao, M. P. Crus, Q. Zhan, P. L. Yang, L. W. Martin, M. Huijben, C. H. Yang, F. Zavaliche, H. Zheng, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252906 (2001)
- [¹⁶³] R. Nechache, P. Gupta, C. Harnagea, and A. Pignolet, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 222908 (2007)
- [¹⁶⁴] N. Ichikawa et al. , *Appl. Phys. Express.* **1**,101302 (2008)

