

Université du Québec
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications

ÉLABORATION ET ÉTUDE D'HÉTÉROSTRUCTURES ÉPITAXIALES BICOUCHES
Bi-Fe-O - Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂
COMME SYSTÈME MULTIFERROÏQUE PERFORMANT

Par
Olivier Gautreau

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	Mr Daniel Guay, Professeur INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications
Examineur externe	Mme Karen Kavanagh, Professeur Département de Physique, Université Simon Fraser (Burnaby/Vancouver)
Examineur externe	Mr Dilip Kumar Sarkar, Professeur Département des sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi
Examineur interne	Mme Dongling Ma, Professeur INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications
Directeur de recherche	Mr Alain Pignolet, Professeur INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications

Résumé

Les matériaux multiferroïques présentant simultanément un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique constituent une classe de matériaux des plus intéressantes et prometteuses en termes de dispositifs innovateurs et en ce qui concerne la physique et la science des matériaux de leur réponse fonctionnelle. Parmi ces matériaux multiferroïques, le BiFeO_3 est l'un des plus étudiés actuellement car il est intrinsèquement ferroélectrique et antiferromagnétique avec des températures de Curie ($T_C \sim 830 \text{ }^\circ\text{C}$) et de Néel ($T_N \sim 370 \text{ }^\circ\text{C}$) toutes deux très élevées, lui conférant un caractère multiferroïque à température ambiante. Pour son intégration au sein de dispositif, un tel matériau multiferroïque doit disposer des caractéristiques principales suivantes: (i) une forte résistivité électrique, (ii) une grande polarisation électrique, (iii) une bonne résistance à la fatigue ferroélectrique, (iv) ainsi qu'une haute aimantation à saturation. Actuellement, la mise en forme du BiFeO_3 satisfaisant le mieux aux exigences mentionnées précédemment est sous forme de couche mince épitaxiale pour laquelle le BiFeO_3 demeure multiferroïque à température ambiante et possède de hautes amplitudes de polarisation et d'aimantation à saturation. Toutefois, compte tenu de la faible stabilité du BiFeO_3 , les défauts structuraux créés lors de sa synthèse réduisent la résistivité et la résistance à la fatigue ferroélectrique des couches minces d'une part et compromettent la nature intrinsèque du BiFeO_3 d'autre part, rendant donc difficile de prétendre que les excellentes propriétés magnétiques obtenues sont des propriétés du BiFeO_3 .

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer un système multiferroïque performant à température ambiante à base de couches minces épitaxiales de BiFeO_3 remédiant aux limitations énoncées ci-dessus. Nous proposons: d'étudier la synthèse sur substrat SrTiO_3 recouverts de SrRuO_3 et orientés (001) et (111), d'*hétérostructures épitaxiales multiferroïques à base de couches minces de BiFeO_3 et de $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)* par ablation laser, en particulier de *multicouches $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]$ (nanocomposite auto-assemblé) / BLT*, d'en caractériser les propriétés structurales et multiferroïques et de les comparer à celles des composantes monophasées considérées individuellement. Ici, les couches de BLT permettent l'amélioration de la résistivité et de la résistance à la fatigue ferroélectrique. Nous déterminons aussi sous quelles conditions des inclusions nanométriques épitaxiales de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se développent au sein de la matrice de BiFeO_3 lors de la relaxation des contraintes épitaxiales imposées au BiFeO_3 par un fort désaccord de maille avec le BLT, pour en améliorer les propriétés magnétiques. Les propriétés structurales des couches minces composant ces hétérostructures (orientations cristallographiques des phases, qualité cristalline, états de contrainte et morphologie) sont caractérisées par

diffraction des rayons X et microscopie à force atomique et les propriétés multiferroïques (ferroélectricité et magnétisme) aux échelles macroscopique et nanométrique à l'aide d'un analyseur de propriétés ferroélectriques et de la magnétométrie classique [PPMS («Physical Property Measurement System» en anglais) et SQUID («Superconductor Quantum Interference Device» en anglais)], ainsi que par microscopies à forces piézoélectrique et magnétique, respectivement.

Olivier Gautreau
Étudiant

Alain Pignolet
Directeur de recherche

Remerciements

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

Je tiens premièrement à remercier le Professeur Alain Pignolet de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire que j'ai joint à ses débuts, à la croissance et au succès duquel j'ai contribué et que j'ai eu la chance de voir grandir. Je le remercie avant tout pour sa disponibilité, son soutien pendant les étapes de cette recherche, ses connaissances scientifiques, professionnelles et humaines et son encadrement de qualité.

Je tiens particulièrement à remercier le Professeur Daniel Guay de l' INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications d'avoir accepté la direction de mon jury de thèse ainsi que tous les membres du Jury (en sus du Professeur Daniel Guay), mesdames les Professeurs Karen Kavanagh du Département de Physique de l'Université Simon Fraser à Burnaby/Vancouver et Dongling Ma de l'INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, ainsi que le Professeur Dilip Kumar Sarkar de l'Université du Québec à Chicoutimi; de m'avoir fait l'honneur d'évaluer cette thèse, d'y avoir consacré des heures précieuses de leur emploi du temps très chargé, afin de contribuer à une étape fondamentale de mon développement personnel et de ma carrière professionnelle et scientifique.

Je voudrai remercier aussi les collègues de mon groupe de recherche: Dr. Catalin Harnagea, Dr. Cristian Victor Cojocaru et Riad Néchache, pour leur enthousiasme, nos discussions fructueuses et leurs participations dans la réalisation de cette étude et des différentes communications scientifiques nationales et internationales en découlant. En particulier, je tiens à remercier le Dr. Catalin Harnagea pour sa grande disponibilité, ses connaissances étendues en microscopies à balayage de sonde ainsi que dans bien d'autres domaines scientifiques; je le remercie ici particulièrement son encadrement bienveillant.

Merci également à François Normandin et au Dr. Teodor Veres de l'Institut des Matériaux Industriels du Conseil National de Recherches du Canada à Boucherville pour leur collaboration fructueuse dans la mesure et l'analyse des résultats concernant le transport électronique et le magnétisme et de leur contribution dans la communication de ces résultats. Je tiens également à remercier les Dr. Marin Alexe et Dr. Lucian Pintilie du 'Max Planck Institute for Microstructure Physics' à Halle (Allemagne) pour leur collaboration spontanée dans la mesure

et l'interprétation des résultats sur les propriétés ferroélectriques et de transport du BiFeO_3 et pour leur contribution dans la communication de ces résultats.

Un grand merci également au Professeur Gianluigi A. Botton et à Lina Gunawan du "Brockhouse Institute for Materials Research" de l'université McMaster, pour m'avoir accueilli, lors d'un séjour très agréable de quelques jours à Hamilton, et de m'avoir permis de participer à la préparation de mes échantillons pour leur observation au microscope électronique en transmission. Merci aussi pour leur collaboration efficace et la somme de travail conséquente qu'ils ont effectuée pour la mesure, l'interprétation et la communication des résultats de microscopie électronique en transmission.

Merci encore au Dr. Mangala Prasad Singh et au Prof. Patrick Fournier du Regroupement Québécois Sur les Matériaux de Pointe au département de Physique de l'Université de Sherbrooke, pour s'être investis dans la mesure, l'analyse et la communication des résultats sur le magnétisme de mes hétérostructures.

Pour terminer, je remercie toutes les personnes: collègues et amis, professeurs, étudiants, stagiaires et membres du personnel de l'INRS - ÉMT, que j'ai rencontrés et côtoyés au cours de ces années et qui ont contribué à rendre cette période productive et agréable.

Plus généralement, je remercie également tous les enseignants et tous les collègues que j'ai rencontrés au cours de mon cursus scolaire et professionnel, de m'avoir transmis leur savoir précieux, motivé et inspiré pour pouvoir réaliser un tel projet professionnel.

Et finalement, un grand merci à toutes les personnes agréables que j'ai eu la chance de rencontrer lors de mon séjour au Québec et dans les autres provinces du Canada.

Je terminerai en adressant mes remerciements les plus chaleureux à ma famille et à mes proches pour leur soutien sans réserve pendant toutes ces années.

Table des matières

Résumé	i
Remerciements	iii
Table des matières	v
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xvii
Introduction	1
1 Matériaux ferroïques et matériaux multiferroïques.....	5
1.1 <i>Ferroélectricité et Magnétisme.....</i>	<i>6</i>
1.1.1 Ferroélectricité et piézoélectricité	6
A) Ferroélectricité et matériaux ferroélectriques	6
<input type="checkbox"/> Découverte et développement de la ferroélectricité.....	6
<input type="checkbox"/> Origines et comportements de la ferroélectricité	6
<input type="checkbox"/> Pérovskites ferroélectriques	10
B) Fatigue ferroélectrique.....	10
<input type="checkbox"/> Matériaux à base de $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$.....	10
<input type="checkbox"/> Composés à structure pérovskite en couche - phases d'Aurivilius	11
<input type="checkbox"/> $Bi_4Ti_3O_{12}$ substitué aux éléments terres rares	13
C) Piézoélectricité	14
1.1.2 Magnétisme et ferromagnétisme	15
<input type="checkbox"/> Notions de magnétisme	15
<input type="checkbox"/> Domaines magnétiques et cycles d'hystérésis	18
1.2 <i>Matériaux multiferroïques monophasés et composites multiferroïques.....</i>	<i>19</i>
1.2.1 Matériaux multiferroïques monophasés	20
A) Boracites et perovskites	20
B) Cas du $BiFeO_3$ ferroélectrique/ antiferromagnétique	21
<input type="checkbox"/> Structure du $BiFeO_3$	22
<input type="checkbox"/> Propriétés électriques du $BiFeO_3$.....	24
<input type="checkbox"/> Propriétés magnétiques du $BiFeO_3$ massif.....	25
<input type="checkbox"/> Propriétés magnétiques du $BiFeO_3$ en couche mince	27
1.2.2 Composites multiferroïques.....	28
A) Composites multiferroïques.....	28
B) Composites multiferroïques sous forme de couches minces	28
<input type="checkbox"/> Hétérostructures en couches	28
<input type="checkbox"/> Hétérostructures transverses	29
1.3 <i>Objectif de notre recherche</i>	<i>31</i>
2 Dépôt et caractérisation des couches minces.....	33
2.1 <i>Dépôts par ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD).....</i>	<i>34</i>
2.1.1 Introduction à l'ablation laser	34
2.1.2 Les mécanismes de l'ablation laser	35
A) L'interaction du faisceau laser avec la surface de la cible	36
B) La dynamique de la matière ablatée	36
C) La condensation de la couche mince	36
2.1.3 Avantages et inconvénients de l'ablation laser	37

2.1.4	Croissance hétéroépitaxiale de couches minces.....	38
2.1.5	Élaboration de couches minces épitaxiales de SrRuO ₃ , Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂ et BiFeO ₃ par ablation laser.....	41
A)	Choix et préparation du substrat.....	41
B)	Procédure de dépôt par ablation laser.....	43
2.2	La diffraction de rayon X (X-Ray Diffraction, XRD).....	48
2.3	La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) et les techniques de microscopie à balayage de force (Scanning Force Microscopy, SFM).....	50
2.3.1	Microscopie à force atomique.....	50
2.3.2	Microscopie à balayage de force.....	52
A)	Microscopie à force piézoélectrique.....	52
B)	Microscopie à force magnétique.....	55
2.4	Mesures électriques.....	56
3	Hétérostructures épitaxiales de couches minces individuelles ferroélectriques et multiferroïques	61
3.1	L'électrode inférieure de SrRuO ₃ et son rôle.....	61
3.1.1	Microstructure.....	63
3.1.2	Propriétés électriques.....	65
3.2	Couches minces ferroélectriques de Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂	69
3.2.1	Analyse structurales de couches minces de Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂ sur SrRuO ₃ / SrTiO ₃ (001) et (111).....	69
A)	Structure cristalline (orientations cristallographiques et relations d'épitaxie).....	69
B)	Morphologies de surface.....	75
3.2.2	Propriétés ferroélectriques de couches minces de Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂ sur SrRuO ₃ / SrTiO ₃ (001) et (111).....	77
3.3	Couches minces multiferroïques de BiFeO ₃	81
3.3.1	Analyse structurales de couches minces de BiFeO ₃ sur SrRuO ₃ / SrTiO ₃ (001) et (111).....	82
A)	Structure cristalline (phases en présence, orientations cristallographiques et relations d'épitaxie).....	84
	□ Influence de la pression partielle d'oxygène et de la température de synthèse	84
	□ Stabilisation du BiFeO₃ par contraintes	89
	□ Synthèse sur SrTiO₃ (001) et (111)	91
	□ Orientations dans le plan de la surface du substrat	94
B)	Bilan des propriétés structurales des couches minces épitaxiées de BiFeO ₃	96
C)	Morphologies de surface.....	97
3.3.2	Propriétés ferroélectriques de couches minces de BiFeO ₃ sur SrRuO ₃ / SrTiO ₃ (001) et (111).....	103
A)	Anisotropie ferroélectriques du BiFeO ₃ en couche mince.....	103
B)	Influence de la qualité cristalline et de la stoechiométrie.....	105
	□ Densité de courant résistivité	105
	□ Cycles d'hystérésis	112
	□ Compromis coercivité / résistivité	114
	□ Limitations sur l'épaisseur	121
C)	Bilan des propriétés ferroélectriques des couches minces épitaxiées de BiFeO ₃	126
3.3.3	Propriétés magnétiques de couches minces de BiFeO ₃	127
4	Composites multiferroïques nanostructurées d'hétérostructures bicouches épitaxiales	131
4.1	Formation de composites multiferroïques nanostructurées.....	132
4.1.1	Croissance de multicouches BiFeO ₃ - Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂ sur SrTiO ₃ (001).....	132

A)	Influence des conditions de synthèse sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques	132
B)	Influence de la séquence de dépôt des multicouches sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques	137
C)	Influence du jeu de contraintes à l'interface BFO/BLT sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques	140
4.1.2	Croissance de multicouches $\text{BiFeO}_3 - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur SrTiO_3 (111)	144
A)	Influence de la séquence de dépôt des multicouches sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques	145
B)	Influence de l'épaisseur d'une couche de BLT (104) sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques	150
C)	Orientations dans le plan de la surface du substrat.....	153
D)	Localisation et distribution des phases	155
4.1.3	Bilan des propriétés structurales des multicouches $\text{BiFeO}_3 - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	162
4.2	<i>Propriétés ferroélectriques de multicouches $\text{BiFeO}_3 - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur $\text{SrRuO}_3 / \text{SrTiO}_3$ (001) et (111)</i>	163
4.2.1	Propriétés ferroélectriques de multicouches $\text{BiFeO}_3 - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur $\text{SrRuO}_3 / \text{SrTiO}_3$ (001)	163
4.2.2	Propriétés ferroélectriques de multicouches $\text{BiFeO}_3 - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur $\text{SrRuO}_3 / \text{SrTiO}_3$ (111)	168
A)	Influence d'une couche de BLT (104) sur les propriétés de transport et sur les propriétés ferroélectriques	169
B)	Influence de la séquence de dépôt des multicouches sur les propriétés de transport et sur les propriétés ferroélectriques	174
4.2.3	Bilan des propriétés ferroélectriques de multicouches $\text{BiFeO}_3 - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	176
4.3	<i>Propriétés magnétiques de multicouches (nanocomposite) $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3] - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$</i>	177
4.4	<i>Propriétés mmultiferroïques à l'échelle nanométriques de multicouches (nanocomposite) $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3] - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$</i>	180
4.4.1	Réponse piézoélectrique à l'échelle nanométrique.....	180
4.4.2	Observation des domaines magnétiques et commutation de l'aimantation à l'échelle nanométrique.....	182
A)	Réponse magnétique intrinsèque	183
B)	Réponse sous champ magnétique appliqué	184
Conclusion	187
Annexes	193
Annexe A - Spectrogrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)	195
Annexe B - Estimation de la température de synthèse	211
Annexe C - Synthèse par PLD des hétérostructures à base de BiFeO_3	213
Annexe D - Distinction entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 par Spectroscopie de photoélectrons (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	217
Publications personnelles	219
Références	221

Liste des figures

Figure 1.1: Cycle d'hystérésis ferroélectrique présentant la commutation de la polarisation macroscopique des matériaux ferroélectriques en fonction du champ électrique appliqué, ainsi qu'une configuration microscopique des domaines ferroélectriques donnant lieu à cette polarisation macroscopique.....	9
Figure 1.2: Schéma illustrant la maille élémentaire des matériaux ferroélectriques à structure pérovskite.....	10
Figure 1.3: Maille élémentaire de la structure pérovskite en couche $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	12
Figure 1.4: Structure cristalline du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	13
Figure 1.5: Cycle d'hystérésis magnétique caractéristique du comportement ferromagnétique de l'aimantation macroscopique, ainsi qu'une configuration microscopique des domaines ferromagnétiques donnant lieu à cette aimantation macroscopique.....	19
Figure 1.6: Maille élémentaire hexagonale du BiFeO_3 . Figure adaptée d'après Ruetter et al.	22
Figure 1.7: Déplacements des ions dans le BiFeO_3 par rapport à la cellule pérovskite idéale. Figure adaptée d'après Michel et al. ⁵⁶	23
Figure 1.8: (A) Représentation schématique de la structure R3c rhomboédrique construite à partir de (B) deux cellules unitaires pérovskites cubiques. Les cations sont déplacés le long de la direction [111] par rapport aux anions, et les octaèdres d'oxygène tourné alternativement en sens opposé autour de l'axe [111]. (B) Figure adaptée d'après Ederer et Spaldin.....	23
Figure 1.9: Schéma illustrant la structure antiferromagnétique du BiFeO_3 . Figure adaptée d'après Thery.....	25
Figure 1.10: Représentation schématique de la spirale cycloïdale antiferromagnétique de spin de période 64 nm dans le BiFeO_3 massif. Les flèches indiquent la direction du moment magnétique de Fe^{3+} selon le modèle discuté par Sosnowska et al. ⁶⁴ Figure adaptée d'après Lebeugle et al.	26
Figure 1.11: (a) Représentation de l'épitaxie latérale entre les phases spinelle (CoFe_2O_4) et pérovskite (BaTiO_3) d'une hétérostructure transverse épitaxiée sur substrat pérovskite (SrTiO_3) à l'échelle atomique. (b) Illustration schématique d'une couche mince de nanostructures auto-assemblées de BaTiO_3 - CoFe_2O_4 formée sur le substrat SrTiO_3 recouvert de SrRuO_3 . Figure adaptée d'après Zheng et al. ²	30
Figure 2.1: Représentation schématique de l'équipement d'ablation laser.....	35
Figure 2.2: Représentation schématique de la germination et de la croissance d'une couche mince.....	37
Figure 2.3: Principaux modes pour la croissance de couches minces.....	40
Figure 2.4: Schéma représentant la géométrie et les angles utilisés par un dispositif de diffraction avec un berceau d'Euler 'quatre-cercles'.....	48
Figure 2.5: Représentation schématique du fonctionnement de l'AFM.....	52
Figure 2.6: Représentation schématique d'une hétérostructure capacité ferroélectrique.....	56
Figure 2.7: Montage Sawyer-Tower pour la mesure du cycle d'hystérésis ferroélectrique (polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E).	56
Figure 2.8: Réponse d'une capacité ferroélectrique (cycle d'hystérésis et courant de commutation) à une séquence d'impulsions de tension triangulaire lors d'une mesure dynamique de cycle d'hystérésis.....	59
Figure 3.1: Correspondance entre systèmes orthorhombique (a) et pseudo-tétragonal (b) du SrRuO_3 . Figure adaptée d'après Zakharov et al. ¹²⁸	62
Figure 3.2: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de SrRuO_3 de 200 nm d'épaisseur déposées sur substrats SrTiO_3 orientés (001) et (111), à une température du substrat de 750 °C.....	64

Figure 3.3: Images topographiques AFM (a): $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ et (b) : $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$), de surfaces de couches minces de SrRuO_3 (200nm) synthétisées sur substrats SrTiO_3 orientés (a) (001) et (b) (111), et déposées à 750°C	65
Figure 3.4: (a) Dépendance de la résistivité ρ en fonction de la température pour des couches minces de SrRuO_3 (200nm) synthétisées sur substrats SrTiO_3 orientés (001) et (111) et déposées à 750°C . (b) Dérivées des courbes (a) indiquant la température de transition de phase TC $\sim 150\text{K}$	66
Figure 3.5: (a) Dépendance de la résistivité en fonction de la température de dépôt, de couches minces de SrRuO_3 d'environ 200nm d'épaisseur déposées sur substrat SrTiO_3 . (b) Dépendance de la résistivité en fonction de l'épaisseur des couches minces de SRO déposées sur substrat SrTiO_3 (111), à une température de substrat d'environ 750°C	67
Figure 3.6: spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (a) (001) et (b) (111) recouverts de SrRuO_3	70
Figure 3.7: [(a) et (b)] ϕ scans de couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (001) recouverts de SrRuO_3 : (a) réflexion BLT 118 à $\psi = 50.7^\circ$ et (b) réflexion STO 011 à $\psi = 45^\circ$. [(c) et (d)] ϕ scans de couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (111) recouverts de SrRuO_3 : (c) réflexion BLT 0014 à $\psi = 56.4^\circ$ et (b) réflexion STO 002 à $\psi = 54.7^\circ$	72
Figure 3.8: Représentation schématique des relations d'épitaxie du BLT sur SrTiO_3 ; (a) $\text{BLT}(001)\parallel\text{SrTiO}_3(001)$ et (b) $\text{BLT}(104)\parallel\text{SrTiO}_3(111)$ avec indexation cristallographique du BLT en système orthorhombique. (a) et (b) adaptées d'après. ¹²⁰ (c) Correspondance entre systèmes tétragonal et orthorhombique du BLT.	74
Figure 3.9: Image haute résolution en champ sombre annulaire (ou ADF pour Annular Dark Field) réalisée par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron microscopy), à l'interface BLT/SRO de la coupe transverse d'une hétérostructure épitaxiale BLT / SRO déposée sur STO(111).	75
Figure 3.10: Images topographiques AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) de surfaces de couches minces de couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (a) (001) et (b) (111) recouverts de SrRuO_3	76
Figure 3.11: Image, réalisée par microscopie optique, de la surface de la couche mince de BLT sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 présentée Figure 3.10(a).....	76
Figure 3.12: Représentation schématiques des composantes normales " P_\perp " de la polarisation de couches minces de BLT d'orientations (001), (104) et (100).	77
Figure 3.13: Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 2 kHz pour plusieurs valeurs de champ électrique appliqué E, pour des couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (a) (001) et (b) (111) recouverts de SrRuO_3 . (c) Dépendance fréquentielle du cycle d'hystérésis et (d) caractérisation de la fatigue ferroélectrique pour une couche mince de BLT déposée sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 . L'insert Figure 3.13(d) présente les cycles d'hystérésis avant (courbe noire) et après (courbe rouge) application des cycles de commutation.	80
Figure 3.14: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur, déposées sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 . Les couches minces ont été déposées à différentes températures pour les types de procédés A (a) et B (b) (respectivement: cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent; et cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C). "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable.....	88
Figure 3.15: Comparaison de spectrogramme XRD θ - 2θ de couches minces de BiFeO_3 de 100 nm et 200 nm d'épaisseur, déposées à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B (cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) sur un substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 ."?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable. La réflexion Pt 111 provient des plots de Pt déposés sur la couche de 100 nm en tant	

- qu'électrodes supérieures pour les caractérisations électriques ultérieures. L'insert de la Figure 3.15 permet de mieux visualiser la différence de l'état de contraintes du BFO sur la position angulaire des réflexions. 90
- Figure 3.16: Spectrogramme XRD θ - 2θ de couches minces de 200nm de BiFeO₃ déposées à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent; et cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C) sur substrats (a) SrTiO₃ (001) et (b) SrTiO₃ (111) recouverts de SrRuO₃. "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable. 92
- Figure 3.17: Figures de pôle XRD de la réflexion α -Fe₂O₃ (211) d'hétérostructures BFO/SRO sur STO orienté (a) (001) et (b) (111). L'angle 2θ fut fixé à 33.15° correspondant à la réflexion α -Fe₂O₃ 211. Le centre et le bord extérieur des couronnes des figures de pôle correspondent respectivement à $\psi=0^\circ$ et 90° ; $\psi=90^\circ$ correspond à la configuration pour laquelle la surface du substrat est parallèle au plan défini par les faisceaux de rayons X incident et réfléchi.... 93
- Figure 3.18: [(a) et (b)] ϕ scans de couches minces de BFO sur substrats SrTiO₃ orientés (001) recouverts de SrRuO₃: (a) réflexion BFO 111 à $\psi = 55.1^\circ$ et (b) réflexion STO 111 à $\psi = 54.7^\circ$. [(c) et (d)] ϕ scans de couches minces de BFO sur substrats SrTiO₃ orientés (111) recouverts de SrRuO₃: (c) réflexion BFO 002 à $\psi = 55.1^\circ$ et (b) réflexion STO 002 à $\psi = 54.7^\circ$. Les couches minces de BFO furent déposées à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). 95
- Figure 3.19: Images topographiques AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) de surfaces de couches minces de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur déposées selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C) à (a) 595°C , (b) 640°C , et (c) 715°C sur des substrats de SrTiO₃ (001) recouverts de SrRuO₃. (d): Zoom ($0.9\mu\text{m} \times 1.2\mu\text{m}$) extrait de la région encadrée de la Figure 3.19(b) présentant les excroissances à base carrée de Bi₂O₃ avec une meilleure résolution..... 98
- Figure 3.20: Images topographiques AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) de la morphologie de surface de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur déposées selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C) et à (a) 600°C , (b) 705°C , (c) 730°C , et (d) 765°C , sur des substrats de SrTiO₃ (001) recouverts de SrRuO₃. 99
- Figure 3.21: Images topographiques AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) de surfaces de couches minces de 200 nm de BFO déposées à $\sim 700^\circ\text{C}$ et à (a) selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C) et (b) selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C) sur des substrats SrTiO₃ (111) recouverts de SrRuO₃, et (c) d'une couche mince de 100nm de BFO déposée à $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B sur un substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃. 102
- Figure 3.22: Dépendance fréquentielle du cycle d'hystérésis de couches minces de 200 nm de BiFeO₃ déposées à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C) sur des substrats (a) SrTiO₃ (001) et (b) SrTiO₃ (111) recouverts d'une mince couche de SrRuO₃ épitaxiée..... 104
- Figure 3.23: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E, (b) Log(J) vs Log(E), (c) Ln(J/E) vs $E^{1/2}$, (d) Ln(J/E²) vs 1/E pour des couches minces de 200 nm de BFO déposées sur substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃ à différentes températures selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). (e) Extrait de la référence Yang et al.,¹⁵⁴ 2007: Ln(J/E²) vs 1/E pour $E > 0$ mesurés à différentes températures sur des hétérostructures de couches minces polycristallines Pt/BFO/SRO/STO(001). (f) Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_r^+ - P_r^-$ (g), du champ coercitif $2E_c = E_c^+ - E_c^-$ (h), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} - des films discutés (a) - (d). Pour (g) et (h), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz. 111

- Figure 3.24: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E , (b) $\text{Log}(J)$ vs $\text{Log}(E)$, (c) $\text{Ln}(J/E)$ vs $E^{1/2}$, (d) $\text{Ln}(J/E^2)$ vs $1/E$, pour des couches minces de 200 nm de BFO déposées sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent; et cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C). 117
- Figure 3.25: (a) Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_r^+ - P_r^-$ (b), du champ coercitif $2E_c = E_c^+ - E_c^-$ (c), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} - pour des couches minces de 200 nm de BFO déposées sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent; et cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C). Pour (b) et (c), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz. (d) Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 1 kHz pour différentes températures pour les films déposés selon le procédé A et (e) Caractérisation de la fatigue ferroélectrique des couches minces discutées (a) - (c). 118
- Figure 3.26: (a) Densité de courant de fuite J et (b) résistivité ρ en fonction du champ électrique appliqué E ; (c) $\text{Log}(J)$ vs $\text{Log}(E)$; (d) $\text{Ln}(J/E)$ vs $E^{1/2}$; (e) $\text{Ln}(J/E^2)$ vs $1/E$; (f) cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz; dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_{r+} - P_{r-}$ (g), du champ coercitif $2E_c = E_{c+} - E_{c-}$ (h), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} ; pour des couches minces de 100 nm et 200 nm de BFO déposées sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C). Pour (g) et (h), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz. 125
- Figure 3.27: Cycles d'hystérésis magnétiques (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) en réponses longitudinale et transverse d'une couche mince de 200 nm de BFO déposée sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C). 128
- Figure 3.28: Comparaison de la réponse magnétique (aimantation 'Long moment' en fonction du champ magnétique appliqué H) d'une couche mince de BFO et d'un monocristal orientés (111). . Figure adaptée d'après Bai et al.¹⁷⁰ 129
- Figure 4.1: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de multicouches de (100nm)BFO/(120nm)BLT, déposées sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent; et cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C). "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable. (b) est un zoom des spectrogrammes autour de la réflexion SrTiO_3 002, permettant de mieux visualiser la distribution des phases en présence de cette région. 135
- Figure 4.2: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de multicouches (100nm)BFO/(120nm)BLT et (120nm)BLT/(100nm)BFO, déposées sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C). "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable. (b) est un zoom des spectrogrammes (a) autour de la réflexion SrTiO_3 002, permettant de mieux visualiser la distribution des phases en présence de cette région. 138
- Figure 4.3: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de multicouches (100nm)BFO/BLT pour différentes épaisseurs de la couche de BLT: 0, 30, 60 et 120nm, déposées sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C). "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable. (b) est un zoom des spectrogrammes (a) autour

- de la réflexion SrTiO₃ 002, permettant de mieux visualiser la distribution des phases en présence de cette région. 141
- Figure 4.4: Spectrogrammes XRD θ -2 θ de multicouches (200nm)BFO/(220nm)BLT et (220nm)BLT/(200nm)BFO déposées sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). "S" désigne SrTiO₃. (b) est un zoom des spectrogrammes (a) autour de la réflexion SrTiO₃ 111, permettant de mieux visualiser la distribution des variantes de domaines de cette région. 147
- Figure 4.5: Spectrogrammes XRD θ -2 θ de multicouches (100nm)BFO/BLT pour différentes épaisseurs de la couche de BLT: 30, 60 et 120nm et de couche mince individuelle de 200nm de BFO (0nm BLT), déposées sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). (b) et (c) sont des zooms des spectrogrammes (a) respectivement autour de la réflexion SrTiO₃ 111 et γ -Fe₂O₃ 111, permettant de mieux visualiser la distribution des variantes de domaines du BFO et l'évolution des phases de BLT et de γ -Fe₂O₃ lorsque l'épaisseur de la couche de BLT augmente. (d) représente la taille des cristallites de BFO et de (α - ou γ -) Fe₂O₃ en fonction de l'épaisseur de la couche de BLT, estimée respectivement à partir des FWHM des réflexions BFO 111 et α -Fe₂O₃ 200 et γ -Fe₂O₃ 111. 151
- Figure 4.6: Figures de pôle XRD des réflexions BiFeO₃ (110), Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (117) et γ -Fe₂O₃ (400) de multicouches nanocomposite [γ -Fe₂O₃ – BiFeO₃]/ Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ sur STO (111). Les angles 2 θ furent fixés à 32.1°, 30.1° et 43.3° correspondant respectivement aux réflexions BiFeO₃ 110, Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 117 et γ -Fe₂O₃ 400. Le centre et le bord extérieur des couronnes des figures de pôle correspondent respectivement à $\psi=0^\circ$ et 90° ; $\psi=90^\circ$ correspond à la configuration pour laquelle la surface du substrat est parallèle au plan défini par les faisceaux de rayons X incident et réfléchi. 154
- Figure 4.7: Images par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron microscopy) d'une coupe transverse d'une multicouche (200nm) nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ / (220nm) BLT déposée sur substrat STO(111). (A) Image en champ sombre annulaire (ou ADF pour Annular Dark Field), et (C) et (D), cartographies chimiques par spectroscopie de dispersion des rayons X (ou EDX pour Energy Dispersive X-ray spectroscopy) pour le Fe (C) et le Bi (D). (B) représentation schématique de la localisation des phases dans la coupe transverse de la bi-couche (200nm) nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ / (220nm) BLT. 157
- Figure 4.8: Image en champ clair (ou BF pour Bright Field) par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) d'une coupe transverse d'une multicouche (200nm) nanocomposite BFO - γ -Fe₂O₃ / (220nm) BLT déposée sur substrat STO (111). Les flèches noires et blanches guident la visualisation des deux différents types d'orientations cristallographiques des grains de BFO. 158
- Figure 4.9: Images par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron microscopy) d'une coupe transverse d'une multicouche (220nm) BLT / (200nm) nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ déposée sur substrat STO (111). (A) Image en champ sombre annulaire (ou ADF pour Annular Dark Field), et (C) et (D), cartographies chimiques par spectroscopie de dispersion des rayons X (ou EDX pour Energy Dispersive X-ray spectroscopy) pour le Fe (C) et le Bi (D). (B) représentation schématique de la localisation des phases dans la coupe transverse de la bi-couche (200nm) nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ / (220nm) BLT. 160
- Figure 4.10: Images en champ sombre annulaire (ou ADF pour Annular Dark Field) par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) d'une coupe transverse d'une multicouche (220nm) BLT / (200nm)

- nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ déposée sur substrat STO(111). (B) est un zoom de (A) permettant de mieux visualiser le double jeu de contraintes imposées à un grain de BFO. 161
- Figure 4.11: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E , (b) $\text{Log}(J)$ vs $\text{Log}(E)$, (c) $\text{Ln}(J/E)$ vs $E^{1/2}$, (d) cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 2 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_{r+} - P_{r-}$ (e), et du champ coercitif $2E_c = E_{c+} - E_{c-}$ (f), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} - pour des multicouches de (100nm)BFO/(120nm)BLT, déposées sur substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃ épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent; et cible Bi_{1,1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). Pour (e) et (f), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 2 kHz. 166
- Figure 4.12: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E , (b) $\text{Log}(J)$ vs $\text{Log}(E)$, (c) cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_{r+} - P_{r-}$ (d) et du champ coercitif $2E_c = E_{c+} - E_{c-}$ (e), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} - de multicouches (110nm)[γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃] / BLT pour différentes épaisseurs de la couche de BLT: 30, 60 et 120nm ainsi que pour des couches minces de 230nm de BLT et de couches minces de 215nm de BFO déposées dans les mêmes conditions (c. à d. selon le procédé B avec cible Bi_{1,1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C) sur STO(111) recouvert de SRO épitaxié. Pour (d) et (e), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz. (f) Caractérisation de la fatigue ferroélectrique des hétérostructures discutées (a) - (e). (g) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E avant et après test de fatigue ferroélectrique pour des multicouches (110nm)[γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃] / (120nm)BLT. 173
- Figure 4.13: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E , (b) cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_{r+} - P_{r-}$ (c) et du champ coercitif $2E_c = E_{c+} - E_{c-}$ (d), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} pour des multicouches (210nm)BFO/(230nm)BLT et (230nm)BLT/(210nm)BFO déposées sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). Pour (c), et (d), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz. 175
- Figure 4.14: Cycles d'hystérésis magnétiques (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) en réponses longitudinale et transverse d'une multicouche (210nm) [BFO - γ -Fe₂O₃] / (230nm) BLT déposée sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃(111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). 178
- Figure 4.15: Cycles d'hystérésis magnétiques (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) en réponses longitudinale et transverse d'une multicouche (230nm) BLT / (210nm) [BFO - γ -Fe₂O₃] déposée sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃(111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). 179
- Figure 4.16: Caractérisation par microscopie à force piézoélectrique (PFM) d'une multicouche (210nm) [BFO - γ -Fe₂O₃] / (230nm) BLT déposée sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃(111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). (a) Image topographique AFM ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) et (b) image de la réponse piézoélectrique PFM hors plan ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) après polarisation de la surface sous -10V (aire carrée sombre, $15 \times 15 \mu\text{m}^2$), puis sous +10V pour une région interne de plus faible surface (aire carrée de contraste clair, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). (c) Cycles d'hystérésis du coefficient piézoélectrique en fonction du champ électrique

- appliqué des réponses dans le plan (x -PFM) et hors plan (z -PFM) d'une région isolée autour d'un grain dont la polarisation fut commutée [région encerclée dans (b)]..... 182
- Figure 4.17: Caractérisation par microscopie à force magnétique (MFM) de la surface vierge (non soumise à un champ magnétique) d'une multicouche (210nm) [BFO - γ -Fe₂O₃] / (230nm) BLT déposée sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ (111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$. Topographie AFM (a) et signal MFM (b) (taille des images: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). 183
- Figure 4.18: Observation de la commutation de l'aimantation par microscopie à force magnétique (MFM) de la surface d'une multicouche (210nm) [BFO - γ -Fe₂O₃] / (230nm) BLT déposée sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ (111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$. Images MFM ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) après application d'un champ magnétique d'amplitude 2860 Oe (Nord); l'aimantation de la phase magnétique pointe vers le bas et procure un contraste sombre (a), puis après application d'un champ magnétique de direction opposée (Sud) et d'amplitude 2860 Oe, l'aimantation de la phase magnétique pointe vers le haut, et procure un contraste clair (b). 185
- Figure 5.1: Capacités en fonction de la tension (alternative) appliquée d'une multicouche [BFO - γ -Fe₂O₃](111)/BLT(104) déposée sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃(111) pour une succession d'excitations magnétiques de différentes natures. Ordre chronologique des excitations magnétiques: aucun champ appliqué; application d'un champ magnétique d'amplitude ~ 2860 Oe de direction Nord vers Sud NS dans le plan de la surface du substrat; retrait du champ appliqué; application d'un champ magnétique d'amplitude ~ 2860 Oe de direction Sud vers Nord SN dans le plan de la surface du substrat. 191

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Désaccords de maille entre SrTiO ₃ et SrRuO ₃ , BiFeO ₃ et Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂	43
Tableau 2.2 : Paramètres de dépôt de couches minces de SrRuO ₃ (SRO) épitaxiées sur SrTiO ₃ (STO) par ablation laser avec laser eximère KrF opérant à 248 nm.	45
Tableau 2.3 : Paramètres de dépôt de couches minces de BLT épitaxiées sur SRO ou STO par ablation laser avec laser eximère KrF opérant à 248 nm.....	47
Tableau 3.1 : Températures de synthèse, pressions partielles d'oxygène, et épaisseur des couches les plus utilisées dans la littérature pour la synthèse par ablation laser (PLD) de couches minces de BiFeO ₃ monophasées ayant de bonnes propriétés multiferroïques.	83
Tableau 3.2 : Relation entre température de synthèse et qualité cristalline de la phase de BiFeO ₃ pour des couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur, déposées selon le procédé B sur substrat SrTiO ₃ (001) recouvert de SrRuO ₃	87
Table 3.3 : Rugosités R_{RMS} et R_{max} de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur déposées selon le procédé A à 595, 640 et 715 °C.	98
Tableau 3.4 : Rugosités R_{RMS} et R_{max} de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur déposées selon le procédé B à 600, 705 et 730 et 765 °C.....	99
Tableau 3.5 : Position angulaire 2θ de la réflexion BFO (001) des couches minces de 200nm BFO déposées à différentes températures selon le procédé B sur substrats STO (001) recouverts de SRO.	114
Tableau 4.1 : Relation entre <i>état de contrainte / qualité cristalline des phases de BFO et de BLT</i> et nature de la phase secondaire développée au sein de couches minces de BFO pour des multicouches BFO/BLT déposées sur STO 001 recouvert de SRO.....	142
Tableau 4.2 : Rugosités RMS et maximales de couches minces individuelles de 200nm de BFO et de BLT déposées sur substrat SrTiO ₃ recouvert de SRO pour les orientations (001) et (111) du substrat.	Error! Bookmark not defined.
Tableau 4.3 : Relation entre <i>état de contrainte / qualité cristalline de la phase de BFO</i> et nature de la phase secondaire développée au sein de couches minces de BFO.	149
Tableau 4.4 : Caractéristiques des cycles d'hystérésis magnétiques des couches nanocomposites [γ -Fe ₂ O ₃ – BiFeO ₃]......	177

Introduction

La recherche sur les matériaux présentant simultanément un ordre ferromagnétique (ou tout autre forme d'ordre magnétique) et un ordre ferroélectrique connaît actuellement un essor florissant. Cette catégorie de matériaux est désignée par l'appellation « multiferroïque magnétoélectrique ». Le regain d'intérêt actuel, plus de 30 ans après les premières recherches effectuées dans les années 70, où aucun dispositifs ne fut cependant réalisé, est alimenté tant par la meilleure compréhension de la théorie mise en jeu que par les progrès des techniques expérimentales de fabrication et de caractérisation. D'une part, les méthodes de simulation numérique ont stimulé la découverte et l'étude de nouveaux matériaux multiferroïques et éclairci la compréhension des facteurs permettant le couplage entre les paramètres d'ordres magnétique et ferroélectrique. Et d'autre part la fabrication de couches minces monocristallines de haute qualité de ces matériaux, facilitée par les techniques de déposition en phase vapeur selon des procédés 'haute pression' telle l'ablation laser, a permis de synthétiser et d'étudier expérimentalement de nouvelles classes de matériaux multiferroïques.

Toutefois, le nombre de matériaux monophasés qui sont simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques présents dans la nature est très faible, car très peu de structures cristallines possèdent une configuration satisfaisant simultanément les exigences requises pour ces deux types d'ordres. L'oxyde ayant une structure de type double-pérovskite BiFeO_3 est l'un des matériaux multiferroïques les plus étudiés actuellement, car non seulement il possède une forte polarisation électrique et une aimantation satisfaisante, mais encore il est l'un des seuls à être multiferroïque à température ambiante. En effet le fait d'avoir une très haute température de Curie ($T_C \sim 830$ °C dans le cas du BiFeO_3) et une température de transition magnétique également élevée (Température de Néel $T_N \sim 370$ °C) est une propriété très convoitée dans les applications telles que les mémoires non volatiles ferroélectriques et l'électronique haute température. Néanmoins, la variabilité des résultats reportés dans la littérature, notamment les valeurs de polarisation et de champ électrique coercitif, qui est principalement attribuée au courant de fuite et aux défauts au sein des échantillons (monocristaux et couches minces) ainsi que la très faible résistance à la fatigue ferroélectrique, sont des problèmes qu'il reste à résoudre pour que les couches minces de BiFeO_3 constituent un candidat potentiel sérieux pour les dispositifs intégrés microélectroniques comme par exemple en tant qu'unité de stockage des mémoires ferroélectriques non volatiles. De plus, l'origine de la forte aimantation au sein des couches ultrafines de BiFeO_3 nécessite des éclaircissements. En effet, des études récentes sur les

propriétés magnétiques des couches minces de BiFeO_3 suggèrent que les fortes valeurs d'aimantation observée ne sont pas une propriété intrinsèque mais proviennent d'inclusions de phase secondaire ferrimagnétique de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure spinelle qui se développent lors de la relaxation de la phase de BiFeO_3 .¹ Ces phases parasites apparaissent aux joints de grains lors de la synthèse à haute température ou à pression d'oxygène modérée, particulièrement dans les régions contenant des défauts structuraux au sein des couches minces de BiFeO_3 .

La possibilité de contrôler à l'échelle atomique la croissance des couches minces permet en principe de concevoir de nouveau type de métamatériaux multiferroïques sous diverses formes, super-réseaux multicouches, composites bi- ou multiphasés, etc. permettant d'obtenir des ordres magnétiques particuliers ainsi que des symétries pouvant générer une augmentation de la polarisation. Bien que les récents résultats expérimentaux dans ce domaine soient très prometteurs, la compréhension des phénomènes magnétoélectriques observés reste spéculative et les problèmes de transport électrique ne sont que partiellement surmontés.

Actuellement, le seul mécanisme de couplage magnétoélectrique présentant une réponse magnétoélectrique suffisante pour des applications pratiques est associé au couplage des contraintes dans les zones piézoélectriques et magnétostrictives d'une hétérostructure. Cela peut cependant avoir un effet inverse et l'effet des contraintes hétéroépitaxiales imposées par le substrat dans les hétérostructures multicouches réduit parfois considérablement la réponse piézoélectrique et le couplage magnétoélectrique tels qu'ils seraient générés par la déformation du réseau cristallin dans le matériau massif. Il a été montré récemment que dans le cas des hétérostructures verticales telles que les nanocomposites épitaxiées en 3 dimensions, constituées par exemple de phase ferroélectrique de structure pérovskite et de phase ferrimagnétique de structure spinelle, les interfaces entre les phases ferroélectrique et ferrimagnétique possèdent des surfaces effectives beaucoup plus importantes et réduisent ainsi considérablement l'effet des contraintes imposées par le substrat.² Les très forts couplages magnétoélectriques récemment obtenus sont des résultats très prometteurs pour l'application pratique de ce type de systèmes composites dans des dispositifs intégrés réels. Cependant, le contrôle et la conception de tels métamatériaux demeurent délicats, la compréhension des mécanismes de couplage reste à approfondir, et la fiabilité de leurs propriétés ferroélectriques ainsi que de leurs propriétés de transport encore inconnues.

En parallèle, l'amélioration de la très faible résistance à la fatigue ferroélectrique de couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ (matériau ferroélectrique d'ores et déjà utilisé industriellement dans les mémoires non-volatiles ferroélectriques) fut obtenue par l'utilisation de couches de

$(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (matériau ferroélectrique isolant).^{3,4} En effet, les forts courants de fuite traversant généralement les couches minces individuelles de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$, furent filtrés par le pouvoir isolant des couches de $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dans des hétérostructures de couches minces $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} / \text{Pb}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3 / (\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Ainsi, la résistance à la fatigue ferroélectrique de telles hétérostructures multicouches fut bien supérieure à celle des couches individuelles de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$.

Motivée par ces études, notre recherche a pour but principal de réaliser un dispositif multiferroïque de couches minces épitaxiées à base de BiFeO_3 conservant les avantages du BiFeO_3 et s'affranchissant de ses limitations. Autrement dit, réaliser un système multiferroïque à température ambiante possédant une forte polarisation, une forte résistivité électrique, une importante résistance à la fatigue ferroélectrique, ainsi que de bonnes propriétés magnétiques, intrinsèques ou extrinsèques. L'étude de l'influence de l'insertion de couches minces isolantes épitaxiées de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ au-dessus ou au-dessous de la couche de BiFeO_3 sur les propriétés ferroélectriques du système de couches sera présentée. Nous présenterons également l'étude détaillée des configurations (orientations cristallographiques, et états de contraintes) pour lesquelles des inclusions de maghémite épitaxiées se développent au sein de couches minces de BiFeO_3 du système multicouches BiFeO_3 - $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, et comment ces inclusion peuvent améliorer les propriétés magnétiques du système considéré.

Ce mémoire s'articule de la manière suivante:

Après la section introduisant le cadre dans lequel s'inscrit cette étude, le chapitre premier présente un récapitulatif des phénomènes physiques qui y seront utilisés et discutés. Le chapitre 2 décrit la technique de synthèse utilisée pour la réalisation des différentes couches minces (souvent épitaxiées) qui apparaissent dans cette étude. Il présente aussi les méthodes de caractérisation des propriétés structurales et multiferroïques des couches minces réalisées. Les chapitres 3 et 4 constituent le cœur de cette étude et présentent les résultats expérimentaux obtenus. Le chapitre 3 présente et discute les résultats expérimentaux obtenus pour les couches minces - considérées individuellement – qui composent l'hétérostructure nanocomposite multiferroïque finale. Le chapitre 4, quant à lui, traite des résultats des hétérostructures finales, c'est-à-dire des bicouches à base de deux couches: une couche multiferroïque nanostructurées composée d'une matrice de BiFeO_3 et d'inclusion épitaxiées de maghémite et une couche de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Enfin, la section finale récapitule les principaux résultats et discussions, ainsi que les conclusions tirées des résultats expérimentaux de cette étude et expose quelques perspectives d'avenir que cette étude suggère.

Chapitre 1

1 Matériaux ferroïques et matériaux multiferroïques

La présence simultanée de deux propriétés ferroïques au sein d'un matériau telles que la ferroélectricité et le ferromagnétisme, assurant un caractère multiferroïque à ce dernier, dépend principalement des propriétés cristallines du matériau ainsi que de la nature des éléments et de la stoechiométrie de la(des) phase(s) le constituant. D'autre part, pour qu'un tel matériau soit utilisable pour des applications pratiques, certaines caractéristiques fonctionnelles doivent au préalable être optimisées voire modifiées. Ceci nécessite alors une mise en forme spécifique du matériau (réalisation du matériau sous forme de couche mince, sélection d'une orientation cristallographique particulière du matériau) voire une utilisation de matériaux supplémentaires dont les propriétés fonctionnelles procurent au système final des caractéristiques plus performantes que le simple matériau de base.

Ce chapitre introduit les notions nécessaires à la bonne compréhension des résultats présentés dans cette thèse et de leur discussion, c'est-à-dire les concepts de ferroélectricité, de ferromagnétisme et de multiferroïsme, discutant de leur nature et de l'origine des phénomènes physiques requis pour leur existence. Des exemples de matériaux sont fournis pour illustrer l'observation de ces phénomènes, et la nature et l'origine de leurs performances et de leurs limitations seront également discutées pour appréhender les défis technologiques existant pour la future utilisation de ces matériaux dans les applications pratiques.

1.1 Ferroélectricité et Magnétisme

1.1.1 Ferroélectricité et piézoélectricité

A) Ferroélectricité et matériaux ferroélectriques

- **Découverte et développement de la ferroélectricité**

La ferroélectricité fut observée pour la première fois en 1921, par Joseph Valasek pour un sel de tartrate de potassium et de sodium tétrahydraté ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) préparé pour la première fois aux alentours de 1655-1675 par Elie Seignette, ou son fils Pierre, tous deux pharmaciens à la Rochelle. Pendant longtemps ce matériau fut connu sous le nom de « *Sel de la Rochelle* » ou « *Sel de Seignette* ». Vu sa composition chimique et sa structure cristallographique complexe, les recherches sur la ferroélectricité ne furent pas poussées très loin. Une étape majeure dans l'étude des matériaux ferroélectriques fut réalisée ultérieurement lors de la découverte au début des années 1950 des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite: BaTiO_3 , PbTiO_3 , etc. Ces matériaux ayant tous une structure semblable et relativement simple ont alors permis le développement de la théorie de la ferroélectricité.

- **Origines et comportements de la ferroélectricité**

Selon leurs symétries, les cristaux peuvent être divisés en 32 classes (groupes). 11 classes possèdent un centre de symétrie et sont appelés centro-symétriques (non polaires). Dans un cristal centro-symétrique, les centres de symétrie des charges de types opposés coïncident toujours empêchant ainsi l'existence d'un dipôle électrique. Les 21 autres classes ne possèdent pas de centre de symétrie. L'absence de centre de symétrie est une condition nécessaire au comportement piézoélectrique du cristal, comportement défini par un changement de polarisation électrique sous l'effet d'une contrainte appliquée au cristal. L'effet piézoélectrique est réversible et le phénomène réciproque, à savoir le changement d'état de contrainte lors de l'application d'un

champ électrique, est appelé effet piézoélectrique inverse. L'absence de centre de symétrie permet ainsi un déplacement entre les ions positifs et négatifs dans le cristal, ce qui se traduit alors par l'existence d'un dipôle électrique. Le cristal est alors anisotrope et possède un ou plusieurs axes polaires et les propriétés d'un tenseur d'ordre impair. En dehors d'une exception (c. à d. le groupe 432 sans centre de symétrie mais possédant d'autres opérations de symétrie qui empêchent l'existence d'un axe polaire), tous les matériaux dont les structures cristallines appartiennent à l'un des groupes non centro-symétriques présentent l'effet piézoélectrique.

Parmi les 21 classes non centro-symétriques, 10 permettent l'obtention d'un axe polaire unique. On dit des cristaux possédant une structure cristalline appartenant à ces classes, qu'ils sont axisymétriques. Ils peuvent ainsi être polaires, et présenter une polarisation spontanée (moment dipolaire permanent). L'amplitude d'une telle polarisation spontanée dépend de la température. Autrement dit, lorsque la température varie, l'amplitude de la polarisation change et des charges électriques peuvent être observées sur les faces du cristal perpendiculaires à l'axe polaire. On parle alors d'effet pyroélectrique. Les dix classes autorisant la présence d'un axe polaire unique sont appelées classes pyroélectriques. Les cristaux ferroélectriques appartiennent à la famille des pyroélectriques, mais constituent un sous groupe pour lequel la direction de la polarisation spontanée peut être inversée au moyen d'un champ électrique externe.

Un cristal est alors dit ferroélectrique lorsqu'il possède au moins deux orientations d'équilibre (ou positions d'équilibre) de la polarisation spontanée (grandeur vectorielle) en l'absence de champ électrique externe, et la polarisation spontanée peut être commutée d'une orientation d'équilibre à l'autre par un champ électrique. Il existe deux types principaux de comportement ferroélectrique: (i) le comportement displacif et (ii) le comportement ordre-désordre.

- (i) Lorsque le moment électrique dipolaire permanent est généré par le déplacement des ions par rapport à leurs positions de haute symétrie on parle alors de comportement ferroélectrique de type displacif.
- (i) On parle de transition ordre-désordre lorsqu'au dessus d'une température critique, appelée température de Curie ferroélectrique ($T > T_C$) l'énergie thermique devient suffisante pour permettre le mouvement aléatoire des ions d'une position d'équilibre à une autre, empêchant ainsi un état asymétrique fixé. Lorsque la température est inférieure à T_C , l'ion est figé à une position hors du centre donnant ainsi naissance à un moment dipolaire d'amplitude non négligeable. Les phénomènes considérés dans le cas du comportement ferroélectrique de type ordre-désordre sont donc les suivant:

- un moment dipolaire existe dans chaque maille élémentaire, mais à haute température leurs directions sont aléatoires.
- Lorsque la température est plus faible, les dipôles s'ordonnent et s'alignent dans la même direction au sein d'un même domaine.

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par leur dépendance de la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E qui décrit un cycle d'hystérésis ferroélectrique tel que le présente la Figure 1.1. Le cycle d'hystérésis provient de la présence de domaines ferroélectriques dans le cristal. Dans un cristal ferroélectrique polydomaine, les polarisations et leurs orientations sont parallèles les unes aux autres dans une région de l'espace donnée (la ferroélectricité est un phénomène collectif), mais chaque domaine a initialement une direction de polarisation spontanée propre différente de celle des autres domaines. Lorsqu'on applique un champ électrique externe DC, les polarisations individuelles s'alignent parallèlement à la direction du champ. Ceci se fait par l'accroissement de la taille des domaines dont l'orientation de la polarisation est proche du champ électrique appliqué, au détriment des autres domaines. En pratique, ce sont les parois des domaines qui croissent et qui bougent de façon à faire rapetisser les autres domaines. Le champ DC minimum nécessaire au déplacement des parois des domaines est la mesure *du champ coercitif* E_c . Lorsque - pour un matériau avec une polarisation spontanée globale nulle - le champ appliqué augmente au-delà du champ coercitif, la polarisation spontanée initiale augmente (courbe j) jusqu'à un maximum P_s qui s'appelle polarisation à saturation et correspond à toutes les polarisations individuelles orientées le long du champ appliqué ou presque. P_s est une grandeur caractéristique au matériau. Le renversement du champ électrique provoque une croissance des domaines ayant une polarisation opposée, donc une diminution de la taille des domaines précédemment créés et réintroduit le mouvement des parois des domaines, jusqu'à ce que le renversement de la polarisation spontanée soit complet dans les différentes régions. Pour un champ appliqué nul, le cristal possède une polarisation rémanente plus faible que la polarisation spontanée à saturation appelée *polarisation rémanente* P_r . Pour un champ inverse appliqué d'amplitude conséquente, la polarisation spontanée à saturation finale est de même amplitude que la polarisation spontanée initiale mais de sens opposé. L'aire du cycle d'hystérésis est fonction du travail nécessaire pour déplacer les parois des domaines. Ce travail est étroitement lié à la distribution de défauts dans le cristal et à la barrière d'énergie séparant les différents états d'orientation.

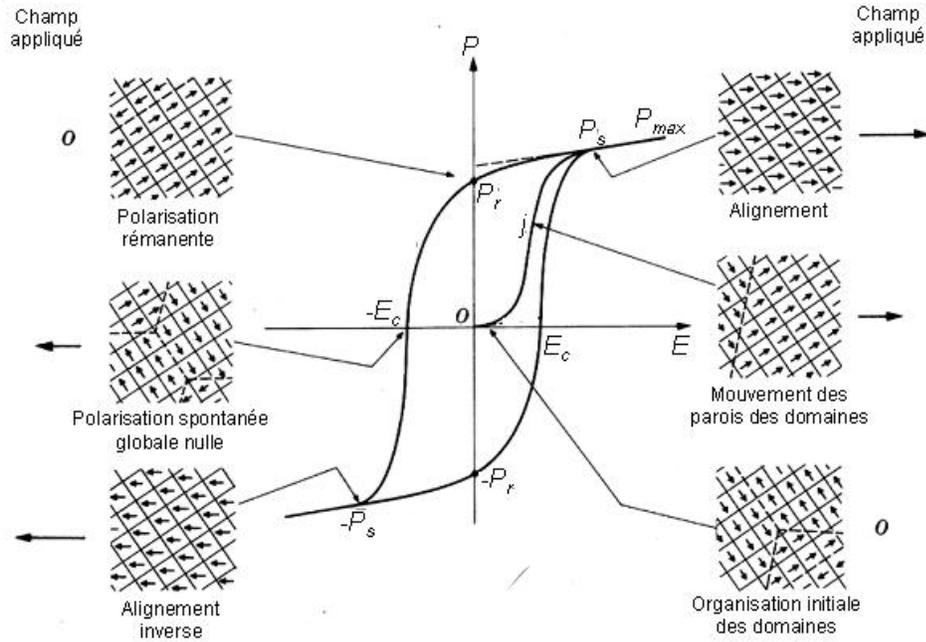


Figure 1.1: Cycle d'hystérésis ferroélectrique présentant la commutation de la polarisation macroscopique des matériaux ferroélectriques en fonction du champ électrique appliqué, ainsi qu'une configuration microscopique des domaines ferroélectriques donnant lieu à cette polarisation macroscopique.

- **Pérovskites ferroélectriques**

Les pérovskites ferroélectriques sont les matériaux ferroélectriques les plus étudiés et les plus utilisés. Une structure pérovskite parfaite possède une maille générale de type ABO_3 (cf. Figure 1.2) avec A : cation divalent ou trivalent et B : cation tétravalent ou trivalent. La pérovskite naturelle est le nom du minéral titanate de calcium $CaTiO_3$ mais l'exemple le plus connu de ferroélectrique ayant une structure pérovskite est celui du titanate de baryum $BaTiO_3$, qui explique bien l'origine de la ferroélectricité pour cette famille de matériaux. Dans la phase haute température cubique, le cation divalent Ba^{2+} est situé aux coins de la maille élémentaire, le cation tétravalent Ti^{4+} au centre et les anions O^{2-} au centre des faces d'un cube. Dans la phase basse température, un moment dipolaire existe dû au déplacement relatif des ions Ti^{4+} et O^{2-} par rapport à leur position de haute symétrie (dans la cellule unitaire cubique).

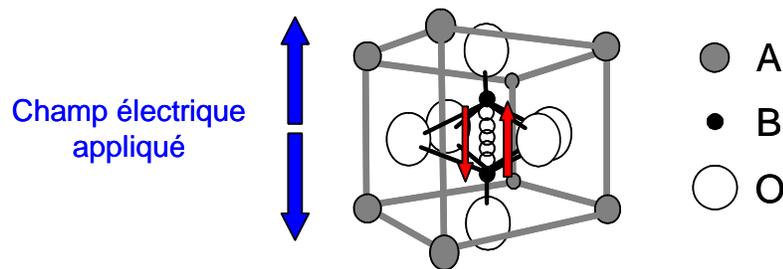


Figure 1.2: Schéma illustrant la maille élémentaire des matériaux ferroélectriques à structure pérovskite.

B) Fatigue ferroélectrique

- **Matériaux à base de $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$**

Les matériaux $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, ($0 < x < 1$), solution solide de $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$, aussi connus sous le nom de PZT, sont parmi les matériaux ferroélectriques conventionnels les plus utilisés dans la technologie FRAM («Ferroelectric Random Access Memory» en anglais pour mémoire vive ferroélectrique) compte tenu de leurs fortes valeurs de polarisation rémanente P_r et de leur relativement faible température de synthèse. Les matériaux à base de PZT possèdent la structure perovskite (cf Figure 1.2, avec Pb en site A et Zr ou Ti en site B) et présentent

généralement de fortes valeurs pour $2P_r$ ($2P_r = P_{r+} - P_{r-}$); dépendamment des éléments de substitution et des conditions de synthèses, et les valeurs rapportées sont comprises entre 20 et 70 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Cependant, pour une capacité réalisée avec une couche mince de PZT et des électrodes métalliques conventionnelles de Pt, la valeur de la polarisation rémanente est réduite après environ un million de répétition de cycles de lecture/écriture, ce qui est au moins trois ordres des grandeurs plus bas que les spécifications techniques (idéalement une mémoire intégrée doit pouvoir être lues $\sim 10^{14}$ - 10^{15} fois). Ce problème est appelé la "*fatigue*". Il peut être attribué à la présence de charges d'espace issues des défauts à l'intérieur du matériau ferroélectrique et à leur migration vers les électrodes.^{5,6} Ce problème est aussi relié, de manière plus globale, aux phénomènes existant près des interfaces entre les électrodes (inférieure et/ou supérieure) et le matériau ferroélectrique.^{7,8} Ces phénomènes englobent la présence des lacunes d'oxygène et leur rôle en tant que centres de piégeage de charges. De plus, des interfaces internes localisés dans la couche de PZT, tels que les parois de domaine ou les joints de grains influent également sur les propriétés ferroélectriques, dont la fatigue.^{9,10} Afin de s'affranchir du problème de fatigue, une modification de la nature des électrodes fut suggérée. Certains groupes de recherche remplacèrent les électrodes métalliques de Pt par des électrodes d'oxydes conducteurs tels que RuO_2 ^{11,12} et IrO_2 ¹³, ou bien avec des oxydes à structure perovskite tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)¹⁴ et $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ ¹⁵ ou encore avec des électrodes oxyde-métal hybrides.^{16,13,17,12} Le problème de fatigue dans les couches minces à base de PZT peut ainsi être atténué de manière significative. Toutefois, ces électrodes sont plus compliquées à synthétiser que des électrodes de métal pur.¹⁸ Par conséquent, la recherche de nouveaux matériaux candidats présentant une bonne résistance à la fatigue sur électrodes de Pt est primordiale.

- **Composés à structure pérovskite en couche - phases d'Aurivilius**

Le $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) est un matériau ferroélectrique qui a émergé ces dernières années.¹⁹ Il fut découvert que les couches minces de SBT ou d'oxydes similaires peuvent surmonter le problème de la fatigue même lorsqu'elles sont déposées sur des électrodes métalliques (par exemple de Pt). Comme l'indique la Figure 1.3, le SBT possède une structure perovskite en couche pour laquelle la double couche d'octaèdres TaO_6 est comprise entre les couches de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. On attribue aux couches de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ le fait de permettre au SBT, et au matériaux ayant une structure similaire, d'être insensible à la fatigue:¹⁹ ces couches, qui possèdent une densité de charges électriques positive déterminées (2 charges élémentaires par unité de formule), et

l'hypothèse aujourd'hui acceptée est que leur position dans le réseau autorégule la compensation des charges d'espaces provenant des lacunes d'oxygène près des électrodes. Cependant, les couches minces de SBT possèdent aussi des inconvénients. Elles présentent de faibles valeurs de polarisation rémanente ($2P_r$, comprises entre 4 et 16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).^{19,20,21,18,22} De plus, le SBT possède une haute température de synthèse (750-850 °C) nécessaire pour le dépôt de couches minces de haute qualité, ce qui compromet sa compatibilité avec les technologies actuelles de fabrication et d'intégration, et donc leur utilisation dans la fabrication de mémoires.

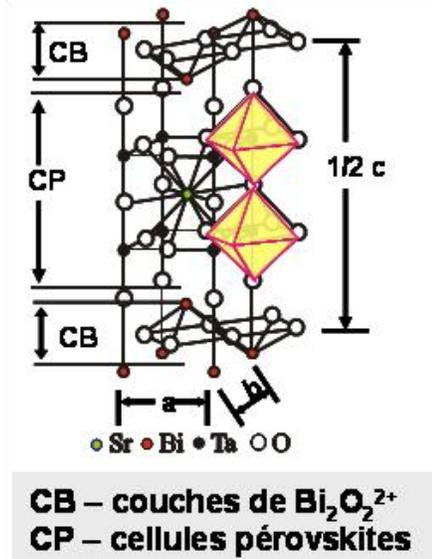


Figure 1.3: Maille élémentaire de la structure pérovskite en couche $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.

Les matériaux à structure pérovskite en couche sont également appelés phases d'Aurivillius. Les structures des phases d'Aurivillius peuvent être décrites comme la croissance alternée de cellules de type fluorite $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ et de blocs de pérovskite $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, pour lesquelles $n = 2, 3, 4$ et 5 .²³ Les sites A à coordination d'ordre 12 peuvent être occupés par des cations divalent ou trivalent tels que Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} , et les éléments terres rares, et les sites B de coordination d'ordre 6 sont généralement occupés par des cations plus petits tels que Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , et W^{6+} , constituant les octaèdres BO_6 .²⁴

SBT et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ appartiennent respectivement aux membres de la famille Aurivillius pour lesquels $n = 2$ et 3 . La structure cristalline exacte du SBT fut déterminée par Rae, Thompson et Withers sur monocristal à partir de résultats de mesures de diffraction de rayon X et de diffraction d'électrons. Comme l'indiquent les résultats, le SBT cristallise dans le groupe ponctuel de symétrie $\text{A2}_1\text{am}$ et possède une structure orthorhombique à paramètres de maille $a = 5.531 \text{ \AA}$, $b = 5.534 \text{ \AA}$, et $c = 24.984 \text{ \AA}$.²⁵ Le matériau ferroélectrique $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ est monoclinique

avec comme groupe ponctuel B1a1 mais peut être considéré comme pseudo-orthorhombique, avec $a = 5.4483 \text{ \AA}$, $b = 5.4092 \text{ \AA}$, et $c = 32.8111 \text{ \AA}$ ²⁶ comme présenté sur la Figure 1.4.

Compte tenu de leur plus importante polarisation rémanente, les monocristaux de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sont susceptibles d'être des candidats appropriés pour les dispositifs, puisqu'ils présentent une importante polarisation spontanée de $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ le long de leur axe cristallographique a .²⁷ Cependant les couches minces de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ présentent une forte fatigue, en dépit de la présence des couches compensatrices $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$.^{28,29,30} Cela est probablement lié au fait que la polarisation spontanée se trouve, dans ce matériau, orientée parallèlement aux plans de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ et non pas perpendiculairement comme dans le cas de SBT.

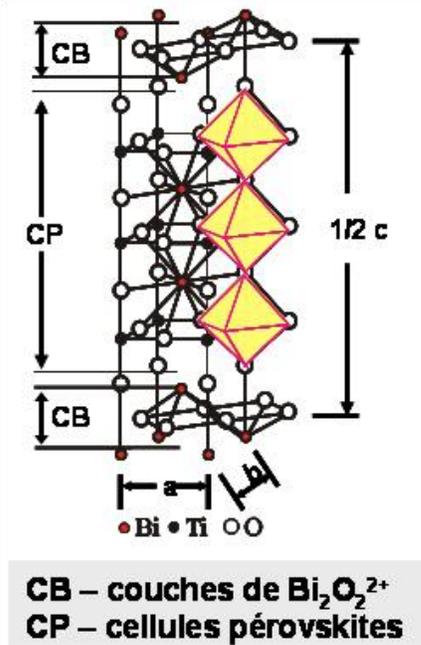


Figure 1.4: Structure cristalline du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

- **$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ substitué aux éléments terres rares**

En 1999, B. H. Park et al. présentèrent les couches minces de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, dans lesquelles ils avaient substitué une partie du Bi par du La, c'est à dire $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12})$, comme un matériau prometteur pour les applications aux FRAM.³¹ Ils déduisirent que, puisque certains des ions Bi des couches pseudo-pérovskite contenant les octaèdres TiO_6 étaient préférentiellement substitués par les ions La, la substitution au lanthane permettait d'améliorer la stabilité de l'ion oxygène dans le réseau $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (et donc de limiter la présence de lacunes d'oxygène) et de ce fait augmentait la résistance à la fatigue.³² De plus, ils optimisèrent le dopage et proposèrent de

privilégier le choix de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT, $x=0.75$), pour lequel le matériau présente la plus forte valeur de polarisation rémanente parmi celles des matériaux $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ modifié au La.³³ Les couches minces de BLT ($x=0.75$) présentent également une très bonne résistance à la fatigue. Par ailleurs, ces couches minces peuvent être déposées à des températures aussi basses que 650 °C, et leur valeur de polarisation rémanente est plus importante que celle des couches minces de SBT ($2P_r \sim 24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Cependant la substitution du cation Bi^{3+} par le cation La^{3+} réduit la distorsion structurale de l'octaèdre du bloc pérovskite, de telle façon qu'il diminue la polarisation spontanée par rapport à celle du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sans éléments de substitution.³⁴

Il fut également proposé de substituer le Bi de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ par d'autres éléments lanthanides tels que Nd, Sm, et Pr. Ces éléments sont d'un intérêt considérable car l'augmentation de polarisation spontanée du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et d'autres phases d'Aurivillius dépend de la distorsion structurale. Pour ces matériaux la rotation de l'octaèdre TiO_6 dans le plan a - b accompagnée de l'inclinaison de l'octaèdre par rapport à l'axe c est fortement accentuée par la substitution aux lanthanides du site de Bi de la couche pérovskite.^{26,34} Ainsi, la substitution en site de Bi par d'autres lanthanides de plus petit rayon ionique que celui du La augmente l'asymétrie et par voie de conséquence, la polarisation spontanée.^{35,36,37,38,39}

C) Piézoélectricité

Tous les cristaux ferroélectriques sont piézoélectriques L'effet piézoélectrique est un phénomène issu du couplage entre les propriétés mécaniques et électriques du matériau. Lorsqu'on applique une contrainte à un matériau piézoélectrique un potentiel électrique est généré. De la même manière, lorsqu'on applique un potentiel électrique une contrainte mécanique vient déformer le cristal piézoélectrique. Les équations de base décrivant ces deux effets en fonction des propriétés électriques et élastiques sont les suivantes:

$$\begin{aligned} S_{ij} &= s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k \\ D_i &= d_{ikl} T_{kl} + \epsilon_{ij}^T E_j \end{aligned} \quad (1.1),$$

avec D : vecteur de déplacement électrique; E : vecteur champ électrique; T : tenseur de contrainte mécanique; S : tenseur de déformation relative; d : tenseur de coefficient piézoélectrique; ϵ : tenseur de permittivité électrique (l'indice exposant T signifie à contrainte constante ou nulle); s : tenseur de compliance (l'indice exposant E signifie à champ électrique constant ou nul).⁴⁰

Nous verrons ultérieurement au paragraphe 2.3 de quelle manière nous pouvons estimer l'amplitude du coefficient piézoélectrique d_{33} (constante piézoélectrique traduisant la relation entre le champ appliqué dans la direction longitudinale et la déformation résultante dans cette direction) par microscopie à force piézoélectrique afin de déterminer l'uniformité des domaines ferroélectrique localement à l'échelle nanométrique.

1.1.2 Magnétisme et ferromagnétisme

- **Notions de magnétisme**

Les origines physiques microscopiques du magnétisme proviennent du spin de l'électron et du principe d'exclusion de Pauli. La résultante vectorielle du spin de l'électron et du moment orbital constitue le moment magnétique d'un atome. L'existence d'un moment magnétique spontané non nul en l'absence d'un champ magnétique externe ne concerne donc que les atomes possédant une structure de bande partiellement remplie et des spins non-appariés. Dans un solide, le moment magnétique spontané provient des interactions électrostatiques entre électrons. Ces interactions constituent ce que l'on appelle les interactions d'échange d'Heisenberg, qui ne concernent généralement que les atomes « premiers voisins ». Les matériaux sont classés en fonction de leur réponse au champ magnétique externe selon les catégories suivantes: (i) les matériaux diamagnétiques (ii) les matériaux paramagnétiques, (iii) les matériaux antiferromagnétiques, ainsi que (iv) les matériaux ferrimagnétiques et (v) les matériaux ferromagnétiques.

- *Diamagnétisme*

Lorsqu'un corps est soumis à un champ magnétique externe ce dernier produit au sein du matériau un moment magnétique induit proportionnel au champ externe de direction opposée à celle du champ externe et le facteur de proportionnalité est appelé *susceptibilité magnétique* χ_m . Lorsque le matériau ne possède aucun moment magnétique permanent, la susceptibilité est négative et ce phénomène est appelé diamagnétisme. La réduction du champ magnétique dans un matériau diamagnétique est de très faible amplitude (c. à d. que la susceptibilité magnétique dans un matériau diamagnétique est négative et est de l'ordre de 10^{-5} , excepté dans le cas très spécial des matériaux supraconducteurs). Le diamagnétisme existe pour tous les matériaux mais est

généralement masqué par d'autres phénomènes magnétiques coexistant au sein des matériaux tels que le paramagnétisme ou le ferromagnétisme, lorsque ceux-ci possèdent des moments magnétiques permanents.

- *Paramagnétisme*

Pour les matériaux paramagnétiques, le matériau possède des moments magnétiques microscopiques (souvent atomiques) mais l'orientation de ceux-ci est aléatoire et l'aimantation macroscopique résultante en l'absence de champ magnétique appliqué est nulle. Toutefois, un champ magnétique externe peut orienter quelque peu les moments magnétiques atomiques et induire une aimantation macroscopique non nulle. Contrairement aux matériaux diamagnétiques, la susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétiques est positive, varie linéairement avec le champ magnétique, est possède une amplitude beaucoup plus importante que la susceptibilité diamagnétique (la réponse paramagnétique occulte donc la composante diamagnétique - toujours présente - de la réponse magnétique).

- *Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Ferromagnétisme*

Pour le cas où les moments magnétiques microscopiques permanents sont orientés de manière cohérente dans une direction préférentielle, on parlera: d'*antiferromagnétisme* lorsque les moment magnétiques microscopiques sont alternés et de même amplitude procurant ainsi un moment magnétique macroscopique résultant nul; de *ferrimagnétisme* lorsque les moment magnétiques microscopiques sont alternés mais d'amplitudes différentes et qu'il en résulte un moment magnétique macroscopique non-nul et enfin de *ferromagnétisme*, lorsque tous les moments magnétiques microscopiques sont alignés et donc qu'il existe un moment magnétique macroscopique spontané important en l'absence de champ magnétique appliqué. Les matériaux ferri- et ferromagnétiques possèdent également une température de transition de phase au-dessus de laquelle l'orientation des moments magnétiques est aléatoire procurant ainsi un moment magnétique macroscopique résultant nul ou l'absence d'aimantation spontanée.

Antiferromagnétisme

L'ordre antiferromagnétique correspond à la configuration pour laquelle les moments adjacents possèdent la même amplitude et s'alignent antiparallèlement selon deux sous réseaux (appelés sous-réseaux de Néel) ce qui produit un moment résultant nul. La susceptibilité

magnétique d'un matériau antiferromagnétique est très similaire à la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétique (c. à d. linéaire en fonction du champ magnétique appliqué).

Ferrimagnétisme & Ferromagnétisme

La susceptibilité magnétique des matériaux ferri- et ferromagnétiques possède au contraire une amplitude beaucoup plus importante que la susceptibilité paramagnétique (ou antiferromagnétique), ne varie pas linéairement avec le champ magnétique appliqué, et présente une hystérèse. L'ordre ferromagnétique est la forme de réponse magnétique la plus forte et est caractérisé par l'alignement parallèle de tous les moments magnétiques adjacents (par interaction d'échange) procurant une résultante magnétique d'amplitude maximale. Les matériaux ferrimagnétiques, dont les moments magnétiques adjacents sont alignés antiparallèlement mais sont d'amplitudes différentes, possèdent généralement un moment magnétique résultant plus faible que celui des matériaux ferromagnétiques, mais sont difficiles à distinguer expérimentalement de ces derniers. Toutefois, On peut en principe les distinguer par leur dépendance en température: les deux sous-réseaux d'un ferrimagnétique n'ayant pas nécessairement la même dépendance en température procurant parfois des points de compensation pour lesquels l'aimantation est nulle et/ou change de signe. La dépendance en température T des ferromagnétiques est plus simple, la susceptibilité magnétique χ_m décroît de manière régulière jusqu'à s'annuler à une température de transition pour laquelle ils cessent d'être ferromagnétiques (appelée température de Curie T_C) et suit une loi de Curie-Weiss:

$$\chi_m = \frac{C}{(T - T_C)} \quad (1.2)$$

(avec C : constante de Curie), à haute température (dans leur phase paramagnétique).

Autres configurations magnétiques complexes

Par ailleurs, des configurations magnétiques plus complexes existent, telles que des structures magnétiques hélicoïdales. Des structures possédant des spins inclinés, déviant légèrement des structures classiques peuvent aussi être observées. Par exemple, certains matériaux antiferromagnétiques présentent une légère inclinaison des spins par rapport à l'alignement antiparallèle, on parle alors de 'ferromagnétisme faible'. Cette configuration procure une aimantation spontanée résultante non-nulle mais de faible amplitude. C'est le cas pour le BiFeO_3 que nous découvrirons ultérieurement au paragraphe 1.2.1.

- **Domaines magnétiques et cycles d'hystérésis**

Les matériaux ferro- et ferrimagnétiques présentent une réponse hystérétique au champ magnétique externe, telle que l'on peut l'observer sur la Figure 1.5. Pour expliquer l'alignement spontané des spins et les cycles d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques, Weiss suggéra que (i) un champ magnétique interne de forte amplitude et proportionnel au moment magnétique existe au sein du matériau et aligne les moments même en l'absence de champ externe; et (ii) qu'à l'échelle macroscopique, de petites régions nommées domaines, sont uniformément aimantées, c'est-à-dire présentent une aimantation spontanée dans une direction et cela uniformément dans tout le domaine. La somme vectorielle des moments magnétiques sur tous les domaines détermine alors le moment magnétique global eu sein de l'échantillon. Puisque les directions d'aimantations des différents domaines ne sont pas nécessairement parallèles, différentes configurations de domaines produisent des moments résultants différents, voire dans certains cas un moment résultant nul. L'application d'un champ magnétique externe modifie la taille et la disposition des domaines, changeant ainsi l'aimantation résultante.

Comme dans le cas analogue de l'hystérèse ferroélectrique, lorsqu'on applique un champ magnétique externe H , les moments magnétiques individuels s'alignent parallèlement à la direction du champ. De nouveau, comme dans le cas ferroélectrique, les parois des domaines en croissance qui bougent. Cependant, dans le cas de la ferroélectricité la polarisation spontanée ne peut prendre que certaines directions de l'espace déterminée par la symétrie du matériau, alors que l'aimantation M peut prendre toutes les directions de l'espace, ce qui se traduit par des parois de domaine plus complexes. [ici nous comparons le cas du ferromagnétisme à celui de la ferroélectricité, historiquement, ce fut exactement le contraire, d'où le nom de ferroélectricité - par analogie au ferromagnétisme - qui peu porter à confusion, car les ferroélectriques ne contiennent que très rarement du fer]. La commutation de l'aimantation lors de l'application d'un champ magnétique externe produit un cycle d'hystérésis. Si le matériau est à la base dans un état non magnétique, comme dans le cas de la Figure 1.5, lorsque l'amplitude du champ appliqué augmente, l'aimantation résultante augmente jusqu'à atteindre une aimantation maximale appelée l'aimantation à saturation M_s . Lorsque ensuite le champ appliqué est réduit à une valeur nulle, l'aimantation décroît depuis M_s jusqu'à l'aimantation rémanente M_r . Le champ de signe opposé nécessaire à l'annulation de l'aimantation est appelé champ coercitif H_c .

La classification des matériaux ferromagnétiques se base sur les caractéristiques du cycle d'hystérésis, et par exemple, les matériaux possédant un fort champ coercitif sont appelés *aimants durs*, tandis que ceux pour lesquels H_c est faible sont appelés *aimants doux*.

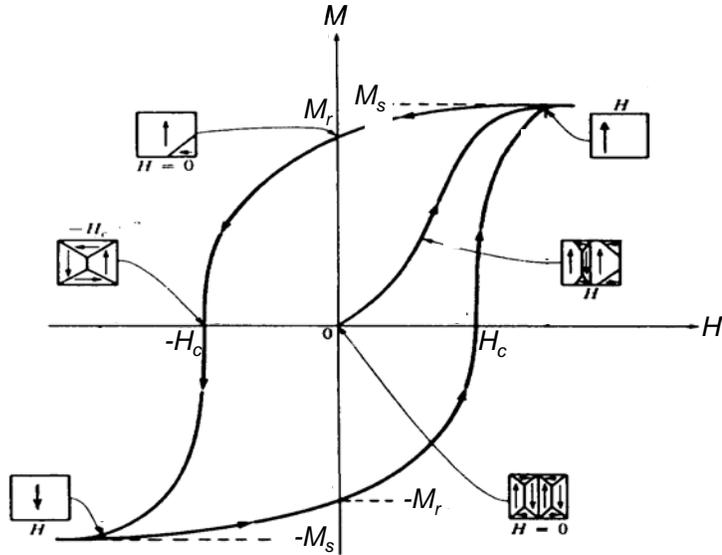


Figure 1.5: Cycle d'hystérésis magnétique caractéristique du comportement ferromagnétique de l'aimantation macroscopique, ainsi qu'une configuration microscopique des domaines ferromagnétiques donnant lieu à cette aimantation macroscopique.

1.2 Matériaux multiferroïques monophasés et composites multiferroïques

Le terme multiferroïque est utilisé pour décrire les matériaux dans lesquels au moins deux propriétés ferroïques (dans notre cas la ferroélectricité et le ferro-ferrimagnétisme) sont présentes simultanément. On peut citer, parmi les applications projetées pour des systèmes spécifiques à base de matériaux multiferroïques, les mémoires multi-états, les dispositifs à résonance ferromagnétique contrôlés par champ électrique, et les transducteurs piézoélectriques à contrôle magnétique. De plus la possibilité de coupler les polarisations électriques et magnétiques apporte un degré de liberté supplémentaire dans la conception des dispositifs conventionnels. Plusieurs applications possibles des matériaux multiferroïques, comprenant celles énoncées précédemment, sont reportées dans la littérature.^{41,42,43,44,45,46}

Il est donc nécessaire qu'un composé multiferroïque possède les propriétés structurales et électroniques propres à chaque ordre ferroïque. En ce qui concerne les critères de symétrie cristalline il doit appartenir à l'un des 10 groupes ponctuels susceptibles de favoriser la

ferroélectricité. Il faut également qu'un tel composé présente une aimantation spontanée, ce qui limite considérablement les possibilités pour qu'un matériau soit multiferroïque. En effet, la plupart des matériaux appartenant à l'un des 10 groupes supportant la ferroélectricité ne sont pas multiferroïques. D'autre part, il est important de mentionner qu'un matériau ferroélectrique doit être isolant afin que l'application d'un champ électrique induise une polarisation électrique plutôt qu'un courant électrique. Puisque la majorité des matériaux ferromagnétiques sont métalliques, la limitation des possibilités est encore plus évidente. Toutefois, la définition au sens large du multiferroïsme considère non seulement les matériaux ferromagnétiques mais aussi ceux ferrimagnétiques et antiferromagnétiques, qui sont en majorité isolants.

Afin de disposer de moments magnétiques macroscopiques permanents et de prétendre à un ordre magnétique, la présence d'orbitales électroniques d est nécessaire, et plus particulièrement de couches d incomplètes. D'un autre côté, une occupation de l'orbitale d du cation de métal en position octaédrique de la structure pérovskite (cation B dans la Figure 1.2) a tendance à empêcher une distorsion structurale et à favoriser une structure symétrique, ce qui empêche l'existence de la ferroélectricité.⁴²

1.2.1 Matériaux multiferroïques monophasés

A) Boracites et perovskites

Le premier matériau multiferroïque découvert fut la boracite d'Iode Nickel $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$. Puis par la suite, les composés multiferroïques de boracite furent synthétisés, tous possédant une structure complexe avec plusieurs atomes par maille élémentaire et plus d'une maille élémentaire par cellule primitive. Les nombreuses interactions inter-ioniques empêchent l'isolement à la fois des facteurs essentiels provoquant la multiferroïcité et l'origine du couplage entre les paramètres d'ordres magnétique, électrique et structural. La boracite d'Iode Nickel peut être interprétée comme le sel de la Rochelle des ferroélectriques, pour les matériaux magnétiques. Ce matériau fut important pour démontrer l'existence du multiferroïsme et faire la preuve du concept, mais il

est peu susceptible de trouver un domaine d'application potentiel, ou de permettre d'améliorer notre compréhension du phénomène.

La recherche d'autres ferroélectriques magnétiques commença en Russie dans les années 1950 avec le remplacement de certains cations en site octaédrique d^0 dans les oxydes ferroélectriques de type perovskite par des cations magnétiques de type d^n , avec l'espoir que le déplacement du dipôle soit conservé et que l'interaction d'échange entre les ions magnétiques dispersés soit assez importante pour permettre un ordre magnétique. Le premier matériau à la fois ferroélectrique et ferromagnétique synthétisé, $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, fut réalisé au début des années 1960 en utilisant ce principe. Ici les ions Mg et W sont diamagnétiques et sont responsables de la ferroélectricité, et l'ion $d^5 \text{Fe}^{3+}$ apporte exclusivement l'ordre magnétique. Il existe d'autres exemples parmi lesquels: le $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ qui est ferroélectrique et ferromagnétique, pour lequel les ions Co et W sont ordonnées périodiquement sur le site B; ou encore le $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ qui est ferroélectrique et antiferromagnétique, et pour lequel les ions Fe et Ta sont ordonnées aléatoirement sur le site B. Le fait que les ions magnétiques soient dispersés implique que tous ces matériaux possèdent des températures de Néel T_N ou de Curie T_C relativement faibles [$T_C = 68 \text{ K}$ et $T_N = 9 \text{ K}$ pour $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$; et $T_C = 233 \text{ K}$ et $T_N = 180 \text{ K}$ pour $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$].

Une quantité d'autres matériaux perovskites sont réputés posséder à la fois des ordres ferroélectrique et magnétique (principalement de type antiferromagnétique). Parmi eux, les manganites des petits éléments terres rares et d'Yttrium, ainsi que quelques composés dans lesquels le Bi est le cation en site B. Les références ^{47,48,49,50,51,52,53,54} présentent les recherches antérieures sur les matériaux pérovskites multiferroïques les plus prometteurs et leurs applications potentielles.

B) Cas du BiFeO_3 ferroélectrique/ antiferromagnétique

Le BiFeO_3 fait partie des quelques matériaux multiferroïques monophasés à température ambiante. Il présente à la fois des propriétés ferroélectriques et antiferromagnétiques. Il fut synthétisé pour la première fois en 1957 par Royen et Swars.⁵⁵ De nombreuses études ont par la suite été réalisées sur ce composé, principalement sur les céramiques, motivées par l'intérêt d'un possible fort couplage magnétoélectrique au sein de ce matériau. Toutefois, depuis de nombreuses

années, les propriétés physiques et structurales du BiFeO_3 restent un sujet de discussion et de contestation entre les différents groupes de recherches et laboratoires.

- **Structure du BiFeO_3**

La structure du BiFeO_3 fut déterminée par Michel et al. En 1969.⁵⁶ À l'issue d'interprétations de mesures de diffraction des rayons X sur un monocristal et de mesures de diffraction de neutrons sur des poudres. Le groupe ponctuel du BiFeO_3 est $R3c$, la cellule primitive rhomboédrique possède deux cellules unitaires de BiFeO_3 . La structure du BiFeO_3 peut aussi être représentée par une maille élémentaire hexagonale, présentée sur la Figure 1.6.

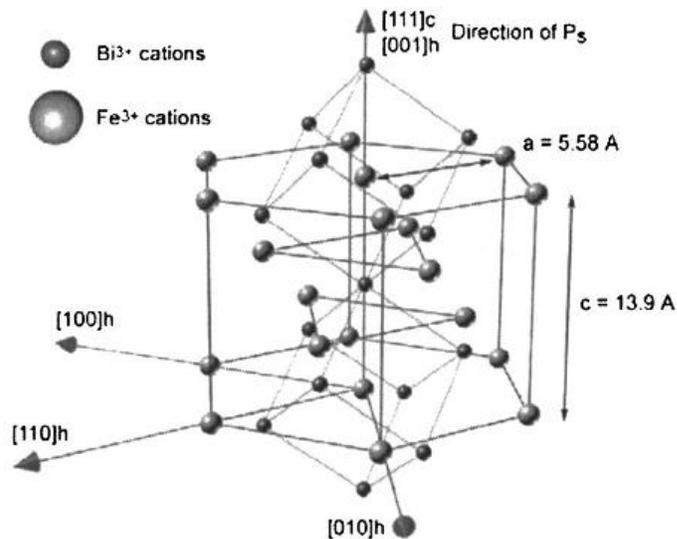


Figure 1.6: Maille élémentaire hexagonale du BiFeO_3 . Figure adaptée d'après Ruetter et al.⁵⁷

La Figure 1.7 présente le déplacement respectif de chaque ion. À cause des déplacements de l'oxygène, la maille idéale n'est pas la maille élémentaire du BiFeO_3 . Au lieu de cela la cellule primitive est un rhomboèdre. L'amplitude des déplacements d'ions est: 0.62 Å selon [111] pour Bi; 0.23 Å selon [111] pour Fe; et 0.3 Å selon [110], $[\bar{1}0\bar{1}]$ et $[0\bar{1}1]$ ainsi que $[\bar{1}\bar{1}0]$, [101] et $[01\bar{1}]$ pour O; à ± 0.03 Å près pour chaque valeur. L'origine des déplacements de l'oxygène est plus facilement visible lorsqu'on observe les positions atomiques et les déplacements dans un plan rhomboédrique. On peut voir que les déplacements de l'oxygène sont principalement localisés le long d'une ligne entre la projection de deux atomes de Bi dans ce plan. Dans la structure perovskite idéale, les atomes de Bi se situeraient dans ce plan (111), mais dans BiFeO_3 , le Bi est déplacé de 0.62 Å perpendiculairement au plan. La cellule primitive du BiFeO_3 n'est pas

la maille élémentaire présentée sur la Figure 1.7 mais peut être représentée par un rhomboèdre, possédant un volume égal à deux fois le volume de la maille élémentaire, générée à partir de trois diagonales de faces se rencontrant au sommet du cube décrivant trois côtés adjacents du rhomboèdre (Figure 1.8).

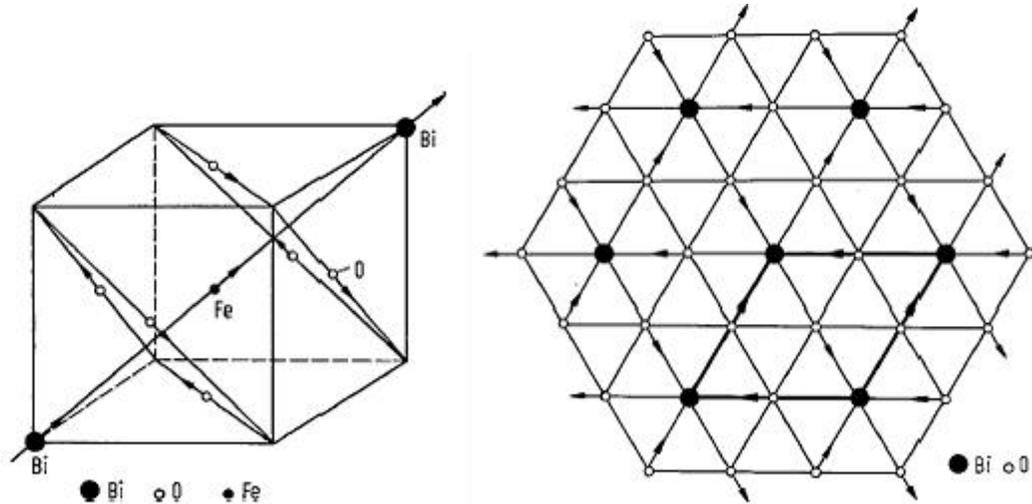


Figure 1.7: Déplacements des ions dans le BiFeO_3 par rapport à la cellule pérovskite idéale. Figure adaptée d'après Michel et al.⁵⁶

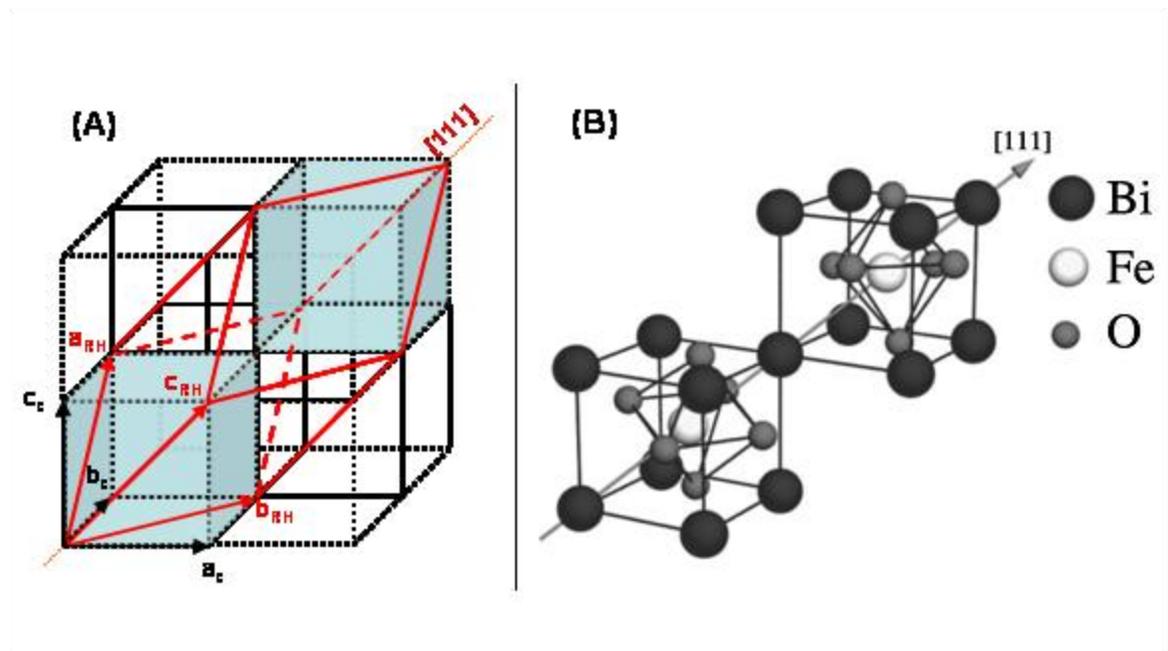


Figure 1.8: (A) Représentation schématique de la structure $R3c$ rhomboédrique construite à partir de (B) deux cellules unitaires pérovskites cubiques. Les cations sont déplacés le long de la direction $[111]$ par rapport aux anions, et les octaèdres d'oxygène tourné alternativement en sens opposé autour de l'axe $[111]$. (B) Figure adaptée d'après Ederer et Spaldin.⁵⁸

On soulignera aussi qu'à partir de l'analyse structurale : (i) de très grands champs électriques sont nécessaires à la commutation de la polarisation ferroélectrique issue des déplacements du Bi et du Fe; (ii) la distorsion de l'oxygène doit être responsable des valeurs relativement faibles de la constante diélectrique observées au point de Curie; (iii) le groupe ponctuel $R3c$ est compatible avec une inclinaison des spins et donc autorise un ferromagnétisme faible.

De nombreuses études approfondies ont été réalisées pour essayer de déterminer les paramètres de maille et les températures de transition de phase du BiFeO_3 . En 1972 Bucci, Robertson et James ont rapporté les résultats suivants:⁵⁹ à 25.13 ± 0.02 °C, les paramètres hexagonaux sont $a_h = 5.5799 \pm 0.0003$ et $c_h = 13.8670 \pm 0.0005$ Å, lesquels dans une description rhomboédrique donnent des paramètres de maille rhomboédrique: $a_{Rh} = 5.6366 \pm 0.0003$ Å et $\alpha_{Rh} = 59^\circ 20.36 \pm 0.3$ '. Des études détaillées sur la structure, les paramètres de maille et les déplacements atomiques peuvent se trouver dans la littérature.^{60,61,62}

- **Propriétés électriques du BiFeO_3**

La caractérisation électrique du BiFeO_3 massif fut dans un premier temps très difficile compte tenu de la faible résistivité des échantillons réalisés. La discussion sur le caractère ferroélectrique ou antiferroélectrique fut cependant résolue à partir du cycle d'hystérésis mesuré par Teague, Gerson et James.⁶³ L'expérience fut réalisée sous azote liquide, ce qui réduisit la mobilité et la densité des porteurs de charges, et diminua ainsi le courant de fuite trop important pour faire la mesure à la température ambiante. Si on considère que la polarisation spontanée se situe le long de la direction [111] (conformément à la direction [111] de déplacement des ions Fe et Bi par rapport à la cellule pérovskite idéale), la projection de la polarisation spontanée mesurée selon la direction [100] fut $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ce qui représente $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans la direction [111].

Cette valeur est beaucoup plus faible que celle prévue pour un matériau ferroélectrique possédant une si haute température de Curie ($T_c \sim 830^\circ\text{C}$)^{64,65} et une si grande distorsion. Le problème des courants de fuite, certainement dû aux défauts et à la non stoechiométrie, complique les études plus approfondies sur le BiFeO_3 massif, mais surtout limite très fortement le potentiel d'application de ce matériau. Récemment Lebeugle et al.⁶⁶ sont parvenus à mesurer une polarisation rémanente de $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ selon la direction [012] pour un monocristal de BiFeO_3 . Toutefois la résistance à la fatigue ferroélectrique observée fut médiocre rendant de tels monocristaux inutilisables pour les applications pratiques (réduction de la polarisation de plus de 40% après seulement 20 cycles de commutations appliqués successivement).

Afin de s'affranchir du problème de courant de fuite, les activités de recherches se sont récemment concentrées sur des solutions solides de BiFeO_3 avec d'autres matériaux ABO_3 , tel que le BaTiO_3 , dans le but d'empêcher la formation de phases secondaires et d'augmenter la résistivité des films de solution solide. Par exemple, Ueda, Tabata et Kawai ont rapporté une valeur de polarisation rémanente de $2.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour des couches minces $(\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})(\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$.⁶⁷ Des couches minces et des céramiques de BiFeO_3 massif à forte résistivité ont également été synthétisées et étudiées.^{68,50} Toutefois, les valeurs de polarisation rapportées sont généralement inférieures à $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

- **Propriétés magnétiques du BiFeO_3 massif**

Les propriétés magnétiques du BiFeO_3 ont également été étudiées depuis de nombreuses années. Sosnowska, Peterlin-Neumaier et Steichele ont rapporté une structure magnétique hélicoïdale dans le BiFeO_3 d'un type rarement rencontré.⁶⁴ Fondamentalement, le BiFeO_3 possède une configuration antiferromagnétique de type G avec une température de Néel de 370°C , avec chaque Fe^{3+} entouré de six plus proches voisins Fe^{3+} de spin antiparallèles (cf. Figure 1.9).⁵⁷

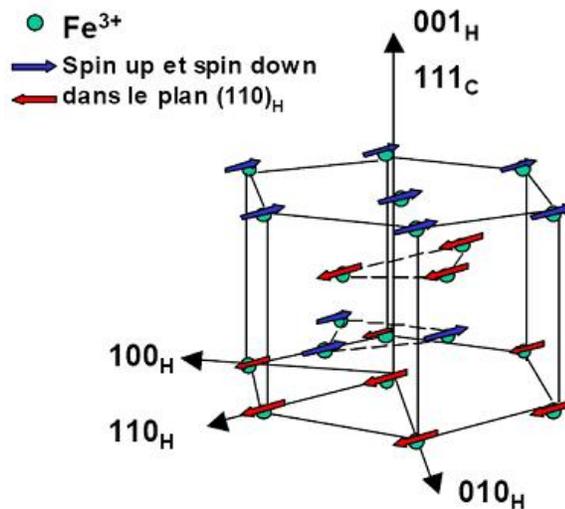


Figure 1.9: Schéma illustrant la structure antiferromagnétique du BiFeO_3 . Figure adaptée d'après Thery.⁶⁹

Bien que les moments magnétiques soient perpendiculaires à la direction $[111]$, la symétrie permet une inclinaison des sous-réseaux antiferromagnétiques, donnant lieu macroscopiquement à la présence d'une faible aimantation (ferromagnétisme faible).⁷⁰ L'aimantation est estimée à $7 \text{ emu}/\text{cm}^3$.⁵⁴

Plus tard, Sosnowska et Peterlin-Neumaier et Steichele réalisèrent des études de diffraction des neutrons sur monocristaux de BiFeO_3 .⁶⁴ Ils proposèrent une structure antiferromagnétique de type G modifiée dans laquelle le spin du Fe^{3+} est soumis à une modulation disproportionnée avec une très longue période. Le modèle théorique fut établi, et l'on conclut que: (i) les spins dans le BiFeO_3 sont modulés en spirale cycloïdale avec une grande période de $620 \pm 20 \text{ \AA}$; (ii) la direction de la spirale \mathbf{q} s'inscrit dans le plan de base hexagonal et sa direction peut varier dans le plan de base. La Figure 1.10 présente un schéma de la rotation du spin et de la direction spirale.

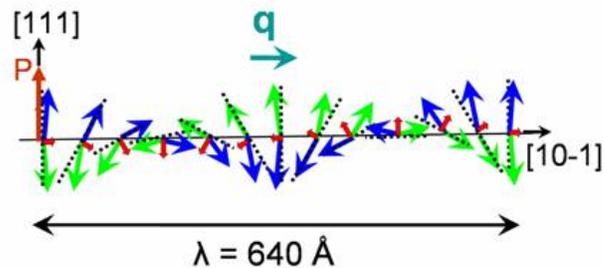


Figure 1.10: Représentation schématique de la spirale cycloïdale antiferromagnétique de spin de période 64 nm dans le BiFeO_3 massif. Les flèches indiquent la direction du moment magnétique de Fe^{3+} selon le modèle discuté par Sosnowska et al.⁶⁴ Figure adaptée d'après Lebeugle et al.⁷¹

Une telle structure annule l'amplitude d'aimantation macroscopique. Cependant, la structure magnétique est susceptible d'être perturbée par des forces externes telles que: (i) un fort champ magnétique; (ii) des contraintes élastiques et/ou (iii) un dopage chimique.^{72,73} Cela signifie que le ferromagnétisme faible peut être révélé lorsque des perturbations externes détruisent la structure spirale des spins. Des expériences récentes sous fort champ réalisées sur monocristaux de BiFeO_3 ont révélé des résultats intéressants dans ce sens.^{74,75,57} Une approche théorique fut alors développée pouvant expliquer une transition de phase magnétique depuis une structure spirale de spin vers une structure spatialement uniforme pour un champ magnétique $H > 18$ Teslas.⁵⁷

- **Propriétés magnétiques du BiFeO₃ en couche mince**

Récemment, J. Wang et al.⁵¹ ont présenté l'étude des propriétés structurales et multiferroïques de couches minces de BiFeO₃ épitaxiées sur substrat SrTiO₃ monocristallin recouvert d'une fine couche (50 nm) électrode de SrRuO₃. Les propriétés rapportées furent sensiblement différentes des propriétés du BiFeO₃ massif. Ils observèrent que pour une épaisseur de couche de BiFeO₃ inférieure à une épaisseur critique, le BiFeO₃ en couche mince possédait une structure cristalline tétragonale différente de la structure rhomboédrique du matériau massif. Une telle structure fut contestée par Qi et al.,⁷⁶ puis J. Wang et ses collaborateurs⁷⁷ apportèrent des clarifications sur la caractérisation de la structure de leurs films. Ils précisèrent que la structure possédait une symétrie plus basse que la symétrie tétragonale et une distorsion de type monoclinique. De plus le moment magnétique macroscopique résultant des couches minces réalisées par Wang était également bien supérieur à celui des monocristaux massifs, avec une dépendance forte en fonction de l'épaisseur de la couche (c. à d. lorsque l'épaisseur du film augmente de 70 à 400 nm une décroissance de l'aimantation à saturation de 70 à 5 emu/cm³ fut observée). Une telle amélioration des propriétés magnétiques pour des couches minces fut attribuée par Ruetter et al. à la rupture de la structure spirale des spins issue de la modification de structure cristalline.⁵⁷ Les résultats rapportés par Wang et al. furent cependant contestés par différents groupes. Notamment, par Eerenstein et al. qui suggérèrent qu'une telle forte amplitude d'aimantation provient d'une valence mixte des ions fer (c. à d. : Fe²⁺ et Fe³⁺) susceptible d'être causé par la présence de lacunes d'oxygène au sein de couches minces de faible épaisseur.⁷⁸ Béa et al. suggérèrent à leur tour, que la synthèse de couches minces stœchiométriques de BiFeO₃ étant si délicate, la formation de maghémite γ -Fe₂O₃ développée à haute température au sein des couches de BiFeO₃ était très probable, avec pour résultat une augmentation spectaculaire de l'aimantation à saturation (c. à d. 480 emu/cm³ pour des couches possédant du γ -Fe₂O₃ par rapport à 2-3 emu/cm³ pour des couches pures de BiFeO₃ stoechiométriques).¹

1.2.2 Composites multiferroïques

A) Composites multiferroïques

Comme les choix de matériaux monophasés permettant la coexistence à température ambiante de grands phénomènes ferro/ferrimagnétique et ferroélectrique sont relativement limités, Van Suchtelen proposa que des composites de phases piézoélectriques et magnétostrictives peuvent être élastiquement couplés via la déformation du réseau.⁷⁹ Les études théoriques et expérimentales antérieures se sont d'abord concentrées sur les composites céramiques en volume. De nombreux efforts ont été entrepris dans ce domaine, voir par exemple ceux rapportés dans les références suivantes.^{80,81,82}

B) Composites multiferroïques sous forme de couches minces

De nos jours, les technologies avancées de fabrication offrent la possibilité de réaliser des composites multiferroïques à base de phases ferro/ferrimagnétiques et ferroélectriques sous forme de couches minces. Les composites couches minces biphasées peuvent être réalisés selon les deux configurations suivantes:

- **Hétérostructures en couches**

Les hétérostructures multiferroïques en couches peuvent être réalisées par croissance couche par couche des phases ferroélectrique et ferromagnétique sur un substrat. Pour un couplage magnétoélectrique (ME), ce sont en fait les propriétés piézoélectriques du matériau ferroélectrique et les propriétés piézomagnétiques ou magnétostrictives du matériau ferromagnétique qui sont utilisées et couplées élastiquement à l'interface entre les deux matériaux. En effet, il a été prédit que le seul mécanisme de couplage ME pouvant présenter une réponse ME assez importante pour des applications pratiques est associé au couplage des

contraintes dans les zones piézoélectriques et magnétostrictives d'une hétérostructure.⁸³ L'effet magnétoélectrique fut également observé dans des composites de taille micrométrique obtenues par pulvérisation.⁸⁴ Une série de diverses compositions, constituées d'une succession de couches ferroélectriques de BaTiO_3 et de couches ferrimagnétiques de CoFe_2O_4 contrôlées à l'échelle nanométrique ont été présentées.⁸⁵ Toutefois, aucune évidence flagrante de comportements multiferroïque ou magnétoélectrique ne fut établie. Des essais de réalisations à partir de multicouches du système $\text{PbTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ sur MgO (001) en différentes proportions produisent différentes compositions sous forme d'inclusions de type «crêpe» de PbTiO_3 dans une matrice de CoFe_2O_4 permettant un certain degré de contrôle du couplage des ordres électriques et magnétiques (couplage magnéto-électrique); cependant ces résultats restent peu concluants en ce qui concerne le mécanisme du couplage observé.⁸⁶ Murugavel et al. ont réalisé des multicouches périodiques de couches ferromagnétiques de $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ et ferroélectriques de $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ sur substrat SrTiO_3 (001) déposées par ablation laser.^{87,88,89} Les deux types de transitions, ferromagnétique et ferroélectrique, furent observés pour ces super-réseaux. La grande magnétorésistance (40 % à 80 K) observée pour les super-réseaux formés de 10 couches de $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ et 9 couches de $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ fut attribuée au couplage entre les couches ferromagnétiques et ferroélectriques, en d'autres termes, à l'effet magnétoélectrique.⁸⁸ Cependant, les interprétations données pour cette étude restent spéculatives. Toutefois, l'effet des contraintes hétéroépitaxiales imposées par le substrat dans les hétérostructures multicouches est important et réduit considérablement (voire annihile) la réponse piézoélectrique et le couplage élastique entre les phases et par conséquent le couplage magnétoélectrique par rapport à ce qui serait généré par la déformation du réseau cristallin dans le matériau massif.

- **Hétérostructures transverses**

Récemment, la croissance épitaxiale sur substrat monocristallin SrTiO_3 (001) de nanostructures multiferroïques auto-assemblées de $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, présentant une épitaxie latérale entre les différentes phases, a été rapportée. L'arrangement caractéristique de ces nanostructures se présente sous la forme d'une distribution de colonnes nanométriques de CoFe_2O_4 (structure spinelle) dans une matrice de BaTiO_3 (structure pérovskite).² La Figure 1.11 illustre la configuration de telles nanostructures multiferroïques auto-assemblées. La présence de fort couplage ME de ces nanostructures fut confirmée et attribuée aux très efficaces interactions

élastiques entre les deux phases présentes dues (i) aux interfaces cohérents entre le BaTiO_3 et le CoFe_2O_4 , et (ii) à la réduction des contraintes hétéroépitaxiales imposées par le substrat.

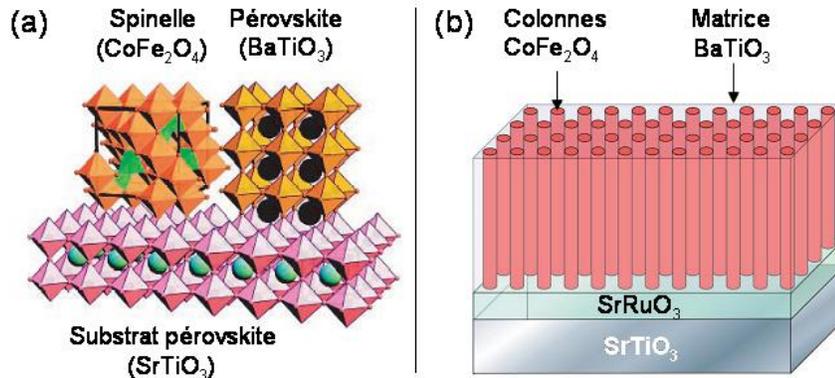


Figure 1.11: (a) Représentation de l'épitaxie latérale entre les phases spinelle (CoFe_2O_4) et pérovskite (BaTiO_3) d'une hétérostructure transverse épitaxiée sur substrat pérovskite (SrTiO_3) à l'échelle atomique. (b) Illustration schématique d'une couche mince de nanostructures auto-assemblées de BaTiO_3 - CoFe_2O_4 formée sur le substrat SrTiO_3 recouvert de SrRuO_3 . Figure adaptée d'après Zheng et al.²

Des nanostructures multiferroïques auto-assemblées BaTiO_3 - CoFe_2O_4 ont aussi été réalisées sur différents substrats tels que LaAlO_3 (001), MgAl_2O_4 (001), MgO (001) et SrTiO_3 (001) ; elles possèdent toutes des colonnes nanométriques de CoFe_2O_4 de même type, ce qui indique que le désaccord de maille avec le substrat n'a pas de répercussion sur la morphologie des nanostructures. Des nanostructures transverses similaires, présentant des colonnes nanométriques de CoFe_2O_4 , ont aussi été présentées pour d'autres systèmes, comme BiFeO_3 - CoFe_2O_4 sur substrat SrTiO_3 (001).

La commutation de l'aimantation induite par champ électrique fut étudiée dans ce dernier système (BiFeO_3 - CoFe_2O_4). Les résultats de cette étude présentent une évidence directe de la commutation de l'aimantation induite par un champ électrique dans une nanostructure transverse à température ambiante. Toutefois, le contrôle et la conception de ces nanostructures restent délicats, la compréhension des mécanismes de couplage demeure également à approfondir, et la résistance à la fatigue ferroélectrique ainsi que les propriétés de transport restent à ce jour inconnues.

1.3 Objectif de notre recherche

Les couches minces de BiFeO₃ semblent donc être une base prometteuse en termes de système multiferroïque à développer. Les principaux atouts de ce système multiferroïque sont ses fortes polarisations rémanente et à saturation qui s'inscrivent parmi les plus hautes valeurs recensées pour les matériaux ferroélectriques et son caractère multiferroïque à température ambiante. Les inconvénients à améliorer restent les suivants: la faible résistivité, la forte coercivité ferroélectrique, la faible résistance à la fatigue ferroélectrique, ainsi que l'aimantation à saturation des couches minces de BiFeO₃ pur relativement faible.

Plusieurs essais ont alors été entrepris afin d'améliorer les caractéristiques électriques et multiferroïques des couches minces de BiFeO₃. Par exemple, en utilisant (i) divers éléments de substitution tels que Nd,⁹⁰ La,⁹¹ Ba,⁹² Ti,⁹³ ou (ii) en synthétisant les couches minces de BiFeO₃ (polycristallines) sur des isolants ferroélectriques tels que Bi_{3.25}Sm_{0.75}Ti_{2.98}O₁₂ (BSVT)⁹⁴ et Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (BLT).⁹⁵ Cependant les résultats obtenus ne furent que partiellement satisfaisants car aucun de ces systèmes à base de couches minces de BiFeO₃ ne procura simultanément une forte polarisation rémanente et une forte aimantation à saturation. L'utilisation d'éléments de substitution permit certes d'améliorer l'aimantation à saturation parfois jusqu'à 95 emu/cm³ (le dopage supprimant la non uniformité de la structure spirale de spin inhomogène du BiFeO₃ et/ou augmentant l'angle d'inclinaison des spins), au détriment cependant de l'amplitude de la polarisation rémanente qui devient alors inférieure à 4 μC/cm².^{90,91,92,93} Dans le cas de l'utilisation de couches minces isolantes ferroélectriques,^{94,95} l'isolation permit une augmentation de la résistivité ainsi qu'une conservation de l'amplitude de la polarisation rémanente de quelques dizaines de μC/cm², mais l'aimantation à saturation demeura faible et inférieure à 20 emu/cm³ et la résistance à la fatigue ferroélectrique médiocre (diminution de la polarisation de plus de 13% après 10⁸ cycles de commutation appliqués⁹⁴).

C'est pourquoi, motivés par ces résultats prometteurs mais qui nécessitaient cependant d'être encore améliorés, notre objectif principal de recherche fut d'élaborer un système multiferroïque performant à base de couches minces épitaxiales de BiFeO₃ et de Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂. L'intérêt de réaliser des couches minces épitaxiales fut (en plus de disposer d'une qualité optimale pour les matériaux du système considéré et d'étudier l'anisotropie de ses propriétés en sélectionnant une orientation cristallographique particulière du substrat) d'étudier le

développement de la phase magnétique $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite) au sein de la couche de BFO ¹ lors de relaxation des contraintes épitaxiales de la phase de BFO issue du fort désaccord de maille entre le BLT et le BFO. En cas de succès, nous disposerions ainsi d'un système multiferroïque à température ambiante pourvu:

- d'une forte résistivité autorisée par l'amélioration de l'isolation apportée par la couche de BLT,
- d'une importante amplitude de polarisation rémanente provenant du BFO,
- d'une bonne résistance à la fatigue ferroélectrique apportée par la couche de BLT,
- ainsi que d'une amplitude d'aimantation à saturation conséquente procurée par les inclusions de maghémite au sein de la couche de BFO.

Chapitre 2

2 Dépôt et caractérisation des couches minces

Pour la bonne réalisation d'un système multiferroïque à base de couches minces épitaxiales de BiFeO_3 et de $\text{Bi}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nous avons utilisé comme technique de dépôt de couches minces *l'ablation laser*. En ce qui concerne la caractérisation des propriétés structurales nécessaire au contrôle de la qualité de notre système, l'estimation des orientations cristallographiques des différentes phases et de leur qualité cristalline fut réalisée par *diffraction de rayons X* et l'estimation de la morphologie des surfaces par *microscopie à force atomique*. La caractérisation des propriétés multiferroïques nécessaire à la détermination des performances fonctionnelles de notre système fut réalisée par *microscopie à force piézoélectrique* pour la détermination de la configuration des domaines ferroélectriques en surface et de la commutation de la polarisation électrique à l'échelle nanométrique. La détermination des caractéristiques de commutation du cycle d'hystérésis ferroélectrique et de la résistance à la fatigue ferroélectrique à l'échelle macroscopique furent elles réalisées au moyen d'un *analyseur de propriétés ferroélectriques*. Enfin, la caractérisation des propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique telles que la détermination des domaines magnétiques en surface et de la commutation de l'aimantation la caractérisation des propriétés fut réalisée par *microscopie à force magnétique*.

Le présent chapitre décrit ces méthodes et introduit les différents paramètres nécessaires à leur contrôle.

2.1 Dépôts par ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD)

2.1.1 Introduction à l'ablation laser

Les premières couches minces réalisées par ablation laser (PLD), furent obtenues par Smith et Turner en 1965.⁹⁶ Ils synthétisèrent une grande variété de matériaux semi-conducteurs (Sb_2S_3 , As_2S_3 , Se, ZnTe, Te, PbTe, ...) en utilisant un laser impulsionnel à rubis ($\lambda = 694$ nm, durée de l'impulsion laser 1ms). La méthode PLD fait appel à un faisceau laser impulsionnel (de durée d'impulsion typiquement entre 10 et 40 ns avec une énergie de l'ordre de 0.1 - 1 J et une fréquence de l'ordre de 1-100 Hz), focalisé sur la surface d'une cible de matériau à déposer située dans une chambre à vide. Pour une densité d'énergie suffisamment importante (de l'ordre de 1 à 5 J/cm^2 pour les oxydes à structures pérovskites ou similaire tels que le $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et le BiFeO_3), une certaine quantité de matière est ablatée de la cible et éjectée perpendiculairement à sa surface, pour aller se déposer sur un substrat (chauffé ou non) placé à une certaine distance en face (typiquement entre 2 et 7 cm). Bien que les résultats obtenus par Smith et Tuner fussent très prometteurs, la PLD fut délaissée à cause de la faible uniformité en surface des dépôts et du coût trop élevé des lasers, au profit d'autres techniques telle que la pulvérisation cathodique permettant de synthétiser un éventail important de métaux et de disposer d'une excellente qualité cristalline et d'une uniformité de surface remarquable (pour des diamètres de substrats jusqu'à ~ 10 cm). Toutefois, le contrôle de la stoechiométrie de dépôts de matériaux à composition complexe reste délicat pour les techniques de pulvérisation (nécessité d'optimisation de la stoechiométrie de la cible différente de la stoechiométrie convoitée) et/ou les vitesses de dépôt sont limitées (typiquement 100 nm / h). Or, l'atout majeur de la PLD est de pouvoir reproduire dans la plupart des cas la composition de la cible de départ sur le substrat,⁹⁷ on parle alors d'évaporation congruente. La PLD autorise également des vitesses de dépôt remarquables. Par exemple dans notre cas de dépôts de couches minces de BiFeO_3 et de $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, pour lesquels nous obtenons une épaisseur proche de 0.02 nm par impulsion laser, en utilisant une fréquence de tir de 10 Hz, 100 nm de BiFeO_3 ou de $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ peuvent être obtenus en 8 min 20 s. Cette méthode peut également être mise en œuvre dans un large domaine de pression (typiquement d'un vide secondaire à quelques dixièmes de millibar), donnant ainsi accès au contrôle de la stoechiométrie en oxygène. C'est pourquoi à partir de 1987, après le succès remarquable de Dijkkamp et al. pour la synthèse de films de composition complexe de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

(supraconducteur à haute température) à l'aide d'un laser eximère KrF,⁹⁸ l'intérêt des scientifiques envers la PLD fut redoublé. La technique est à l'heure actuelle très développée et utilisée fréquemment pour la croissance de couches minces ou de multicouches polycristallines ou épitaxiées de matériaux à compositions complexes. La PLD est donc primordiale pour la réalisation de nos couches minces et de nos multicouches d'oxydes à compositions aussi complexes que $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et BiFeO_3 .

2.1.2 Les mécanismes de l'ablation laser

L'ablation laser est une des techniques de dépôt physique en phase vapeur pour laquelle la couche mince est réalisée par les atomes directement transportés depuis la cible source vers le substrat à travers une phase gazeuse comme le présente la Figure 2.1.

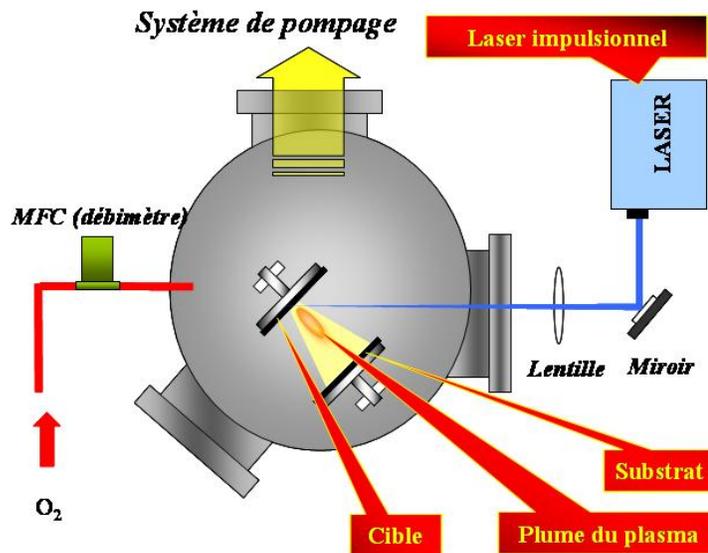


Figure 2.1: Représentation schématique de l'équipement d'ablation laser.

Les trois principaux procédés considérés lors du dépôt sont les suivant:

A) L'interaction du faisceau laser avec la surface de la cible

Un laser impulsionnel est focalisé sur la surface d'une cible métallique ou céramique par une lentille optique focalisante. La couche de matière à la surface de la cible est ablatée lorsque la densité d'énergie du laser (énergie par unité de surface à la surface de la cible) est supérieure à une valeur de seuil critique, formant une phase plasma de particules hautement énergétiques.

B) La dynamique de la matière ablatée

La matière ablatée et éjectée de la cible est hautement énergétique et est composée de particules excitées et ionisées formant un plasma. Le plasma se détend ensuite très rapidement de manière adiabatique et s'éloigne de la surface de la cible perpendiculairement à celle-ci. Bien que peu dense pour un plasma, les densités de particules dans la plume sont suffisamment élevée pour que des réactions puissent s'y produire, différenciant ainsi l'ablation laser des autres techniques de déposition physique en phase vapeur. La matière ablatée est collectée par un substrat chauffé placé directement en face de la plume.

C) La condensation de la couche mince

Les particules énergétiques dissociées composant le plasma de la plume arrivent à la surface du substrat et le mécanisme d'interaction peut être schématisé comme le présente la Figure 2.2. Un équilibre s'établit entre les particules incidentes et ré-évaporées, dépendant du taux de particules arrivant et de la température du substrat, qui à leur tour déterminent le taux de croissance de la couche mince. Le mode de croissance cristalline de la couche mince dépend de la diffusion de surface des atomes. De manière générale, les atomes vont diffuser à

quelques distances atomiques avant de se fixer à une position stable dans la nouvelle couche en formation. La haute température fournit aux atomes une grande mobilité, ce qui donne une croissance rapide et sans défaut du cristal. Au contraire, pour le cas des basses températures, une forte saturation est générée par l'encombrement des particules énergétiques, donnant lieu à des structures désordonnées, voire amorphe.

Chaque étape de l'ablation laser joue donc un rôle important dans la formation de couches minces de bonne qualité en termes d'épitaxie, de stoechiométrie et de rugosité de surface. Il est alors nécessaire, pour la croissance d'un matériau spécifique, d'optimiser certains paramètres tels que: la densité d'énergie du laser, le taux de répétition des impulsions (ou fréquence de tir du laser), la température du substrat, la pression de l'atmosphère gazeuse, la distance cible substrat, etc.

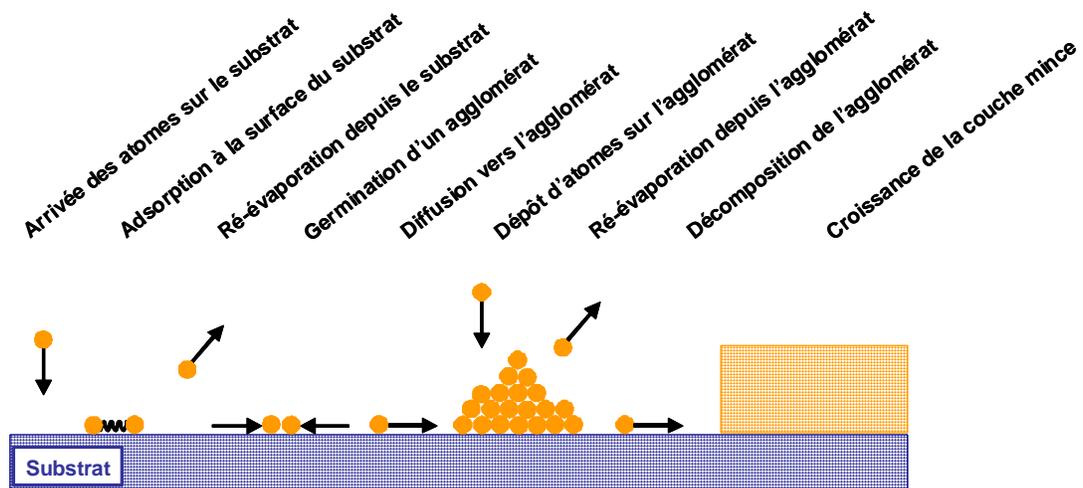


Figure 2.2: Représentation schématique de la germination et de la croissance d'une couche mince

2.1.3 Avantages et inconvénients de l'ablation laser

Comme nous l'évoquions précédemment, il existe de nombreux avantages qui distinguent la PLD des autres techniques de dépôt et la rendent si populaire dans la communauté scientifique de la recherche sur les couches minces de matériaux à compositions complexes.

L'avantage principal est que, moyennant les bonnes conditions de dépôt, la stoechiométrie de la cible - même complexe - peut être transférée à la couche déposée:

- L'intensité du laser de l'ordre de 10^8 - 10^9 W/cm² permet de hauts taux de chauffage à la surface de la cible (108 K/s);
- Les éléments de la cible sont ablatés simultanément sans besoin de se préoccuper des différents points d'évaporation;
- La très faible durée d'impulsion du laser assure que seule une très petite fraction du matériau déposé soit évaporée et non ablatée, chaque élément de la phase de la cible possédant ainsi le même taux de dépôt et permettant à la couche d'avoir une composition identique à celle de la cible.

Le second avantage de la PLD est sa versatilité puisque presque toutes les catégories de matériaux, allant des métaux aux oxydes, en passant par les semi-conducteurs, voire même les polymères, peuvent être déposées à partir du moment où la densité d'énergie du laser est suffisamment importante pour dissocier la matière à la surface de la cible (pour ablater la cible).

Le troisième avantage est économique, car le diamètre des disques cibles peut-être très faible, tant qu'il est supérieur à la tache focale du laser qui est en général de l'ordre de 2-4 mm².

Par contre, compte tenu de la finesse de la tache focale du laser, la section efficace de la plume plasma générée est très faible, ainsi, seulement des échantillons de taille réduite peuvent être réalisés, avec en outre une épaisseur non-uniforme. Cela est l'inconvénient majeur de la PLD, qui limitent pour l'instant son usage pour la recherche et le développement de matériaux et non pour leur production. Une translation et une rotation du substrat permettent de compenser, jusqu'à un certain point, ces limitations. Un inconvénient supplémentaire provient du fait que l'ablation laser engendre des éclaboussements ou gouttelettes ('droplets' en anglais). Ces gouttelettes ou grosses particules (micrométriques) de matière de la cible peuvent ainsi venir se déposer sur le substrat ou le film et détériorer ainsi sa qualité. Cette quantité de particules gênantes peut être réduite en plaçant un obturateur en face du substrat.

2.1.4 Croissance hétéroépitaxiale de couches minces

Le terme épitaxie provient de deux mots en grec ancien, $\epsilon\pi$ ('épi') qui signifie 'sur' ou 'au dessus' et $\tau\alpha\chi\iota\varsigma$ ('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*

crystallin. 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:

$$\cos(\alpha) = \frac{\gamma_s - \gamma_i}{\gamma_d} \quad (2.1)$$

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:

$$\begin{aligned} \Delta G_{2D/3D} &= \Delta G_{2D} - \Delta G_{3D} \\ \Delta G_{2D/3D} &= (A_s \gamma_d + A_s \gamma_i - A_s \gamma_s) - (A_d \gamma_d + A_d \gamma_i - A_d \gamma_s) \\ \Delta G_{2D/3D} &= (A_s - A_d)(\gamma_d + \gamma_i - \gamma_s) \end{aligned} \quad (2.2)$$

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

- (i) 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);
- (ii) 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* 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. La Figure 2.3 illustre ces trois différents modes de croissance.

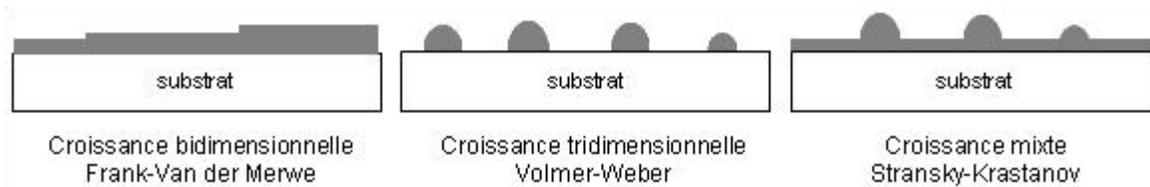


Figure 2.3: Principaux modes pour la croissance de couches minces.

2.1.5 Élaboration de couches minces épitaxiales de SrRuO_3 , $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et BiFeO_3 par ablation laser

A) Choix et préparation du substrat

La nature du substrat est l'un des facteurs les plus importants dans l'obtention de couches minces épitaxiales. Pour que la croissance d'une couche mince soit épitaxiale le substrat support de croissance doit être monocristallin. Le choix du substrat est limité par de nombreux facteurs tels que sa structure cristalline, son orientation cristallographique, le désaccord de maille qu'il a avec le(les) film(s) à déposer, sa composition chimique, la terminaison de la surface (qui entrent en compte dans les bilans d'énergie de surface), son coefficient de dilatation thermique, ainsi que son coût. La croissance de matériaux sous forme de couches minces épitaxiales de haute qualité nécessite ainsi en premier lieu que le substrat possède une structure cristalline ainsi qu'une composition chimique compatibles avec celles du film à déposer. Une incompatibilité de composition chimique peut donner lieu à une variété de réactions d'interface entre le film et le substrat ou à l'interdiffusion d'éléments non désirés au sein du film déposé et au sein du substrat. Une incompatibilité de structure cristalline, généralement issue d'une différence symétrie, ou/et de paramètre de maille entre la structure du substrat et celle du matériau à déposer ou à une grande différence entre les coefficients d'expansion thermique du substrat et du matériau du film, peut avoir une répercussion non négligeable sur les propriétés structurales et électriques des films. Des défauts structuraux tels que des dislocations, des fissures ou une perte totale d'épitaxie existent fréquemment au sein d'une couche mince lorsque le matériau de la couche mince à déposer et le substrat possèdent un désaccord de maille important. D'autre part, de nombreuses études expérimentales et théoriques indiquent que les états de contraintes (générés par le désaccord de maille) ont une influence significative sur les propriétés, notamment les propriétés électriques des matériaux ferroélectriques sous forme de couche mince épitaxiales^{99,100,101} mais aussi sur les propriétés magnétiques et ferroélectriques des matériaux multiferroïques sous forme de couches minces et de multicouches.^{102,103,51,104,105}

Le choix du substrat est d'autant plus important lorsque l'on convoite la croissance épitaxiale des composés ayant une structure cristalline complexes, par exemple des composés à structure pérovskite en couches (comme le $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Compte tenu de la forte anisotropie

de leur structure cristalline, la croissance de couches minces épitaxiales de tels matériaux orientées avec la direction [001] perpendiculaire à la surface du substrat (ou couche mince orientée selon l'axe c) peut être obtenue facilement, particulièrement lorsque la croissance est effectuée à partir de substrats à structures pérovskites tels que, SrTiO₃ et LaAlO₃ orientés (001).^{106,107} Toutefois les couches minces de composés à structure pérovskite en couche les plus prometteurs orientés (001) n'ont quasiment aucune composante de la polarisation orientée selon la normale à la surface du substrat puisque le vecteur de polarisation spontanée de ces matériaux se situe dans le plan a - b et plus précisément est dirigé selon l'axe cristallographique a (cf. paragraphes 1.1.1 et 3.2.2). L'enjeu de l'étude de l'anisotropie de ces composés réside en la croissance de films dont l'orientation cristallographique autorise la présence d'une composante de polarisation selon la direction perpendiculaire à la surface du substrat.

Le SrTiO₃ s'avère être le substrat monocristallin à structure pérovskite le plus utilisé pour la croissance d'une grande variété de couches minces de matériaux ferroélectriques et multiferroïques à structure pérovskite (comme le BiFeO₃) ou proche de la structure pérovskite (comme le composé à structure perovskite en couches Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂). Le SrTiO₃ possède une structure cubique de groupe ponctuel Pm-3m et de paramètre de maille $a = 3.905 \text{ \AA}$ à température ambiante. Les substrats monocristallins SrTiO₃ d'orientation (111) sont particulièrement utiles lorsque l'on désire croître des couches minces de matériaux à structures pérovskites en couche non orientées selon (001) et possédant une composante de polarisation perpendiculaire à la surface du substrat non nulle. La croissance de couches minces épitaxiales de BiFeO₃ sur SrTiO₃ (111) est également pertinente lorsque l'on désire obtenir des couches minces de BiFeO₃ pour lesquelles la composante de polarisation perpendiculaire à la surface du substrat est maximale, puisque le vecteur de polarisation spontanée du BiFeO₃ est colinéaire à son axe cristallographique [111].

Le tableau 2.1 présente les amplitudes de désaccords de maille entre SrTiO₃ et les matériaux à structure pérovskite ou pérovskite en couche qui sont utilisés dans cette étude (c. à d. SrRuO₃, BiFeO₃ et Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂). Le désaccord de maille f est défini par la relation :

$$f = \frac{(d_{film} - d_{sub})}{(d_{film} + d_{sub})/2} \approx (d_{film} - d_{sub})/d_{sub} \quad (2.3)$$

avec d_{film} : distance interréticulaire ou paramètre de maille selon une direction cristallographique pour la couche mince (en \AA) et d_{sub} : distance interréticulaire ou paramètre de maille selon une direction cristallographique pour le substrat (en \AA). Les faibles amplitudes de désaccords de maille (c. à d. $|f| \leq 2\%$) indiquent que la croissance de couches minces de chacun des matériaux

SrRuO₃, BiFeO₃ et Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂ peut être envisagée sur un substrat de SrTiO₃, sans tendance à la désorientation.

Avant d'effectuer nos dépôts de couches minces par ablation laser, nos substrats de SrTiO₃ furent nettoyés rigoureusement afin de retirer tout éventuel résidu organique et/ou inorganique en surface. La procédure se décompose en trois étapes distinctes. Les substrats sont premièrement immergés dans un bain de trichloréthylène chauffé à 40 °C pendant 10 min. sous agitation ultrasonique, puis rincés à l'eau désionnisée et séchés sous azote. Ils sont ensuite placés dans un bain d'acétone chauffé à 40 °C pendant 10 min. sous agitation ultrasonique, puis rincés à l'eau désionnisée et séchés sous azote. Enfin, les substrats sont immergés pendant 10 min. sous ultrasons dans un bain d'isopropanol chauffé à 40 °C, puis de nouveau rincés à l'eau désionnisée et soumis à un séchage final sous azote.

Tableau 2.1 : Désaccords de maille entre SrTiO₃ et SrRuO₃, BiFeO₃ et Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂.

Composé	Structure	Paramètre(s) de maille	Désaccord de maille f avec SrTiO ₃
SrTiO ₃ (STO)	cubique (structure pérovskite)	$a_c = 3.905 \text{ \AA}$	
SrRuO ₃ (SRO)	orthorhombique ou pseudo-cubique (structure pérovskite)	$a_c = 3.928 \text{ \AA}$	+0.6 %
BiFeO ₃ (BFO)	rhomboédrique ou pseudo-cubique (structure pérovskite)	$a_c = 3.962 \text{ \AA}$	+1.4 %
Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂ (BLT)	monoclinique ou pseudo-orthorhombique (structure pérovskite en couche)	$a = 5.448 \text{ \AA}$ $b = 5.409 \text{ \AA}$ $c = 32.811 \text{ \AA}$	-1.3 % selon SrTiO ₃ [110] -2 % selon SrTiO ₃ [$\bar{1}$ 10]

B) Procédure de dépôt par ablation laser

Le système est composé d'un support carrousel multi-cibles avec rotation individuelle de la cible et translation du support intégral, afin que l'intégralité de la surface de la cible exposée soit utilisée pendant le dépôt. Un support chauffant, sur lequel le substrat est fixé, permet de le chauffer et de le garder à la température voulue pendant le dépôt (température maximale d'environ 850 °C). L'atmosphère gazeuse peut être maintenue à une certaine pression (typiquement du vide secondaire à quelques dixièmes de millibar) dans la chambre durant le dépôt. Un laser haute puissance est placé à l'extérieur de la cible et sert de source externe

d'énergie pour vaporiser les matériaux des cibles et croître les couches minces. Le laser utilisé comme source d'ablation dans cette étude est un laser eximère KrF opérant à 248 nm avec une durée d'impulsion de 15.4 ns. Le faisceau laser est introduit dans la chambre et focalisé sur la cible par l'intermédiaire d'une lentille convexe (de distance focale 65 cm).

La distance lentille-cible fut fixée à 57 cm assurant une superficie de la tache focale du laser sur la cible de 4 mm² afin de disposer de la meilleure uniformité de surface de la couche déposée possible (pour obtenir une plume plasma la plus unidirectionnelle possible), tout en limitant l'énergie du faisceau laser nécessaire au régime d'ablation (pour minimiser l'obtention de 'droplets'), conformément à la discussion faite au paragraphe 2.1.3.

La distance cible-substrat fut fixée à 5 cm et constitue une distance suffisante afin de disposer d'un bon compromis « quantité minimale de gouttelettes dans la couche mince déposée - grande uniformité d'épaisseur de la couche déposée - taux de dépôt raisonnable ».

La pression résiduelle de la chambre à vide (c. à d. la pression de base minimale), avant insertion d'oxygène dans la chambre et réglage de la pression partielle d'oxygène nécessaire à chaque matériau à déposer, fut fixée à 4×10^{-2} mTorr. L'obtention d'une telle qualité de vide (vide secondaire) constitue un bon compromis 'durée de pompage pour obtention du vide [de 0 h 30 min à 2 h selon la densité de particules résiduelles au sein de la chambre issue de dépôt(s) antérieur(s)] - pression de base négligeable devant la pression d'oxygène nécessaire au dépôt (d'amplitude minimale de l'ordre du mTorr)'.

La densité d'énergie du laser fut fixée à 2 J/cm², et correspond à l'ordre de grandeur de densité d'énergie le plus couramment utilisé pour l'ablation de nombreux matériaux à structure pérovskite (cf. tableau 2.1 et 2.2 pour le SRO et le BLT).

Avant chaque dépôt, la surface des cibles fut également soumise à une procédure de 'nettoyage' afin de retirer la couche résiduelle chauffée formée lors d'un dépôt antérieur (cette couche de surface possède fort probablement une composition différente de celle du matériau massif de la cible) et de disposer d'une surface uniforme et possédant la stoechiométrie désirée. Cette procédure consiste à ablater la couche de surface de chaque cible avant le dépôt (3 min. d'ablation à 2 J/cm² et à une fréquence de tir de 20 Hz). Pendant cette procédure, la surface du substrat est cachée par un masque amovible afin d'empêcher la matière ablatée de la cible de se déposer sur ce dernier.

La sélection des paramètres de dépôt des couches minces individuelles de SrRuO₃ (SRO), de Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (BLT) et de BiFeO₃ (BFO) épitaxiées sur SrTiO₃ (STO) monocristallins fut réalisée à partir de la littérature sur la croissance épitaxiale de couches minces de ces matériaux

sur SrTiO₃ par ablation laser avec laser eximère KrF opérant à 248 nm (laser identique à celui utilisé dans cette étude). Cette sélection nous a permis de minimiser le temps d'optimisation des paramètres de dépôt de couches minces de chacun de ces matériaux et de nous focaliser sur l'étude de nos hétérostructures multicouches à base de BLT et de BFO. L'obtention, pour chacun des matériaux, de qualité cristalline et de propriétés fonctionnelles équivalentes à celles des meilleurs résultats rapportés dans la littérature [c. à d., une faible résistivité pour le SRO (cf. paragraphe 3.1), de bonnes propriétés isolantes et ferroélectriques pour le BLT (cf. paragraphe 3.2) et de bonnes propriétés multiferroïques pour le BFO (cf. paragraphe 3.3)] confirme que notre sélection des paramètres de dépôt est judicieuse pour chacun de ces matériaux. Les propriétés fonctionnelles obtenues pour chacune des couches minces individuelles de ces matériaux sont présentées et discutées ultérieurement dans ce mémoire.

Le tableau 2.2 présente un récapitulatif des paramètres de dépôt utilisés ces dernières années (de 1998 à 2008) dans la communauté pour la croissance épitaxiale de couche mince individuelle de SRO sur STO monocristallin par ablation laser avec laser eximère KrF opérant à 248 nm. Conformément aux études rapportées nous avons fixé la pression partielle d'oxygène utilisée lors des dépôts de couches minces de SRO à 100 mTorr et la fréquence de tir du laser à 5 Hz.

Tableau 2.2 : Paramètres de dépôt de couches minces de SrRuO₃ (SRO) épitaxiées sur SrTiO₃ (STO) par ablation laser avec laser eximère KrF opérant à 248 nm.

Référence - type d'échantillon	Orientation(s) du STO	Température (°C)	Pression partielle d'oxygène (mTorr)	Densité d'énergie du laser (J/cm ²)	Fréquence de tir (Hz)
¹⁰⁸ - SRO / STO	(001)	600	50	2	10
¹⁰⁹ - SRO / STO	(001)	750	75	2	10
¹¹⁰ - SRO / STO	(001)	690 - 810 opt. 780	300	1.5	10
¹¹¹ - SRO / STO	(001)	300 - 650 opt. 600	50	2	10
¹¹² - SRO / STO	(001)	830	0.1 – 300 opt. 60		10
¹¹³ - BLT / SRO / STO	(001), (011), (111)	775		1.7	5
¹¹⁴ - BLT / SRO / STO	(001), (011)	700	100	1.7	5
¹¹⁵ - BLT / PZT / BLT / SRO / STO	(001), (011)	750	75		
⁵¹ - BFO / SRO / STO	(001)	650	100	1.2	3
¹¹⁶ - BFO / SRO / STO	(001)	700	100		

100 mTorr est une pression partielle d'oxygène suffisante pour conserver la stoechiométrie en oxygène et donc bien avoir la composition SrRuO_3 de la cible et disposer d'une structure cristalline assurant de bonnes performances conductrices du SRO. Toutefois une telle pression n'est pas trop importante afin de ne pas limiter la vitesse de dépôt ou de procurer des rugosités de surface importantes.¹¹² 5 Hz constitue une fréquence de tir suffisamment lente pour permettre la diffusion des atomes en surface et disposer d'une bonne superposition des réseaux cristallins (qualité épitaxiale), mais également assez rapide afin de limiter la ré-évaporation des atomes déposés (stoechiométrie convoitée) sur des substrats chauffés à hautes températures et de disposer d'une vitesse de dépôt suffisamment rapide. Le paragraphe 3.1 présentera ultérieurement la dépendance des propriétés conductrices de nos couches minces de SRO en fonction de la température du substrat. Nous verrons ultérieurement au paragraphe 3.1 que la conductivité de nos couches de SRO reste convenable pour une température de synthèse comprise entre 600 et 800 °C.

Pour les couches minces de BLT, nous nous sommes inspirés des conditions de dépôt de couches de BLT à partir de substrat monocristallins STO ou de couches minces épitaxiales de SRO réalisées par ablation laser avec laser eximère KrF opérant à 248 nm présentées au tableau 2.3. La pression partielle lors des dépôts de couches minces de BLT fut ainsi fixée à 300 mTorr et la fréquence de tir du laser à 7 Hz. 300 mTorr constitue une pression partielle d'oxygène suffisante pour conserver la stoechiométrie $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de la cible dans nos couches (principalement pour éviter l'évaporation du Bi qui est très volatile), mais assez faible pour ne pas perdre leur caractère épitaxial, ni réduire démesurément leur vitesse de croissance.¹¹⁷ Bien que la plupart de la littérature du tableau 2.3 mentionne l'utilisation d'une fréquence de tir de 5 Hz, nous avons fixé à 7 Hz la fréquence de tir lors du dépôt de nos couches de BLT. En effet, les couches minces de BLT réalisées dans cette étude possèdent généralement des épaisseurs proches de 200 nm. L'épaisseur moyenne déposée par tir laser est de 0.02 nm pour notre BLT, ce qui indique que 10000 tirs seront nécessaires pour obtenir 200 nm. À 5 Hz, un tel dépôt nécessite plus de 30 min, ce qui constitue une durée importante pour laquelle la couche déposée est soumise à haute température. Sachant que le Bi est un élément très volatile, une telle durée à haute température peut permettre au Bi des couches de BLT de diffuser, voire de s'évaporer, créant ainsi des régions de défauts de stoechiométrie au sein la couche. De tels défauts affectent les propriétés isolantes et ferroélectriques des couches de BLT et par voie de conséquence causent une perte d'efficacité dans leur rôle convoité au sein des hétérostructures multicouches finales à base de BLT et de BFO. Toutefois une fréquence de tir trop élevée réduit la mobilité des atomes en surface et donne lieu à une perte d'épitaxie et une forte rugosité de surface, principalement non convenable lors de

la croissance de multicouches épitaxiées. 7 Hz est ainsi le meilleur compromis, d'autant plus que cette valeur fut utilisée par la référence ¹¹⁸ qui est la meilleure à ce jour concernant la littérature sur la croissance épitaxiale de couches minces de BLT. En ce qui concerne la température de dépôt, le BLT étant un composé très stable en fonction de la température, sa qualité cristalline et ses propriétés isolantes et ferroélectriques varient très peu pour une température comprise entre 600 et 800 °C.^{113,120}

Tableau 2.3 : Paramètres de dépôt de couches minces de BLT épitaxiées sur SRO ou STO par ablation laser avec laser excimère KrF opérant à 248 nm.

Référence	Type de substrat	Température (°C)	Pression partielle d'oxygène (mTorr)	Densité d'énergie du laser (J/cm ²)	Fréquence de tir (Hz)
113	SRO / STO (001), (011) et (111)	775		2.3	5
118	SRO / YSZ / Si (100)	650 - 825 opt. 765	225 - 750 opt. 750	1.7 - 4 opt. 3.4	2 - 10 opt. 7
119	STO (011)	650	300		5
120	SRO / STO (001), (011) et (111)	700	100	1.7	5
115	SRO / STO (001) et (011)	750	75		
121	SRO / YSZ / Si (100)	500 - 825 opt. 750	300	1.7 - 3.4	5
122	SRO / YSZ (100)	750	300	2.3	

La sélection des paramètres de dépôt pour la réalisation de couches minces de BFO sera discutée en détail au paragraphe 3.3. L'objectif de cette étude étant d'obtenir un système multiferroïque sous forme d'hétérostructure de couches minces épitaxiales à base BFO possédant des propriétés multiferroïques plus intéressantes que les couches individuelles de BFO seul, la discussion de l'influence de la température utilisée pour la synthèse de couches de BFO sur les propriétés structurales et multiferroïques aussi bien des couches de BFO seules que des hétérostructures sera par voie de conséquence étoffée. Nous verrons également au paragraphe 3.3 que le BFO est un matériau peu stable et que la littérature sur la synthèse de couches minces épitaxiales de BFO indique une forte diversité sur les valeurs de paramètres de dépôt optimum rapportés par les différents groupes de recherche, mais également, comme nous le mentionnions plus tôt au paragraphe 1.2.1, les caractéristiques multiferroïques de ce composé diffèrent d'un laboratoire à l'autre ou d'une publication à l'autre.

* La référence ¹¹⁸ est à ce jour (décembre 2008) citée 212 fois par la littérature internationale scientifique disponible en ligne depuis sa date de parution en juin 2002, ce qui constitue une moyenne de plus de 2 citations par mois.

2.2 La diffraction de rayon X (X-Ray Diffraction, XRD)

La diffraction des rayons X quatre-cercles est une technique extrêmement utile pour déterminer les caractéristiques de la structure cristallographique des couches minces épitaxiées ou des couches fortement orientées. L'équipement quatre-cercles possède, en plus des deux cercles standards (ω et 2θ) de l'équipement classique de diffraction de poudres, deux degrés de liberté supplémentaires représentés par les angles Φ et ψ . La Figure 2.4 présente la configuration géométrique d'un diffractomètre quatre-cercles.

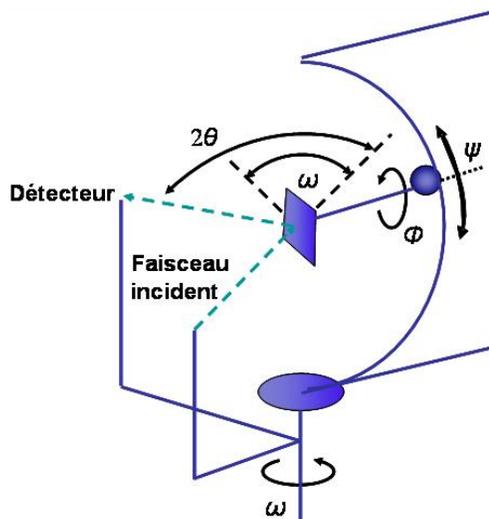


Figure 2.4: Schéma représentant la géométrie et les angles utilisés par un dispositif de diffraction avec un berceau d'Euler 'quatre-cercles'.

D'un côté, les cercles ω et 2θ permettent la détection des plans cristallins d'une couche parallèles à la surface du substrat, tandis que les cercles Φ et ψ permettent de détecter les réflexions et les plans non parallèles à la surface du substrat. Contrairement à une poudre ou à une couche polycristalline où les cristallites possèdent des orientations aléatoires, une couche épitaxiée présente une seule orientation pour laquelle les familles de plans de diffraction occupent des positions uniques dans l'espace géométrique, et pour la détection desquelles le détecteur doit pouvoir se mouvoir selon les angles Φ et ψ . L'analyse de ces réflexions fournit une quantité d'informations plus riche que par l'unique étude des plans détectés en configuration θ - 2θ . Pour cette thèse, nous avons utilisé un diffractomètre quatre-cercles PANalytical X'Pert MRD utilisant un tube émettant des rayons X de longueur d'onde $\lambda=0.154$ nm (radiation $\text{Cu } K_\alpha$ de la cathode de cuivre).

Une mesure θ - 2θ (effectuée pour $\psi=0^\circ$ et appelée "mesure dans le plan") est une mesure pour laquelle les trajectoires angulaires ω et 2θ se déplacent simultanément dans l'espace de

manière couplée. Comme dans toutes les méthodes de diffraction, l'intensité diffractée n'est détectée que lorsque les conditions de Bragg sont satisfaites [c. à d. $n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl})$; avec n : nombre entier, d_{hkl} : distance interréticulaire des plans (hkl)]. Les angles spécifiques θ_{hkl} pour lesquels la loi de Bragg est vérifiée renseignent sur la distance inter-atomique des plans 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 l'orientation cristallographique hors plan, le paramètre de maille hors plan, les contraintes dans la couche (cohérence ou incohérence), le désordre hors plan le long de la direction perpendiculaire à la couche et au substrat, et possiblement l'épaisseur de la couche. Notamment nous utiliserons fréquemment la formule de Scherrer:

$$t = \frac{0.89\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (2.4)$$

avec t : taille des cristallites, et B : largeur à mi-hauteur (ou FWHM) de la réflexion associée à l'angle θ ; pour estimer la taille des cristallites de nos couches minces qui constitue un indicateur représentatif de la qualité cristalline de ces dernières. L'identification des orientations cristallographiques des différentes phases présentes au sein de nos hétérostructures fut principalement réalisée à partir de spectrogrammes de référence PDF (pour 'powder diffraction file' en anglais; consulter l'annexe A pour consulter les spectrogrammes des différents matériaux discutés dans cette étude) répertoriés par le ICDD ('International Centre for Diffraction Data').

Le second type de mesure utilisée, appelée mesure ϕ -scan, est une mesure pour laquelle l'échantillon est placé à une position angulaire vérifiant les conditions de Bragg pour une réflexion hkl donnée (et donc pour laquelle les plans de la famille hkl correspondant à la réflexion hkl sont parallèles au plan de la surface du substrat à $\psi = 0$). Cette famille de plan (hkl) est soumise à une rotation angulaire autour de l'axe Φ (tous les autres angles étant fixés). Cette mesure révèle des informations sur les différentes orientations cristallographiques que prennent les familles de plan (hkl) dans le plan du substrat, donc de la symétrie dans le plan de la couche épitaxiée analysée, ainsi que des données quantitatives sur la mosaïcité de la couche, c. à d. la distribution des déviations autour des orientations cristallographiques étudiées dans le plan de la couche. Bien que quelques mesures θ - 2θ et ϕ scans soient suffisantes pour déterminer et confirmer l'orientation de la couche par rapport à celle du substrat, il est assez difficile de préciser si la couche possède ou non des orientations minoritaires supplémentaires, ne pouvant être détectées par une mesure θ - 2θ , comme par exemple, à cause d'une intensité de réflexion trop faible ou à cause de la superposition de pics de la couche par les pics du substrat. C'est pourquoi,

dans certains cas, pour un angle 2θ fixé (c. à d. pour une famille de plan (hkl) fixée), des mesures pour Φ variant de 0 à 360° pour tous les angles ψ (de 0° à 90°), appelée *figure de pôle*, sont nécessaires. Ces mesures donnent la possibilité, en plus de confirmer l'orientation de la couche déterminée auparavant par la mesure θ - 2θ , de détecter d'autres orientations cristallographiques présentes dans les couches. Lors de la mesure d'une figure de pôle, l'angle 2θ est fixé pour une famille choisie de plan (hkl) de la couche, et les angles θ et ψ varient. Toutes les figures de pôle sont tracées pour une distance angulaire de pôle ψ de 0° (au centre) à 90° (au bord). $\psi = 90^\circ$ correspond à une surface du substrat parallèle au plan défini par les faisceaux de rayons X incident et réfléchi.

2.3 La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) et les techniques de microscopie à balayage de force (Scanning Force Microscopy, SFM)

2.3.1 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique ou AFM, est une technique très utile pour l'étude de la morphologie de surface des couches minces, qui fournit aussi indirectement des éclaircissements sur leur processus de croissance. L'AFM est une technique d'analyse de surface locale, puisque l'observation est effectuée sur une zone très petite et très bien localisée (typiquement pour des zones de surfaces comprises entre $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) et non pas sur une grande étendue.

Le principe de l'AFM consiste à explorer la surface d'un échantillon avec une sonde (pointe) montée sur un cantilevier et positionnée à proximité immédiate et à mesurer l'intensité de différentes interactions qui s'exercent entre la sonde et la surface de l'échantillon à analyser. La Figure 2.5 présente un schéma du principe de fonctionnement de l'AFM. Le cantilevier est généralement en silicium, de même que le matériau de la pointe. Les principaux modes d'utilisation de l'AFM sont les modes de contact, de non-contact, et « tapping » (contact intermittent). Le mode tapping offre la possibilité d'étudier la surface d'un échantillon sans la modifier tandis que le mode contact permet pour d'autres configurations (voir discussion ultérieure), d'appliquer un champ électrique, une tension ou un courant. Le mode tapping est généralement préféré lorsque l'on souhaite obtenir des images de haute résolution (résolution

latérale de l'ordre de 10 nm, résolution verticale allant jusqu'à 0.2 Å). Nous avons utilisé pour cette étude un AFM (DI - EnviroScope, Veeco Instruments) principalement en mode tapping avec pointe ultra fine (cantileviers μ Masch NSC15 en Si, avec rayon de pointe > 2 nm) pour étudier la morphologie des couches minces épitaxiées (taille et disposition des grains) et mesurer la rugosité des couches minces telles que synthétisées. La pointe de silicium est montée sur un cantilevier flexible et balaye la surface. Le cantilevier est lui-même monté sur une céramique piézoélectrique. La céramique piézoélectrique fait osciller le cantilevier à sa fréquence de résonance ($\sim 200 - 400$ kHz) et par voie de conséquence fait osciller la pointe à l'air libre. La pointe vient périodiquement en contact avec la surface échantillon. L'objectif est de conserver une distance constante entre la pointe et la surface à analyser, autrement dit de conserver une amplitude d'oscillation du cantilevier constante (typiquement supérieure à 20 nm). Pour cela un asservissement de la distance entre la pointe et la surface à analyser est nécessaire. La variation de la hauteur de la pointe nécessaire à la conservation d'une distance *pointe-surface de l'échantillon* constante est pilotée par une autre céramique piézoélectrique, (c. à d. 'balayage en z ', pour 'z-scanner' en anglais). D'autres céramiques piézoélectriques sont également utilisées pour déplacer la pointe dans le plan de la surface de l'échantillon selon les directions x et y . Lors du balayage dans le plan du film, les variations de tension appliquée à la céramique piézoélectrique nécessaire à l'asservissement selon z renseignent directement sur les variations topographiques de la surface de l'échantillon.

Ainsi, l'analyse quantitative de la rugosité des surfaces des couches minces de nos hétérostructures fut estimée à partir des grandeurs: (i) rugosité R_{RMS} (RMS pour 'Root Mean Square' en anglais) calculée à partir de:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{moyenne})^2} \quad (2.5)$$

avec: N : nombre total de points dans l'image - Z_i : hauteur au point i - $Z_{moyenne}$: hauteur moyenne des points de l'image; et (ii) rugosité maximale R_{max} : différence entre hauteur maximale et hauteur minimale des points de l'image.

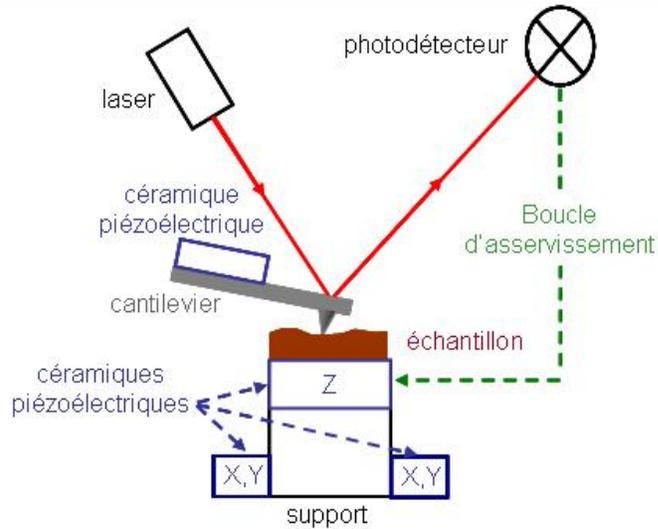


Figure 2.5: Représentation schématique du fonctionnement de l'AFM.

2.3.2 Microscopie à balayage de force

La compréhension des propriétés locales des matériaux à l'échelle nanométrique est de haute importance, ceci à la fois pour apporter de nouvelles connaissances scientifiques fondamentales, ainsi que pour pouvoir améliorer les dispositifs électroniques existants ou en concevoir de nouveaux. Les techniques de microscopie à balayage de force ou SFM ('scanning force microscopy' en anglais) se placent donc parmi les approches les plus prometteuses. Elles permettent de mesurer les propriétés locales et de caractériser les dispositifs à l'échelle nanométrique.

A) Microscopie à force piézoélectrique

La microscopie à force piézoélectrique ou PFM ('piezoresponse force microscopy' en anglais) est une technique SFM pour laquelle le principe de mesure utilise une tension modulée. La pointe de l'AFM doit être conductrice et un potentiel électrique doit pouvoir y être appliqué. Une fois la pointe en contact avec la surface à mesurer (on utilise donc le *mode contact* de l'AFM), un faible signal alternatif (ou AC) de fréquence f (pulsation $\omega = 2\pi \cdot f$) est appliqué entre

la pointe conductrice de l'AFM, placée sur la surface de l'échantillon, et une électrode placée sous l'échantillon, généralement une couche conductrice déposée sur le substrat avant de le dépôt du film analysé proprement dit (dans notre cas, une couche épitaxiée de SrRuO_3). Cette tension appliquée génère un champ électrique oscillant dans le matériau piézoélectrique (ou ferroélectrique) étudié, ce qui engendre, par effet piézoélectrique inverse, une vibration de sa surface à la même fréquence. Cette vibration force le cantilevier à osciller, et les vibrations de ce dernier sont détectées puis converties en signal électrique (par exemple par une photodiode si le système de détection est optique). Le signal obtenu en chaque point balayé est alors utilisé pour générer une image du déplacement piézoélectrique de la surface sous observation (en fait deux images sont acquises: une image de l'amplitude du déplacement piézoélectrique et une image de sa phase relativement à l'excitation électrique). Dans le cas d'un matériau ferroélectrique, ces images nous informent sur la configuration des domaines ferroélectriques à la surface de l'échantillon. La PFM permet donc d'obtenir une image de la polarisation spontanée en chaque point de la surface de l'échantillon observé, avec une résolution spatiale du même ordre que celle d'un AFM, c'est-à-dire quelque dizaines de nanomètre (ou même moins dans les meilleurs cas).

Comme l'amplitude du déplacement piézoélectrique de la surface est très petite par rapport à la déflexion du cantilevier provenant de la topographie, le signal correspondant à la réponse piézoélectrique est très petit. Pour le détecter, une technique de détection synchrone (*lock-in detection* en anglais) est utilisée. En pratique, nous avons appliqué au condensateur ferroélectrique mesuré, une tension alternative de faible amplitude (~ 0.5 V) entre la pointe conductrice et l'électrode inférieure de SrRuO_3 , et un amplificateur lock-in connecté au système AFM détecte la composante du signal mesuré de même fréquence que celle de la tension AC d'excitation appliquée et filtre ainsi toutes les composantes de fréquences différentes (il est à noter que le signal correspondant à la topographie de la surface représente du bruit pour la mesure de la réponse piézoélectrique). Une tension DC (de l'ordre de 1 à 60 V) est superposée à la tension AC de faible amplitude, afin de commuter la polarisation dans les domaines ferroélectriques et mesurer le cycle d'hystérésis piézoélectrique. Une hystérèse de la réponse piézoélectrique est une preuve de la commutation de la polarisation spontanée et une commutation de la polarisation spontanée est une preuve absolue que le matériaux est non-seulement piézoélectrique, mais bien ferroélectrique. Le cycle d'hystérèse de la réponse piézoélectrique donne d'autres informations comme le champ coercitif et, indirectement, l'amplitude de la polarisation spontanée à saturation et de la polarisation rémanente.

Les vibrations du cantilevier à la fréquence d'excitation correspondent donc à la réponse piézoélectrique. Le signal électrique à cette même fréquence extrait du signal de déflexion du photodétecteur est donc le signal associé à la réponse piézoélectrique.

Un AFM peut généralement détecter des déflexions verticales du cantilevier, mais aussi des mouvements torsions de celui-ci (« *friction mode* » ou « *lateral mode* » en anglais). Ce dernier mode est généralement utilisé en AFM pour évaluer le frottement durant le balayage de la pointe.

En PFM nous utilisons la déflexion verticale à la fréquence d'excitation, pour mesurer la réponse piézoélectrique dans la direction perpendiculaire au plan de la surface de la couche mesurée. Le mode de torsion (toujours à la fréquence d'excitation), la pointe est utilisée en PFM pour détecter les mouvements latéraux dans le plan de la couche et dans la direction perpendiculaire à l'axe du cantilevier, qui sont induits par la réponse piézoélectrique. Dans ce travail, le signal correspondant à la vibration verticale est appelé z-piézoréponse ou z-PFM et le signal dû à la vibration dans le plan (cisaillement) est appelé x-piézoréponse ou x-PFM.

En général, le signal de réponse piézoélectrique hors-plan est directement relié à la composante de la polarisation spontanée locale dans la direction normale à la surface de la couche. Un signal de réponse piézoélectrique de forte amplitude correspond généralement à une grande valeur de la composante selon z de la polarisation, tandis qu'un signal de réponse piézoélectrique nulle est associé à l'absence de polarisation normale à la surface de la couche mince.

Les mesures quantitatives du coefficient piézoélectrique d_{33} (en nm/V) furent déduite à partir de l'amplitude du signal de réponse piézoélectrique mesuré v_{ω} (en V) vérifiant la relation suivante:¹²³

$$v_{\omega} = \delta d_{33} A_{\omega} \quad (2.6)$$

avec A_{ω} : amplitude de la tension AC d'excitation (en V); δ : sensibilité du photodétecteur (en V/nm, de l'ordre de 10^{-2} V/nm) qui correspond à la pente de la courbe de force: rapport entre signal de déflexion électrique (en V) et déplacement de la pointe (en nm).

Nous avons utilisé pour les travaux présentés dans cette thèse, un microscope à balayage de force (AFM) commercial (DI - EnviroScope, Veeco Instruments) travaillant en mode contact. Pour mesurer les oscillations piézoélectriques locales de la surface des couches étudiées induites par la tension d'excitation AC appliquée entre la pointe conductrice et l'électrode inférieure de l'échantillon, un amplificateur «lock-in» (Signal Recovery, modèle 7265) fut utilisé. Des

précisions sur la caractérisation PFM de couches minces ferroélectriques peuvent être trouvées en références.^{124,125,126,127}

B) Microscopie à force magnétique

La microscopie à force magnétique ou MFM est une variation de la microscopie à force atomique, qui est utilisée pour imager l'arrangement des domaines magnétiques à la surface de l'échantillon. Comme pour l'AFM et la PFM, une fine pointe est située à l'extrémité d'un cantilevier. Cette pointe doit être magnétique et présenter une aimantation spontanée. La sonde magnétique utilisée dans l'étude présentée est constituée d'un cantilevier standard en silicium recouverte d'une fine couche magnétique de Co (60nm), elle-même recouverte d'une couche protectrice de 30 nm de Cr (cantileviers μ Masch NSC36/Co-Cr en Si, avec rayon de pointe > 90 nm). À la différence de la PFM, le microscope opère dans ce cas en mode 'non-contact'. L'interaction entre la pointe magnétisée et les différents domaines magnétiques de l'échantillon produit une déflexion du cantilevier. Le détecteur décèle soit directement la déflexion du cantilevier ce qui produit une image de force en mode statique, soit les variations de la fréquence de résonance du cantilevier, et fournit une image du gradient de force. Le gradient de force détecté (F') comprend des informations provenant à la fois de la structure et de l'aimantation de la surface. Les signaux provenant de la contribution de la topographie de surface prédominent pour une distance proche de la surface (interactions à courtes distances), tandis que pour une distance plus éloignée (typiquement supérieure à 100 nm), la contribution magnétique domine (les interactions magnétiques sont des interactions à longues distances).

2.4 Mesures électriques

Les propriétés ferroélectriques (comportant les cycles d'hystérésis, l'endurance à la fatigue ferroélectrique, et la résistivité) furent mesurées avec un analyseur de propriétés ferroélectriques *TFA 2000* (AixACCT Systems GmbH). Les plots d'électrode supérieure de Pt et de SRO - motifs type disques de surfaces S : $0.252 \pm 0.004 \text{ mm}^2$, $0.182 \pm 0.003 \text{ mm}^2$ et $0.058 \pm 0.001 \text{ mm}^2$ - furent déposés sous vide à température ambiante par PLD à travers un masque métallique. La structure finale de type capacité ferroélectrique des hétérostructures de couches minces épitaxiées de cette étude est présentée Figure 2.6.

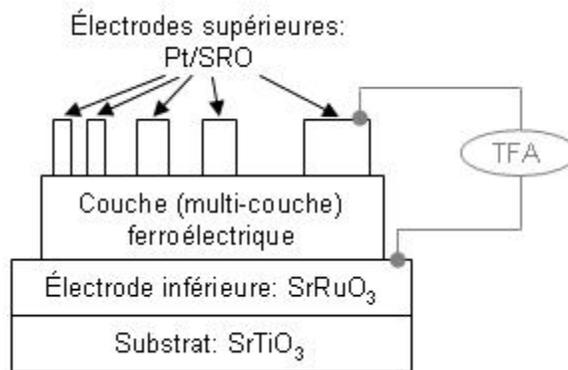


Figure 2.6: Représentation schématique d'une hétérostructure capacité ferroélectrique.

La méthode de la mesure du cycle d'hystérésis ferroélectrique, c. à d. de la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E , se base sur un le principe du montage Sawyer-Tower représenté sur la Figure 2.7.

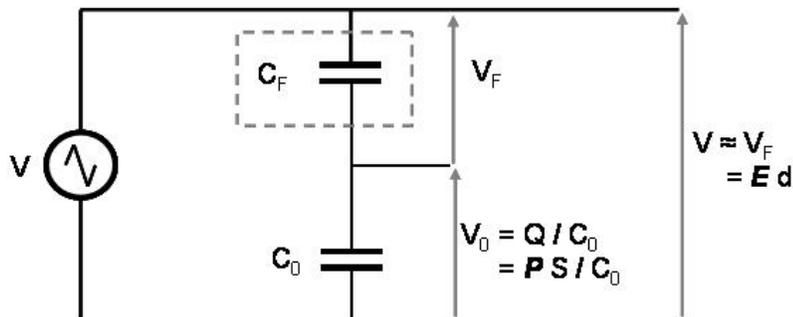


Figure 2.7: Montage Sawyer-Tower pour la mesure du cycle d'hystérésis ferroélectrique (polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E).

Les grandeurs E et P sont ici estimées indirectement à partir des tensions mesurées V et V_0 . Dans le montage Figure 2.7, la capacité C_F correspond à celle de notre couche ferroélectrique à mesurer. La capacité fixe C_0 d'un tel montage est choisie afin d'être très supérieure à C_F (pour exemple, la capacité maximale mesurée pour les hétérostructures présentées dans cette étude fut de l'ordre de 1 nF, et la capacité C_0 de notre dispositif $\sim 10 \mu\text{F}$ c. à d. 10000 fois plus grande). Un générateur de signal délivre à l'ensemble une tension V . Les capacités C_0 et C_F sont montés en série.

La charge emmagasinée Q est identique pour des capacités montées en série, ce qui se traduit ici par:

$$Q = C_0 V_0 = C_F V_F \quad (2.7)$$

Autrement dit:

$$V_0 = Q / C_0 \text{ et } V_F = Q / C_F$$

or comme $C_0 \gg C_F \rightarrow V_0 \ll V_F$, donc $V = V_0 + V_F \approx V_F$.

De plus, la densité totale de charge D pour un ferroélectrique vérifie:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (2.8)$$

avec P : polarisation du ferroélectrique, ε_0 : permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m) et $\varepsilon_0 E$ négligeable devant P . La densité totale de charge peut donc s'écrire:

$$D = P = Q / S \quad (2.9)$$

avec S surface des armatures de la capacité ferroélectrique à mesurer, correspondant à la surface du plot d'électrode supérieure. (2.7) introduit dans (2.9) donne:

$$P = C_0 V_0 / S \quad (2.10)$$

les paramètres C_0 et S de (2.8) étant connus, la mesure de V_0 donne ainsi accès à la grandeur P . Lorsque la tension V est balayée de $-V_{max}$ à $+V_{max}$ (soit de façon sinusoïdale, soit linéairement en dent de scie), la valeur de la polarisation mesurée présente une hystérèse qui visualisée en fonction du champ électrique appliqué est le cycle d'hystérésis. Le champ électrique E au sein de la couche ferroélectrique à mesurer vérifie:

$$E = V_F / d \approx V / d \quad (2.11)$$

où d est l'épaisseur de la couche mince ferroélectrique. Lorsque l'épaisseur de la couche mince ferroélectrique est connue, la grandeur E du cycle d'hystérésis est donc directement estimable à partir de la valeur de la tension délivrée V .

En pratique la charge Q proportionnelle à la polarisation P est estimée par intégration de la mesure des courants de commutations I traversant la couche mince ferroélectrique et s'exprime:

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{1}{S} \int Idt \quad (2.12)$$

Ces courants de commutation sont caractéristiques de la distribution de domaines commutant leur polarisation à une amplitude de tension donnée. La mesure des cycles d'hystérésis fut ainsi réalisée à partir de séquences d'impulsions triangulaires à différentes fréquences. Pour la mesure du cycle d'hystérésis, une succession de 4 impulsions de tensions triangulaires de quelques volts d'amplitude est appliquée aux bornes de la capacité ferroélectrique à caractériser. La Figure 2.8 présente le chronogramme de tension correspondant à cette trame d'impulsions. La mesure des courants de commutation est effectuée lors des deuxième (en rouge) et quatrième (en vert) impulsions, les deux autres impulsions servant à commuter la polarisation. Ce type de mesure donne entre autres, accès aux caractéristiques ferroélectriques: champs coercitifs (E_c) positif et négatif, polarisations rémanentes (P_r) et maximales (P_{max}) positives et négatives.

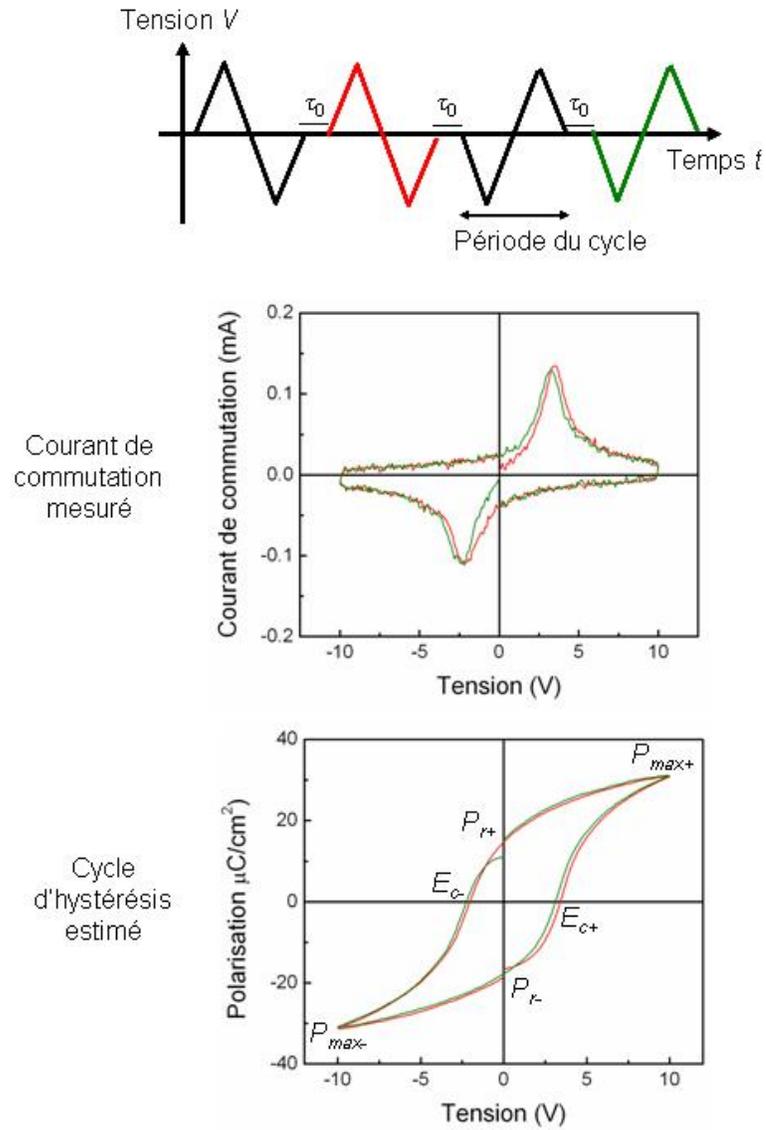


Figure 2.8: Réponse d'une capacité ferroélectrique (cycle d'hystérésis et courant de commutation) à une séquence d'impulsions de tension triangulaire lors d'une mesure dynamique de cycle d'hystérésis.

Chapitre 3

3 Hétérostructures épitaxiales de couches minces individuelles ferroélectriques et multiferroïques

3.1 L'électrode inférieure de SrRuO₃ et son rôle

Dans le but de caractériser les propriétés électriques et ferroélectriques des différentes hétérostructures de couches minces épitaxiées synthétisées lors de notre étude, il nous est nécessaire de disposer d'un contact conducteur (électrode), aux bornes des couches minces étudiées afin de pouvoir y appliquer une tension électrique et d'en mesurer la réponse électrique. L'électrode étant, dans l'ordre de croissance des couches synthétisée à partir du substrat avant la première couche mince de l'hétérostructure à étudier, il est donc fondamental de maîtriser sa croissance sous forme de couche mince épitaxiale ayant une structure et une perfection cristallines dans le plan telles que nos hétérostructures puissent croître de manière épitaxiées. Cela veut souvent dire que la couche intermédiaire qui sert d'électrode a une structure dans le plan similaire à celle du substrat.

Nous avons ainsi fait le choix d'utiliser des couches minces d'oxyde conducteur SrRuO₃ (SRO) comme électrodes inférieures et supérieures des hétérostructures présentées dans cette étude. Cet oxyde possède une structure orthorhombique de type pérovskite, son groupe ponctuel est Pbnm et ses paramètres de maille $a = 5.53 \text{ \AA}$, $b = 5.57 \text{ \AA}$ et $c = 7.85 \text{ \AA}$. Il peut cependant être considéré comme une structure tétragonale légèrement distordue avec comme paramètres de maille $a_t = 3.93 \text{ \AA}$, $c_t = 7.85 \text{ \AA}$ et un angle $\gamma = 89.6^\circ$ entre les directions $[100]_t$ et $[010]_t$ (cf. ref. ¹²⁸), ou encore comme pseudo-cubique ayant un paramètre de maille unique $a_c = 3.93 \text{ \AA}$.¹²⁹ Sa structure cristalline et son paramètre de maille sont proches de ceux des oxydes fonctionnels caractérisés dans cette étude (BLT et BFO, cf. Tableau 2.1 du paragraphe 2.1.5). Cette couche intermédiaire épitaxiée de SrRuO₃, en plus de servir d'électrode permettra aussi de transférer la

structure cristalline du substrat aux couches déposées ultérieurement et contribuera ainsi à la qualité cristalline de l'hétérostructure.

Nous présentons dans cette section les caractéristiques structurales et électriques de couches minces de SRO épitaxiées sur substrats SrTiO₃ monocristallins ayant des orientations cristallographiques (001) et (111). Comme nous le verrons ultérieurement dans ce mémoire, ce choix d'orientations du substrat nous permettra de déterminer l'anisotropie ferroélectrique et les modes de croissance des couches minces individuelles de BLT et de BFO. Cela permettra (en plus de contrôler la qualité et les performances de ces couches individuelles en les comparant avec les meilleurs résultats reportés dans la littérature pour les mêmes orientations) de déterminer leurs contributions individuelles dans le développement de la phase magnétique γ -Fe₂O₃ au sein des couches de BFO et dans les propriétés multiferroïques des multicouches finales à base de BFO et de BLT.

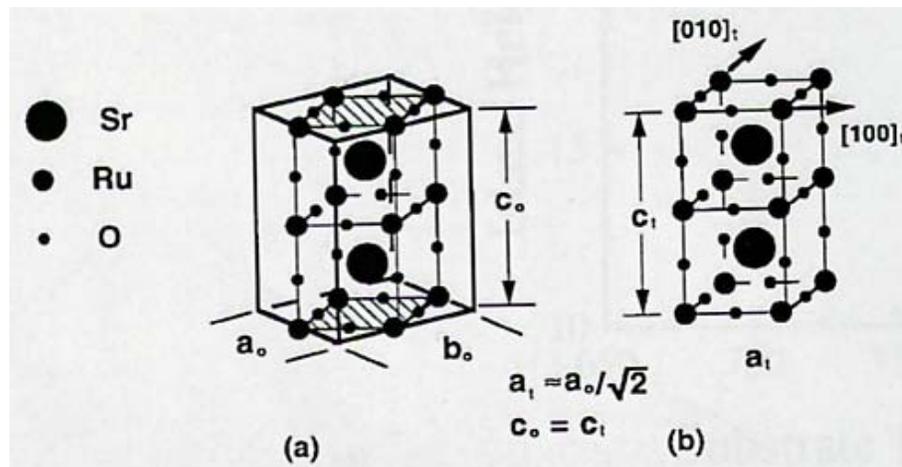


Figure 3.1: Correspondance entre systèmes orthorhombique (a) et pseudo-tétragonal (b) du SrRuO₃. Figure adaptée d'après Zakharov et al.¹²⁸

3.1.1 Microstructure

La Figure 3.2 présente les spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de SrRuO₃ déposées sur substrats SrTiO₃ (STO) orientés (001) et (111), à une température du substrat de 750 °C. Comme le désaccord de maille, $(d_{\text{film}}-d_{\text{sub}})/d_{\text{sub}}$, entre SrRuO₃ ($a_c=3.928$ Å) et SrTiO₃ ($a_c=3.905$ Å) n'est que de 0.6%, les orientations du SrRuO₃ sont identiques à celles du SrTiO₃. Les réflexions de diffractions du SrRuO₃ sont généralement confondues avec celles du SrTiO₃ pour des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres puisque la distance inter-angulaire entre les réflexions est inférieure à la résolution angulaire maximale du diffractomètre. C'est pourquoi, afin de détecter un signal d'intensité suffisante provenant de la couche mince de SrRuO₃ et de distinguer les réflexions du SrRuO₃ (i.e. de la couche mince avec un paramètre de maille du SrRuO₃ relaxé), les spectrogrammes ci-dessus ont été mesurés à partir de couches minces d'épaisseur ~ 200 nm. Ces épaisseurs furent estimées à l'aide d'un profilomètre Dektak 3030 mesurant la différence de hauteur entre les régions du substrat sans dépôts (sous les fixations du substrat sur son support) et la surface de la couche déposée.

Pour les deux types d'orientations du substrat SrTiO₃: (001) et (111), les réflexions présentes les plus intenses provenant des couches minces sont les réflexions SrRuO₃ $00l$ et SrRuO₃ hhh respectivement (cf. annexe A. Dans la suite du texte les indices de Miller des réflexions du SrRuO₃ sont donnés dans le système pseudo-cubique pour simplifier la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature et sont donc différents de leurs homologues exprimés en annexe A dans un système orthorhombique), comme nous pouvons l'observer Figure 3.2. Pour l'orientation (001) du substrat, les réflexions $0hh$ sont également observables mais leur intensité reste faible par rapport à celles des réflexions $00l$. Ceci indique qu'une fraction minotritaire de SRO d'orientation (011) existe au sein des films de SRO de 200 nm déposés sur STO (001). Pour les deux types d'orientation du substrat aucune autre réflexion que celles attribuées aux phases du substrat STO et du SRO n'est détectée. Les couches minces de SRO sont donc monophasées et leur croissance se fait donc fidèlement selon l'orientation du substrat STO pour les deux types d'orientations du substrat. Les faibles valeurs de largeurs à mi-hauteur ($FWHM$) des pics 002 et 111 du SrRuO₃ de 0.37° et 0.23°, respectivement, par rapport à 0.11° et 0.08° pour celle des pics 002 et 111 des substrats respectifs, indiquent par ailleurs une bonne qualité cristalline des couches minces de SrRuO₃.

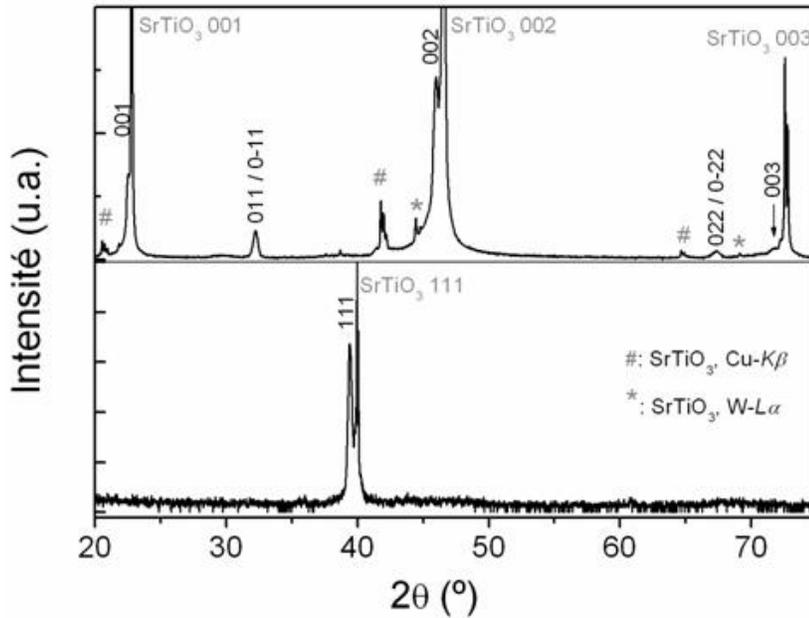


Figure 3.2: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de SrRuO₃ de 200 nm d'épaisseur déposées sur substrats SrTiO₃ orientés (001) et (111), à une température du substrat de 750 °C.

L'analyse de topographies de surfaces de couches minces de SRO de 200nm d'épaisseur, déposées sur substrats STO (001) et STO (111) fut réalisée par microscopie à force atomique (AFM). La Figure 3.3 présente des images de la topographie des couches pour ces deux orientations cristallographiques.

La couche mince orientée (001) présente en surface une structure granulaire à symétrie carrée (au second plan). Cet arrangement granulaire indique que la croissance de la couche mince de SRO sur substrat STO (001) est de type 'cube sur cube' - comme l'on s'y attend pour la croissance épitaxiale de couches minces d'un matériau à structure presque cubique sur un substrat à structure cubique d'orientation (001) - et présente macroscopiquement une symétrie d'ordre 4. Nous distinguons également une quantité de plus petits grains rectangulaires (au premier plan) orientés principalement selon deux directions perpendiculaires. La hauteur de ces petits grains n'excède pas 40 nm et reste bien inférieure à l'épaisseur totale de 200 nm de la couche. Le volume de ces grains est donc plus faible que celui des grains carrés de taille plus importante et la quantité de ces grains d'orientation différente de celle imposée par le substrat est donc minoritaire dans le film. Ces grains possèdent une orientation (011) correspondant aux réflexions $0hh$ de faible intensité détectées au préalable dans le spectrogramme XRD θ - 2θ . Nous rappelons, que pour des épaisseurs aussi importantes que 200 nm, la qualité cristalline de la couche mince n'est

plus optimale (bien que la dégradation ne soit pas trop sévère ici), ce qui se traduit par l'observation de grains d'orientation minoritaire supplémentaire (011)

De manière analogue, la couche mince de SRO déposée sur substrat STO (111), présente une structure granulaire pyramidale à base triangulaire, qui correspond fidèlement au mode de croissance de symétrie d'ordre trois, d'un matériau à structure cubique sur substrat à structure cubique d'orientation (111).

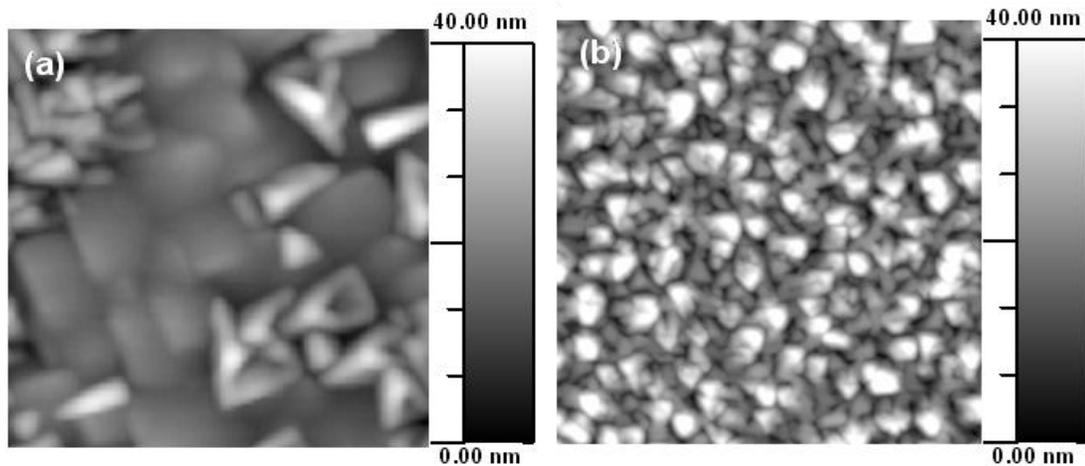


Figure 3.3: Images topographiques AFM (a): $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ et (b): $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$, de surfaces de couches minces de SrRuO_3 (200nm) synthétisées sur substrats SrTiO_3 orientés (a) (001) et (b) (111), et déposées à 750°C .

3.1.2 Propriétés électriques

Indépendamment de sa qualité cristalline, l'électrode, afin de réaliser son rôle dans une hétérostructure fonctionnelle, se doit d'être une couche mince ayant de bonnes propriétés de conduction. Il est donc nécessaire pour cet oxyde d'avoir une faible résistivité électrique. Les mesures de résistivités présentées dans cette partie de l'étude ont été réalisées en collaboration avec François Normandin et Dr. Teodor Veres à l'Institut des Matériaux Industriel (IMI NRC-CNRC, Boucherville, Québec, Canada).

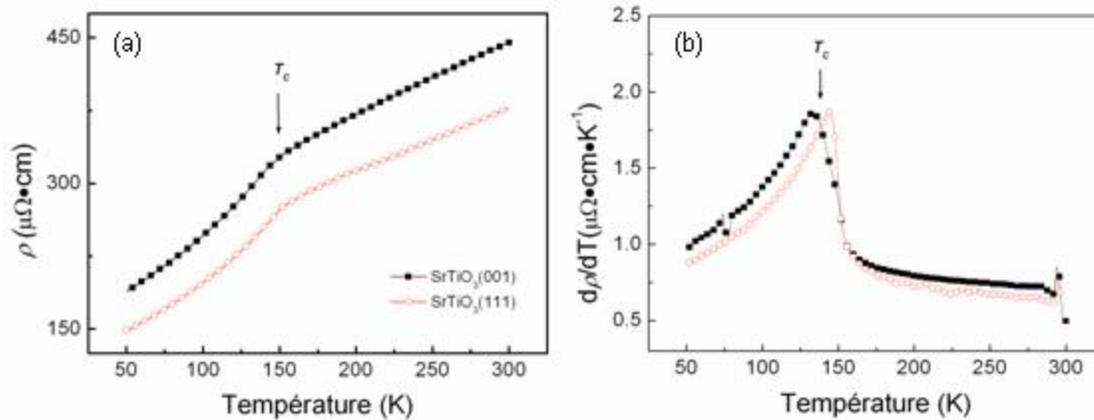


Figure 3.4: (a) Dépendance de la résistivité ρ en fonction de la température pour des couches minces de SrRuO₃ (200nm) synthétisées sur substrats SrTiO₃ orientés (001) et (111) et déposées à 750 °C. (b) Dérivées des courbes (a) indiquant la température de transition de phase $T_C \sim 150$ K.

La Figure 3.4 présente les mesures de résistivité ρ (jusqu'aux basses températures) de couches minces de SrRuO₃ (d'épaisseurs identiques d'environ 200 nm) synthétisées sur substrats SrTiO₃ d'orientations cristallographiques (001) et (111) déposées à une température de substrat de environ 750 °C. Les courbes indiquent une transition de phase à ~ 150 K, qui correspond à la température de transition T_C ferromagnétique-paramagnétique du SrRuO₃ en couche mince.^{129,130} La tendance générale de la résistivité en fonction de la température est typique des propriétés de transport électriques de couches minces de SrRuO₃ à caractère métallique.^{129,130,131} De même les valeurs de résistivités mesurées (400 - 450 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature pour des couches minces de SrRuO₃ de bonne qualité cristalline et stœchiométrique.^{129,130,131} Par contre, elles sont plus importante que celle de monocristaux de SrRuO₃ haute qualité.^{132,133} Cette différence peut provenir en partie de l'incertitude sur l'épaisseur des couches minces, mais provient plus probablement des contraintes dans les films dues à l'hétéroépitaxie qui tendent à modifier la structure cristalline et par voie de conséquence les propriétés physiques, tel que ici, le transport électronique.

On notera que la résistivité de la couche mince de SrRuO₃ orientée (111) est plus faible que celle de la couche mince orientée (001). Cette différence peut être attribuée à la différence de qualité cristalline entre les couches minces. Les valeurs de taille des cristallites calculées en utilisant la formule de Scherrer à partir des *FWHM* des pics des réflexions 002 et 111 des spectrogrammes XRD des couches minces de SrRuO₃ orientées respectivement (001) et (111), sont: ~ 23 nm et 38 nm. Autrement dit, la qualité cristalline de la couche mince de SrRuO₃ orientée (111) est légèrement supérieure à celle de la couche mince de SrRuO₃ orientées (001). Cette différence de qualité cristalline observée, qui résulte en un différence de résistivité, est fort

probablement issue d'une différence de configuration de croissance selon l'orientation du substrat ou possiblement d'une déviation des conditions de synthèses entre les couches (déviation comprise dans les limites de reproductibilité de notre équipement de déposition PLD), plus qu'à une anisotropie intrinsèque de la résistivité pour ce matériau. Dans le cas d'une différence de configuration de croissance, nous avons vu précédemment que pour des couches de 200 nm de SRO synthétisées dans les mêmes conditions sur SrTiO₃ orientés (001) et (111), l'aire supérieure moyenne des grains des couches déposées sur un substrat orienté (111) est supérieure à celle des grains déposées sur un substrat orienté (001). Dans ce scénario, la plus grande quantité de joints de grains des couches déposées sur STO (001) résultera en une plus forte résistivité.

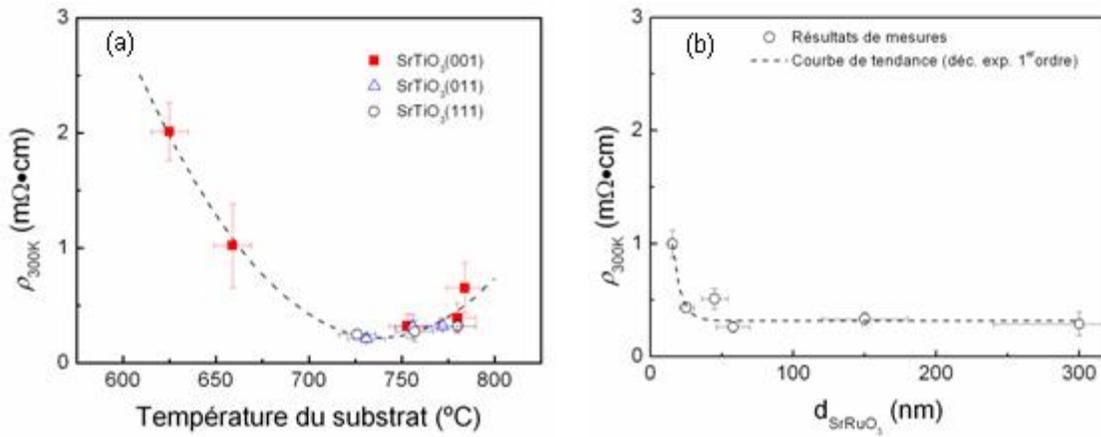


Figure 3.5: (a) Dépendance de la résistivité en fonction de la température de dépôt, de couches minces de SrRuO₃ d'environ 200nm d'épaisseur déposées sur substrat SrTiO₃. (b) Dépendance de la résistivité en fonction de l'épaisseur des couches minces de SRO déposées sur substrat SrTiO₃ (111), à une température de substrat d'environ 750°C.

Les températures de dépôt des couches fonctionnelles déposées sur la couche de SrRuO₃ qui sont l'objet principal de notre étude étant comprise entre 600°C et 800°C (cf. annexe B pour l'estimation de la température réelle des couches minces durant le dépôt), nous avons donc caractérisé la dépendance de la résistivité de nos électrodes en fonction de la température de dépôt pour cette gamme de température. Ces valeurs de résistivités sont présentées Figure 3.5(a) et indiquent que la résistivité des couches minces de SRO reste inférieure à $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour cette gamme de température, ce qui est plus de 8 ordres de grandeur inférieur à la plus faible résistivité des couches ferroélectriques présentées dans cette étude qui est de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Nos électrodes remplissent donc largement les conditions requises, en termes de conductivité électrique, en termes d'orientation cristallographique fidèle à celle imposée par le substrat, et en termes de haute qualité cristallines, pour la réalisation de leur rôle autant comme électrode que

comme couche aidant le transfert de la structure cristalline du substrat dans les hétérostructures ferroélectriques épitaxiales présentées dans cette étude.

Afin que la surface initiale de croissance de(s) couche(s) fonctionnelles déposée sur l'électrode conserve la meilleure qualité possible et permette une croissance hétéroépitaxiale de celles-ci de la meilleure qualité possible (cohérence des réseaux cristallins), l'épaisseur de l'électrode ne doit pas être trop importante. En effet, comme nous le mentionnions aux paragraphes 2.1.4 et 2.1.5, la qualité des couches minces hétéroépitaxiées se dégrade lorsque leur épaisseur augmente (au-delà de l'épaisseur critique $\sim 100\text{nm}$), cela étant dû à l'augmentation du nombre de défauts cristallins (dislocations, joints de grains, fissures) apparaissant lors de la relaxation du paramètre de maille de la couche mince déposée. D'autre part, pour de trop faibles épaisseurs, la couche mince n'est pas continue, ceci vient du fait que la croissance du SRO sur STO se réalise premièrement par formation d'îlots jusqu'à $\approx 10\text{ nm}$ ¹³⁴ suivi de la coalescence des grains pour une épaisseur plus importante. En considérant l'expression de la conductivité électrique σ ($\sigma = 1 / \rho$) dans un métal selon le modèle de Drude:

$$\sigma = Ne^2 \tau / m \quad (3.1)$$

avec N : nombre de porteurs par unité de volume, e : charge de l'électron, τ : temps moyen entre deux collisions consécutives d'un même électron, m : masse de l'électron; l'augmentation du nombre d'impuretés dans le matériau diminue N ainsi que τ et par voie de conséquence σ . Les discontinuités de la couche de SRO, considérées comme des impuretés, limiteront alors le transport électrique. Ce qui se traduit sur la Figure 3.5(b) par une augmentation de la résistivité pour les faibles épaisseurs.

Le choix de l'épaisseur adéquate de notre électrode de SRO se fait donc en considérant le compromis résistivité minimale/qualité cristalline maximale. Notre choix de valeur d'épaisseur s'est donc porté sur des valeurs environnant 40 nm, qui est également l'ordre de grandeur d'épaisseur le plus répandu dans la littérature des hétérostructures épitaxiales fonctionnelles à base de couches minces d'oxyde à structure pérovskite.^{113,114,115,135,116,120}

3.2 Couches minces ferroélectriques de $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Ce paragraphe présente les propriétés structurales et ferroélectriques de couches minces de $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) épitaxiées sur substrats SrTiO_3 (001) et (111) recouverts d'une couche mince de SrRuO_3 (SRO) servant d'électrode. Ces résultats constitueront une base de comparaison pour les couches composant les hétérostructures et un indicateur précieux sur la qualité cristalline de nos couches minces et sur leurs performances en termes de propriétés ferroélectriques. Nous discuterons aussi des différents modes de croissance des couches minces épitaxiales de BLT selon l'orientation du substrat et de l'anisotropie ferroélectrique obtenue, qui nous permettront d'appréhender leurs contributions au sein des multicouches finales à base de BiFeO_3 (BFO) et de BLT.

3.2.1 Analyse structurales de couches minces de $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur SrRuO_3 / SrTiO_3 (001) et (111)

A) Structure cristalline (orientations cristallographiques et relations d'épitaxie)

La Figure 3.6 présente les spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de BLT déposées sur substrats SrTiO_3 orientés (a) (001) et (b) (111) recouverts de SrRuO_3 , à une température du substrat de 700 °C. L'observation mentionnée au paragraphe 3.1.1 concernant les réflexions du SrRuO_3 généralement confondues à celles du SrTiO_3 est également valide pour la Figure 3.6.

Pour une orientation (001) du substrat, les seules réflexions du BLT présentes sont les réflexions $00l$ (cf. annexe A), comme l'indique la Figure 3.6(a). Elles apparaissent de manière claire et distincte. La croissance de la couche mince de BLT sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 se réalise donc selon l'axe c avec une haute qualité cristalline de la couche mince

monophasée. La largeur à mi-hauteur (*FWHM*) du pic 0014 est 0.31° , et celle du pic 002 du substrat est 0.14° .

Le spectrogramme XRD θ - 2θ Figure 3.6 (b) d'une couche mince de BLT sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 , présente principalement la réflexion 104 pour le BLT ainsi que la réflexion 4016. Ceci indique que la croissance de la couche mince de BLT se réalise selon (104), ce qui correspond bel et bien à l'orientation (111) du substrat, comme reporté dans la littérature.^{113,120} La *FWHM* du pic 104 du BLT est 0.28° et celle du pic 111 du substrat est 0.12° ce qui indique une bonne qualité cristalline de la couche.

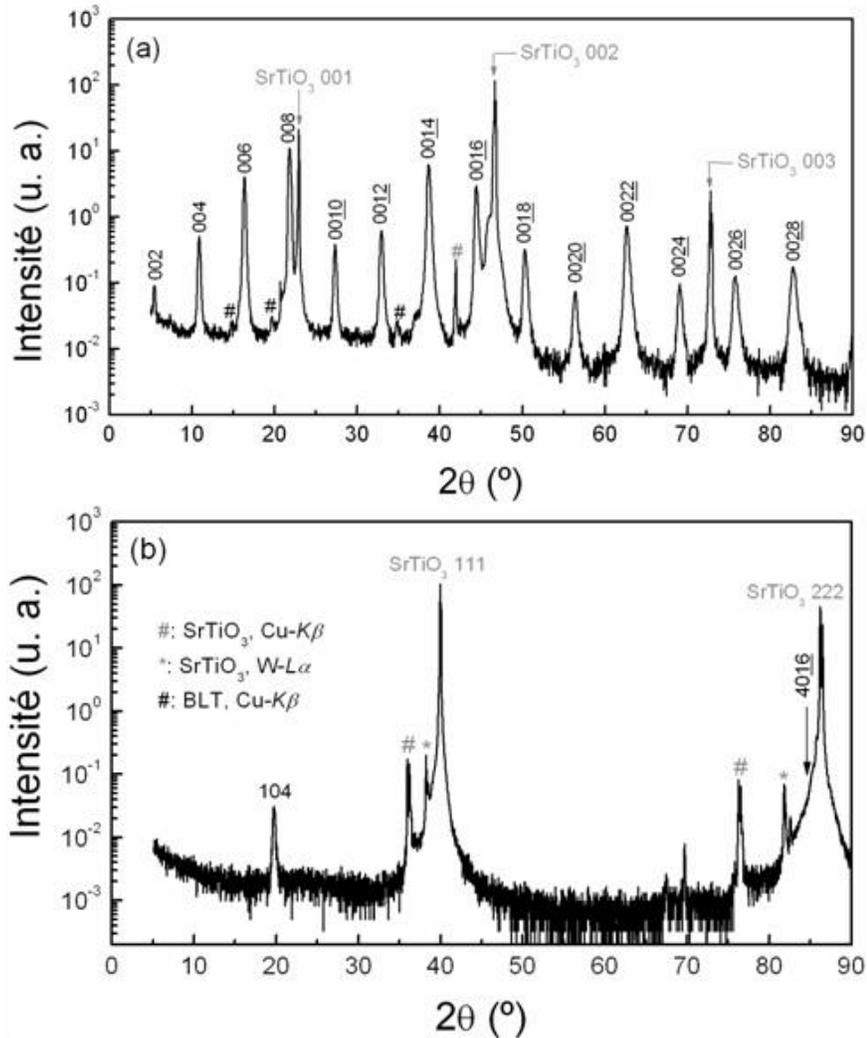


Figure 3.6: spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (a) (001) et (b) (111) recouverts de SrRuO_3 .

Afin d'établir les alignements de l'orientation dans le plan des couches minces de BLT par rapport au substrat, des mesures de diffraction X en mode θ scan de couches minces de BLT déposées sur substrats orientées (001) et (111) sont présentées Figure 3.7.

Dans le cas des couches de BLT orienté selon l'axe c , i.e. déposées sur substrat (001), nous avons analysés les mesures θ scans des réflexions 118 du BLT et 011 du SrTiO₃ présentées Figure 3.7 (a) et (b) respectivement. L'axe de rotation θ est parallèle à l'axe c du BLT et à l'axe [001] de SrTiO₃. Les positions des pics de BLT 118 sont identiques à celles des pics de SrTiO₃ 011, ce qui indique que la maille unitaire pseudo-tétraгонаle du BLT se superpose à celle du substrat STO, et donc que la maille unitaire orthorhombique est tournée de 45° dans le plan par rapport au substrat SrTiO₃ :

$$\text{BLT}[1\bar{1}0] \parallel \text{SrTiO}_3[100] \quad (3.2).$$

En effet, rappelons que la maille du BLT peut être indexé soit dans un système orthorhombique soit dans un système pseudo-tétraгонаl.[cf. Figure 3.8(c)]. L'apparition de pics tous les 90° indique la présence d'une symétrie d'ordre 4 qui correspond bien à une croissance épitaxiale de la couche de BLT sur le substrat STO. La *FWHM* des pics associée à la réflexion 118 du BLT est de 1.3° et celle des pics associée à la réflexion 011 du STO de 0.2°.

Les mesures θ scans du BLT 0014 et de SrTiO₃ 002 présentés respectivement **Figure 3.7(c)** et (d) nous permettent quant à elles, de déterminer la relation d'épitaxie dans le plan de la couche mince de BLT orienté (104) sur SrTiO₃(111). On observe trois pics aux mêmes positions θ à la fois pour la couche mince de BLT et pour le substrat SrTiO₃. Ceci indique une orientation d'épitaxie dans le plan de la couche mince de BLT (104) sur substrat SrTiO₃ (111) :

$$\text{BLT}[010] \parallel \text{SrTiO}_3[\bar{1}10], \text{BLT}[010] \parallel \text{SrTiO}_3[0\bar{1}1], \text{ou } \text{BLT}[010] \parallel \text{SrTiO}_3[10\bar{1}] \text{ (trois domaines azimutaux)} \quad (3.3).$$

La *FWHM* des pics associée à la réflexion 0014 du BLT est de 2.1° et celle des pics associée à la réflexion 002 du STO de 0.2°.

En comparant les *FWHM* des pics associés aux réflexions 118 et 0014 du BLT, nous constatons que la qualité cristalline des couches de BLT déposés sur un substrat STO d'orientation (001) est meilleure que celles déposées sur un substrat d'orientation [111]. Nous attribuons la moins bonne qualité cristalline des couches de BLT déposées sur STO (111) par rapport à celle des couches de BLT déposées sur STO (001) à la plus grande complexité du mode de croissance des couches de BLT déposées sur STO (111) qui s'effectue selon trois variantes de domaines azimutaux.

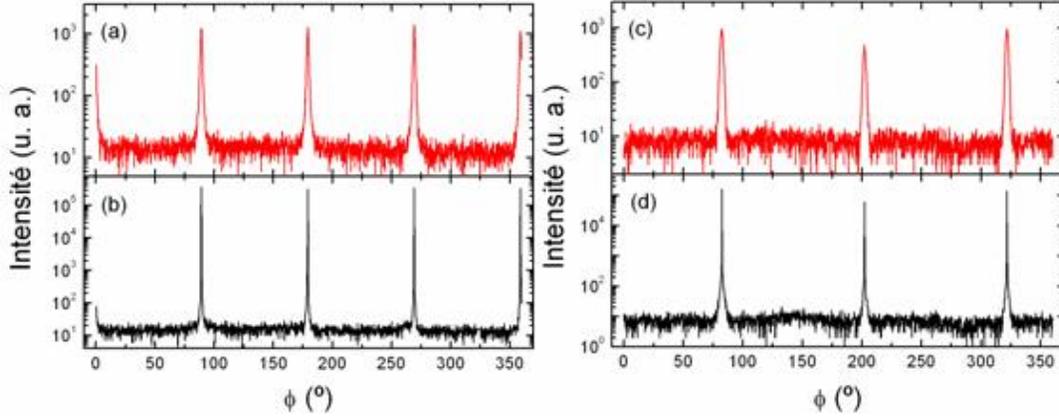


Figure 3.7: [(a) et (b)] ϕ scans de couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (001) recouverts de SrRuO_3 : (a) réflexion BLT 118 à $\psi = 50.7^\circ$ et (b) réflexion STO 011 à $\psi = 45^\circ$. [(c) et (d)] ϕ scans de couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (111) recouverts de SrRuO_3 : (c) réflexion BLT 0014 à $\psi = 56.4^\circ$ et (d) réflexion STO 002 à $\psi = 54.7^\circ$.

Les résultats de caractérisations XRD (θ - 2θ et ϕ scans) obtenus pour les couches minces de BLT déposées sur substrats SrTiO_3 (001) et (111) réalisées dans cette étude et recouvert de 40 nm de SrRuO_3 épitaxié, sont identiques à ceux obtenus références.^{113,120} Nous considérons que nos couches minces de BLT sont de même nature que celles décrites dans ces deux références (une confirmation supplémentaire sera apportée lors de la discussion des propriétés ferroélectriques, paragraphe 3.2.2) et que nos couches satisfont également aux mêmes relations d'épitaxie. Nous considérons ainsi que le modèle utilisé pour représenter les relations d'orientations épitaxiales dans^{113,120} est également valable pour toutes les couches minces de BLT présentées dans cette étude. La représentation des relations d'épitaxie du BLT sur SrTiO_3 est résumée de façon schématique sur la Figure 3.8, qui nous permet ainsi de mieux visualiser la configuration des superpositions des mailles cristallographiques de BLT sur celles du substrat SrTiO_3 pour les orientations (a) (001) et (b) (111) du substrat.

La Figure 3.8(a) présente la relation d'orientation dans le plan d'une couche mince de BLT orientée (001) déposée sur SrTiO_3 orienté (001). On peut voir que le plan (001) du BLT est tournée de 45° par rapport au plan (001) du SrTiO_3 afin de respecter l'alignement nécessaire à l'épitaxie et assurer la continuité du réseau des octaèdres d'oxygène, à savoir $\text{BLT}[1\bar{1}0] \parallel \text{SrTiO}_3[100]$, discuté précédemment. Les désaccords de maille dans les directions de $\text{BLT}[100] \parallel \text{SrTiO}_3[110]$ et $\text{BLT}[010] \parallel \text{SrTiO}_3[\bar{1}10]$ sont d'environ -1.3% et -2.0% respectivement.

La situation correspondant à l'orientation (111) du substrat est illustrée sur la Figure 3.8(b). Les désaccords de mailles dans les directions $\text{BLT}[\bar{4}01] \parallel \text{SrTiO}_3[\bar{1}\bar{1}2]$ et

BLT[010]||SrTiO₃[$\bar{1}$ 10] valent à peu près +2.8% et -2%, respectivement. De plus, la direction [001] du SrTiO₃ est inclinée à 55° par rapport à la normale à la surface du substrat. Les plans du BLT correspondants (parallèles) aux plans (111) du SrTiO₃ sont les plans (104), comme on l'observe Figure 3.6 et Figure 3.7. De manière analogue, l'angle entre ces plans et les plans (001) du BLT est $\angle(001):(104) = 56.4^\circ$ [cf. $\angle(001):(111) = 54.7^\circ$ pour le substrat SrTiO₃]. La Figure 3.9 illustre l'observation de cet angle de $\sim 56.5^\circ$ pour une hétérostructure épitaxiale BLT (104) / SRO (111) / STO (111).

Compte tenu de la similarité des paramètres de maille a et b du BLT, il est difficile de pouvoir différencier les plans (100) des plans (010), ainsi que les plans (104) des plans (014) par XRD, à moins de disposer des méthodes hautes résolutions.

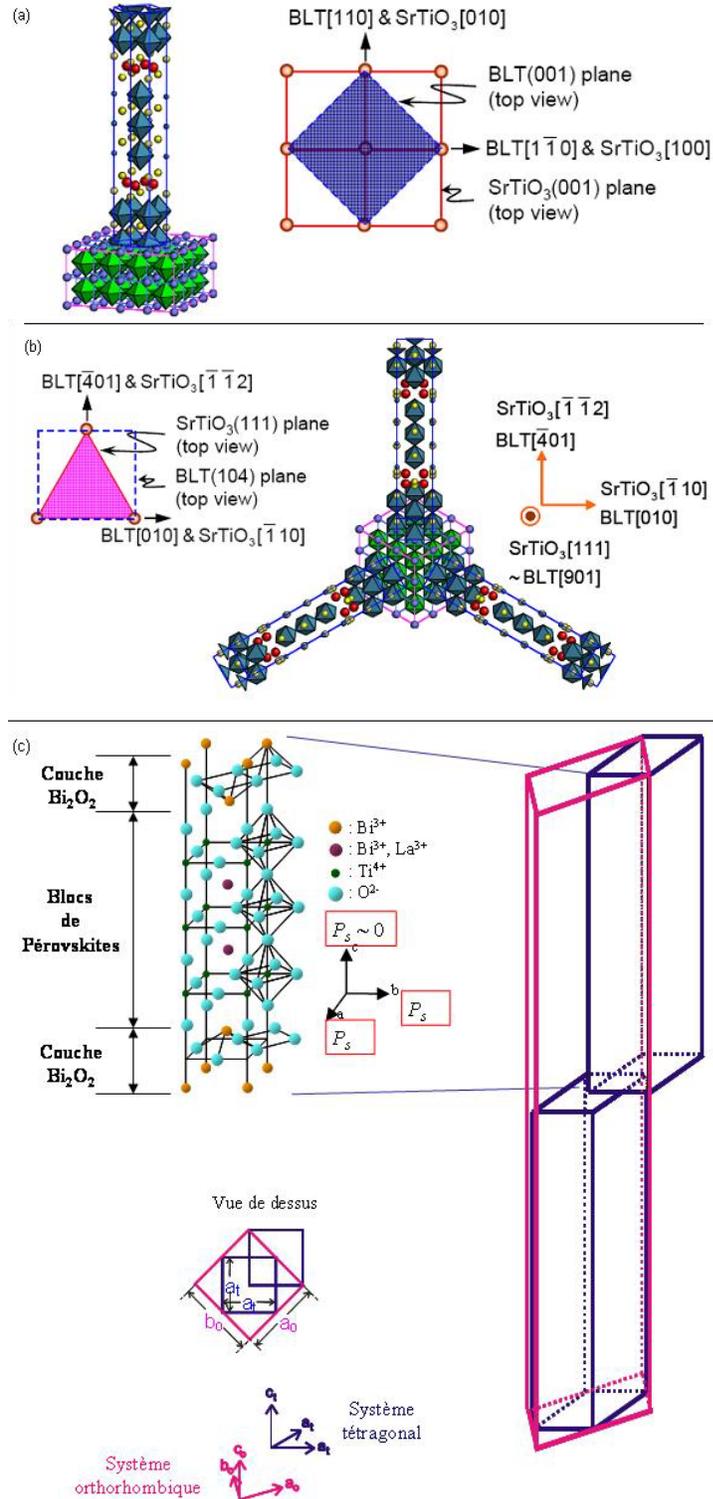


Figure 3.8: Représentation schématique des relations d'épitaxie du BLT sur SrTiO₃; (a) BLT(001) || SrTiO₃(001) et (b) BLT(104) || SrTiO₃(111) avec indexation cristallographique du BLT en système orthorhombique. (a) et (b) adaptées d'après.¹²⁰ (c) Correspondance entre systèmes tétragonal et orthorhombique du BLT.

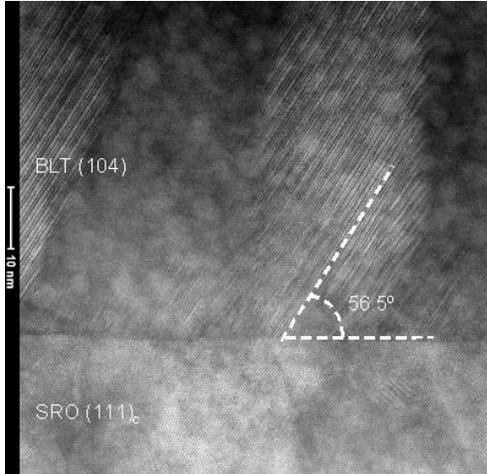


Figure 3.9: Image haute résolution en champ sombre annulaire (ou ADF pour Annular Dark Field) réalisée par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron microscopy), à l'interface BLT/SRO de la coupe transverse d'une hétérostructure épitaxiale BLT / SRO déposée sur STO(111).

B) Morphologies de surface

La morphologie de surface des couches minces de BLT fut étudiée à partir d'images obtenues par AFM, qui sont présentées sur la Figure 3.10.

La Figure 3.10(a) présente la morphologie d'une couche de BLT déposée sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SRO. La rugosité de surface est très faible: dénivellation maximale R_{max} inférieure à 12 nm et rugosité R_{RMS} de 1.4 nm. Les joints de grains (si existants) sont difficiles à distinguer, indiquant une haute qualité en ce qui concerne la continuité du cristal de BLT. Afin de confirmer cette haute qualité cristalline, et d'écarter l'hypothèse qu'une mauvaise qualité de la pointe AFM réduisant la résolution de l'image nous empêcherait d'observer des joints de grains, nous avons acquis une image à plus faible grossissement à l'aide d'un microscope optique (cf. Figure 3.11). La nature rectangulaire des grains clairement visible sur la Figure 3.11, indique une symétrie carrée pour l'arrangement granulaire du BLT et confirme que la croissance du BLT est réalisée fidèlement au mode de croissance épitaxiale de couches minces de matériau à structure cubique [structure pseudo carré pour les plans (001) du BLT] sur substrat à structure cubique d'orientation (001). On remarquera aisément que l'ordre de grandeur de la taille des grains est de la dizaine de microns et donc que les variations de morphologie en deçà de cette dimension seront minimales, ce qui confirme les observations faites à la Figure 3.10(a).

L'analyse de la topographie de la surface d'une couche de BLT déposée sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SRO est présentée sur la Figure 3.10(b). La distribution des grains se fait selon trois principales directions, à 120° les unes des autres, et indique une symétrie d'ordre 3 témoignant de la croissance du BLT selon une structure à triple domaines azimutaux. La rugosité de surface RMS est de 13 ± 1 nm, de beaucoup supérieure à celle de la couche mince de BLT sur substrat STO (001) recouvert de SRO. Cela confirme la plus forte complexité de mode de croissance, des couches minces de BLT déposés sur STO (111) par rapport à celles déposées sur STO (001), discutée précédemment lors de l'analyse des résultats de diffraction X.

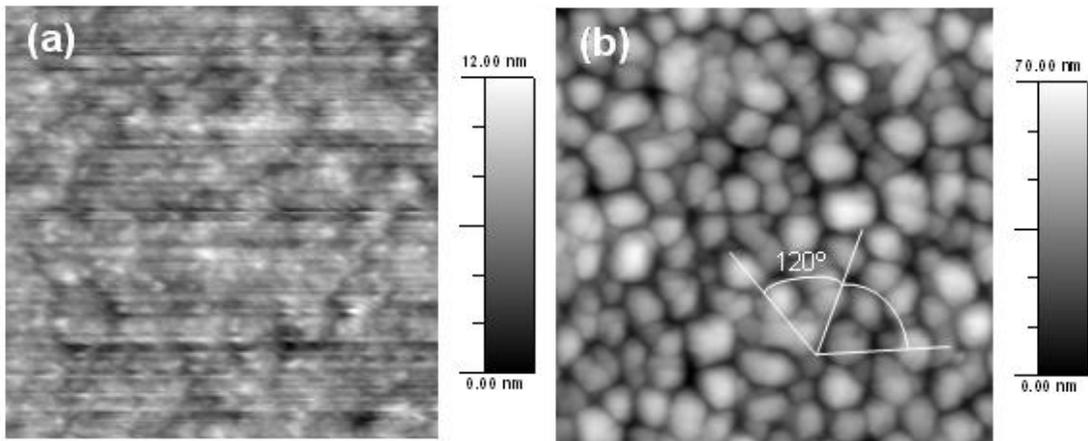


Figure 3.10: Images topographiques AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) de surfaces de couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (a) (001) et (b) (111) recouverts de SrRuO_3 .

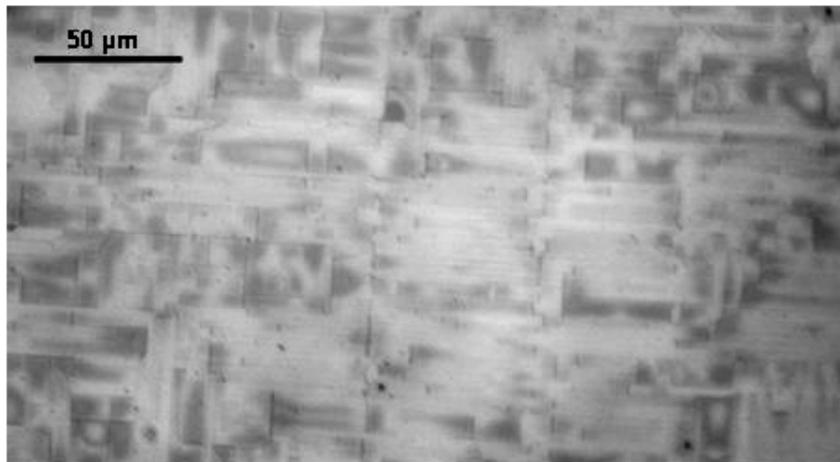


Figure 3.11: Image, réalisée par microscopie optique, de la surface de la couche mince de BLT sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 présentée Figure 3.10(a).

3.2.2 Propriétés ferroélectriques de couches minces de $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur $\text{SrRuO}_3 / \text{SrTiO}_3$ (001) et (111)

Le vecteur de polarisation spontanée du BLT étant pratiquement selon l'axe a , sa projection sur l'axe normal à la couche est très différente pour les couches orientées (001) et (104) et il est clair que les propriétés ferroélectriques mesurées dans ces deux orientations seront très différentes. Nous avons donc dans ce paragraphe caractérisé l'influence de l'orientation cristallographique du substrat sur les propriétés ferroélectriques des couches minces de BLT et déterminé ainsi l'anisotropie de celles-ci en fonction des orientations du substrat utilisées dans cette étude. La caractérisation des propriétés ferroélectriques se faisant à partir de mesures de polarisations selon l'axe perpendiculaire à la surface du substrat, nous rappelons que les directions du vecteur \vec{P} de polarisation spontanée de couches minces de BLT orientées (001) et (104), conformément aux orientations (001) et (111) du substrat SrTiO_3 recouvert de SrRuO_3 , se situent respectivement à 90° et $\sim 34^\circ$ de la normale à la surface du substrat [cf. angles $\angle \text{BLT}(001) : \text{BLT}(100) = 90^\circ$ et $\angle \text{BLT}(104) : \text{BLT}(100) = 33.6^\circ$]. Ainsi les composantes de polarisations perpendiculaires des couches minces de BLT possédant différentes orientations peuvent être estimées à partir de ces angles. Les composantes du vecteur \vec{P} perpendiculaires à la surface du substrat, pour les orientations (001) et (104), sont proportionnelles aux valeurs $P_{\perp}^{001} = |\vec{P}_s| \cdot \cos 90^\circ = 0$ et $P_{\perp}^{104} = |\vec{P}_s| \cdot \cos 34^\circ \approx 0.8 |\vec{P}_s|$ comme l'indique la représentation schématique de la Figure 3.12.

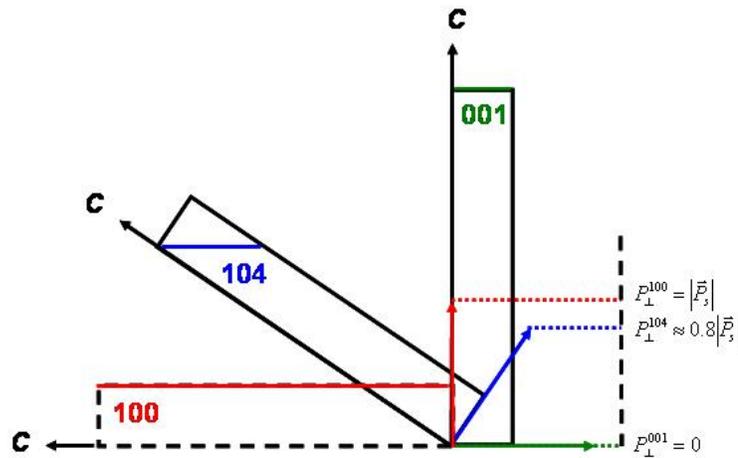


Figure 3.12: Représentation schématiques des composantes normales “ P_{\perp} ” de la polarisation de couches minces de BLT d’orientations (001), (104) et (100).

Des cycles d'hystérésis ferroélectriques: polarisation en fonction du champ électrique (P - E), ont été mesurés afin d'évaluer la dépendance des propriétés ferroélectriques, notamment la polarisation spontanée rémanente et à saturation ainsi que les champs coercitifs, en fonction des différentes orientations cristallographiques du BLT. La Figure 3.13 présente des cycles d'hystérésis ferroélectriques enregistrés pour des couches minces de BLT orientées (a) $-(001)$, et (b) $-(104)$ déposées respectivement sur substrats SrTiO_3 orientés $-(001)$, et $-(111)$ recouverts d'une électrode de SrRuO_3 d'épaisseur ~ 35 nm. L'anisotropie ferroélectrique du BLT est très nettement observable à partir des Figure 3.13(a) et (b) : la polarisation rémanente (P_r) de la couche de BLT orientée (001) est nulle, tandis que la polarisation rémanente et le champ coercitif (E_c) de la couche de BLT orientée $-(104)$ sont respectivement $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $280 \text{ kV}/\text{cm}$ (pour un champ électrique appliqué maximum de $1000 \text{ kV}/\text{cm}$). Ces observations sont consistantes avec la discussion du paragraphe précédent, et nous noterons que les valeurs de polarisations rémanentes obtenues pour la couche mince de BLT orientée (104) sont équivalentes aux meilleures valeurs de polarisations rémanentes de couche minces de BLT orientées (104) de la littérature.^{113,120,31} De plus la polarisation rémanente des couches minces de BLT orientées (001) est inférieure à $0.02 \mu\text{C} / \text{cm}^2$, ce qui indique que le comportement de notre couche mince de BLT orientée (001) est purement diélectrique.

Nos couches minces épitaxiées de BLT possèdent donc, pour les deux types d'orientations de substrat utilisées dans cette étude, les caractéristiques ferroélectriques typiques des meilleures couches minces épitaxiées de BLT rapportées dans la littérature.^{113,120}

Des mesures de cycles d'hystérésis réalisées à différentes fréquences et pour une valeur fixe de champ électrique appliqué ($400 \text{ kV}/\text{cm}$), ayant permis d'étudier la tenue en fréquence des propriétés ferroélectriques de nos couches minces de BLT orientées (104) , sont présentées Figure 3.13(c). La fluctuation de la polarisation rémanente estimée pour cette gamme de fréquence fut inférieure à 6% indiquant une bonne stabilité de la polarisation en fonction de la fréquence. On constate également Figure 3.13(c), une légère augmentation de la coercivité à plus haute fréquence comme déjà rapporté précédemment.^{136,137,138} Le temps de montée/descente plus important des faibles fréquences, implique une réduction de la tension à appliquer nécessaire pour faire commuter la polarisation du matériau. D'autre part, le fait que l'élargissement du cycle d'hystérésis sur l'axe des champs électriques ne soit accompagné que d'une très faible variation de la polarisation rémanente souligne la contribution du phénomène de relaxation[†] dans les mesures.¹³⁸ Pendant l'application de la tension, le temps de relaxation est d'autant plus grand que

[†] La polarisation, pour une partie de la structure du domaine ferroélectrique retourne à son état initial une fois le champ électrique appliqué disparu réduisant la valeur de polarisation résultante issue de l'alignement de toutes les polarisations dans la direction de consigne (i.e. selon l'axe normal à la surface du substrat).

la fréquence est faible, ce qui permet en partie d'expliquer la dépendance fréquentielle du champ coercitif.

La Figure 3.13(d) présente l'endurance à la fatigue ferroélectrique des couches minces de BLT orientées (104). La valeur de la polarisation de commutation P_{sw} ($P_{sw} = P_{max+} - P_{r-}$) normalisée par rapport à sa valeur initiale avant applications de cycles de commutation, est représentée en fonction du nombre de cycles de commutation appliqués jusqu'à 10^9 cycles. Les cycles de commutations ont été appliqués à une fréquence de 1 MHz pour minimiser le temps de mesure, P_{max+} et P_{r-} correspondent respectivement aux valeurs de polarisation à saturation maximale positive et polarisation rémanente négative des cycles d'hystérésis (cf. paragraphe 2.4). Conformément à la propriété bien connue du BLT, d'avoir une forte résistance à la fatigue ferroélectrique,^{113,31,139} nos couches minces de BLT présentent une très faible fatigue indiquée par une réduction de la polarisation normalisée inférieure à 4% après 10^9 cycles, ce qui témoigne de leur grande qualité.

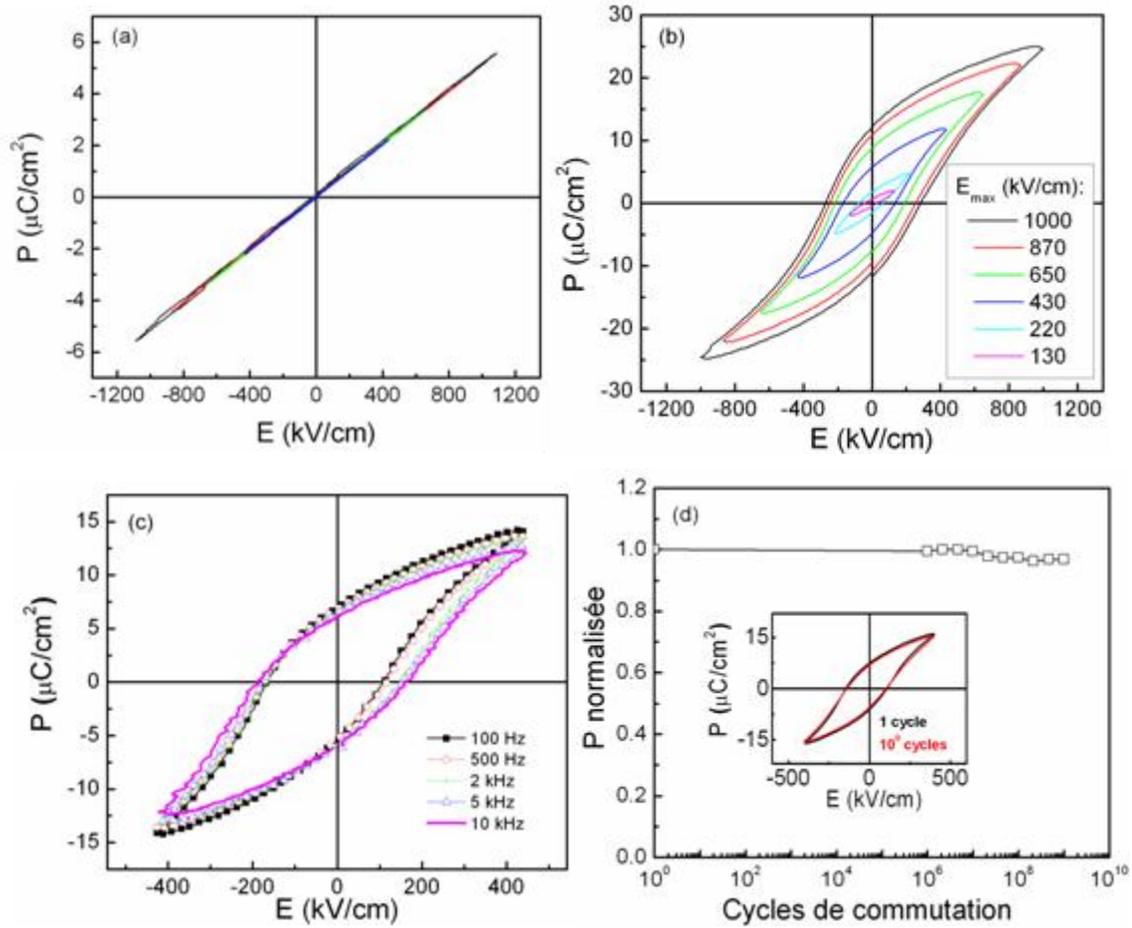


Figure 3.13: Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 2 kHz pour plusieurs valeurs de champ électrique appliqué E , pour des couches minces de BLT sur substrats SrTiO_3 orientés (a) (001) et (b) (111) recouverts de SrRuO_3 . (c) Dépendance fréquentielle du cycle d'hystérésis et (d) caractérisation de la fatigue ferroélectrique pour une couche mince de BLT déposée sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 . L'insert Figure 3.13(d) présente les cycles d'hystérésis avant (courbe noire) et après (courbe rouge) application des cycles de commutation.

3.3 Couches minces multiferroïques de BiFeO_3

L'objectif de notre étude étant d'élaborer un système multiferroïque à température ambiante à base de couches minces épitaxiales de BiFeO_3 conservant les caractéristiques prometteuses des couches minces épitaxiales de BiFeO_3 (multiferroïsme à température ambiante, fortes polarisations électriques rémanente et à saturation) et remédiant à ces limitations (faible résistivité, forte coercivité ferroélectrique, faible résistance à la fatigue ferroélectrique, et faible aimantation à saturation), il est fondamental de bien maîtriser la synthèse et la croissance épitaxiale de couches minces individuelles de BiFeO_3 de façon à ce que leurs caractéristiques multiferroïques soient aussi prometteuses, aussi performantes que celles des meilleurs résultats reportées dans la littérature. Ainsi, la distinction entre les propriétés de notre système multiferroïque final [c. à d. multicouche à base de BiFeO_3 (BFO) et de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)] et celles des couches individuelles de BFO et de BLT et l'interprétation de leurs origines seront facilitées.

Ce paragraphe présente à ce propos, l'étude de la synthèse et de la croissance épitaxiales de couches minces de BiFeO_3 déposées sur substrats SrTiO_3 (001) et (111) recouvert d'une couche mince électrode SrRuO_3 ainsi que la caractérisation et l'interprétation des propriétés multiferroïques de ces couches minces de BFO. Nous verrons au cours de ce paragraphe, sous quelles conditions la phase de BiFeO_3 se stabilise ou au contraire, sous quelles conditions les contraintes épitaxiales imposées par le substrat SrTiO_3 relaxent, causant le développement de phases secondaires au sein des couches minces de BFO. La répercussion de la présence de telles phases secondaires sur les propriétés ferroélectriques sera également discutée dans ce paragraphe et permettra d'établir les limitations des performances des couches minces individuelles épitaxiales de BFO.

3.3.1 Analyse structurales de couches minces de BiFeO₃ sur SrRuO₃ / SrTiO₃ (001) et (111)

La synthèse de couches minces de BFO monophasées est réputée être délicate. C'est pourquoi la détection ainsi que l'influence des phases secondaires présentes dans les couches minces de BFO sur leurs propriétés multiferroïques fut ces dernières années l'objet de nombreuses discussions dans la littérature spécialisée. La plage dans laquelle la gamme des paramètres de synthèse pour laquelle les couches minces de BFO monophasées peuvent être obtenues est très restreinte. De plus, les valeurs optimales des paramètres pour lesquelles les couches minces de BFO seront monophasées diffèrent considérablement d'une étude publiée à l'autre (cf. tableau 3.1) et semble dépendre de paramètres cachés supplémentaires liés à l'infrastructure spécifique utilisée dans chaque cas.

Nous avons ainsi décidé d'étudier la nature de couches minces de BFO synthétisées dans nos laboratoires selon deux types de procédés différents (cf. annexe C). Le premier procédé, ou procédé A, utilise une cible stoechiométrique de BiFeO₃, une pression partielle d'oxygène de 20 mTorr, ainsi qu'un recuit de cristallisation post dépôt (refroidissement lent contrôlé à 5°C/min); tandis que le second procédé, ou procédé B, utilise une cible possédant un excès stoechiométrique de Bi par rapport à BiFeO₃, c. à d. Bi_{1,1}FeO₃, une pression partielle d'oxygène de 8 mTorr, et aucune procédure spécifique de recuit de cristallisation (refroidissement rapide d'environ 20°C/min). Ces procédés sont les deux principaux types de procédés distincts pour lesquels - selon les études publiées dans la littérature - les couches minces de BFO peuvent être monophasées et/ou présenter des propriétés multiferroïques intéressantes.

Tableau 3.1 : Températures de synthèse, pressions partielles d'oxygène, et épaisseur des couches les plus utilisées dans la littérature pour la synthèse par ablation laser (PLD) de couches minces de BiFeO₃ monophasées ayant de bonnes propriétés multiferroïques.

Référence	Cible	T _{synthèse} (°C)	P _{oxygène} (mTorr)	Refroidissement	Épaisseur (nm)
140	BiFeO ₃	700	20		
141	Bi _{1,1} FeO ₃	600	0.1 - 100 opt. 20		~ 300
142	BiFeO ₃	650	0.1 - 20 opt. 20		35 - 500
143	Bi _{1,1} FeO ₃	450 - 650 opt.: 600	0.075 - 75 opt. 7.5	Recuit 1h à 450°C sous 380 Torr O ₂	200
144	BiFeO ₃	675	20		155
1	Bi _{1,15} FeO ₃	580	0.075 - 9 opt. 9	Sous O ₂	25 - 240 opt. 70
145		670	20		200
146	BiFeO ₃	550 - 750	0.025 - 100 opt. >5		300
147	Bi _{1,15} FeO ₃	520 - 750	0.075 - 75 opt. 7.5	Sous 225 Torr O ₂	70
148	Bi _{1,1} FeO ₃	450	1 - 100 opt. 10 - 50		350
51	BiFeO ₃	670	20	5°C/min → 390°C + 1h à 390°C sous 760 Torr O ₂	50 - 500

A) Structure cristalline (phases en présence, orientations cristallographiques et relations d'épitaxie)

- **Influence de la pression partielle d'oxygène et de la température de synthèse**

Des couches minces de BFO ont été synthétisées sur des substrats de SrTiO₃ orientés (001) recouvert de SrRuO₃, et selon les deux types de procédés A et B (cf. annexe C) évoqués précédemment. Les spectrogrammes XRD θ - 2θ mesurés pour ces couches minces de BFO d'une épaisseur proche de 200 nm ont permis d'analyser leurs orientations cristallographiques ainsi que les différentes phases en présence [Figure 3.14(a) pour le procédé A et Figure 3.14(b) pour le procédé B].

Pour le premier procédé (procédé A, c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C), on remarque sur la Figure 3.14(b) qu'une quantité de phase Bi₂O₃ (cf. annexe A) existe au sein de nos couches minces de BFO déposées à une température de synthèse de 595°C et diminue lorsque la température de synthèse augmente. La présence de Bi₂O₃ au sein des couches minces de BFO,^{148,147,1,143,141} apparaît pour des températures de synthèse modérées, et/ou pour des pressions partielles d'oxygène importantes et/ou pour des épaisseurs de couche minces de BFO importantes (c.-à-d., dans notre cas, supérieure à 100 nm).

La phase de Bi₂O₃ disparaît à haute température à cause de la plus importante volatilité du Bi par rapport aux autres éléments composant le BiFeO₃, soit le Bi n'est pas oxydé et se ré-évapore soit compte tenu du fait que Bi₂O₃ n'est pas stable à haute température, il se décompose en O₂ et Bi qui est ensuite facilement évaporé. De plus, à faible température et/ou forte pression, Bi₂O₃ est une phase plus stable que BiFeO₃,^{147,1} et selon un modèle thermodynamique tenant compte de la différence d'énergie de formation entre une phase stable et une phase métastable, le développement de la phase stable (Bi₂O₃ dans ce cas) au dépens de la phase métastable (ici, BiFeO₃) est favorisée lorsque la phase métastable relaxe. En effet, l'expression de la différence d'énergie de formation entre une phase stable et une phase métastable ΔE s'écrit:¹

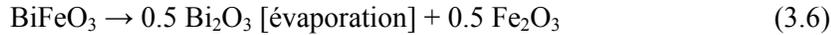
$$\Delta E = t \left[(\Delta g_S - \Delta g_M) - \frac{\mu}{1-\nu} \varepsilon^2 \right] + (\sigma_S^I - \sigma_M^I) \quad (3.4)$$

où: t est l'épaisseur de la couche mince; Δg_S , l'énergie de formation de la phase stable; Δg_M , l'énergie de formation de la phase métastable; σ_S^I , l'énergie d'interface de la phase stable avec le substrat; σ_M^I l'énergie d'interface de la phase métastable avec le substrat; ε , la contrainte; μ , le coefficient de cisaillement et ν , le coefficient de Poisson;

avec en principe, le premier terme de l'expression: $\left[(\Delta g_S - \Delta g_M) - \frac{\mu}{1-\nu} \varepsilon^2 \right]$, toujours négatif.

Ainsi le second terme de l'expression: $(\sigma_S^I - \sigma_M^I)$, est positif si l'interface entre la phase métastable et le substrat est cohérent (c. à d., si la phase métastable croît dans un état totalement contraint) et que l'interface entre la phase stable et le substrat ne l'est pas (par exemple, lorsque le désaccord de maille entre la phase stable et le substrat est important). Ainsi lorsque t est faible, ΔE peut être positif et la croissance de la phase métastable favorisée; cependant il existe une épaisseur critique t_c (généralement ~ 100 nm) au-delà de laquelle ΔE devient négatif ce qui conduit à la formation de la phase stable. Compte tenu de l'épaisseur importante de 200 nm des couches minces réalisées lors de cette étude, la formation de Bi_2O_3 considéré comme la phase stable, est très probable. La présence d'une faible quantité de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ déduite de la présence d'un pic proche de la position angulaire de la réflexion $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 002 (cf. annexe A) est visible sur le spectrogramme de la couche mince de BFO déposée à 595°C. Le $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est une phase orthorhombique - dont la structure cristalline n'est pas de type perovskite - qui est susceptible de se développer au sein des couches minces de BFO pendant la synthèse, lors d'une réaction incomplète de la formation de BiFeO_3 .¹⁴⁹ À 595°C, la formation de la phase Bi_2O_3 au sein de la couche mince de BFO, entraîne effectivement une décomposition de la phase de BiFeO_3 , et favorise ainsi la formation de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ comme proposé dans l'équation 3.5. Lorsque la température augmente, l'évaporation du Bi cause une déficience en Bi qui n'est plus présent en quantité suffisante pour la formation de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, ce qui conduit à la formation de Fe_2O_3 comme proposé dans équation 4.6.^{148,147,1,146,143,142,141} La présence de Fe_2O_3 est indiqué par les réflexions $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 110 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 220 (cf. annexe A. Ici les indices de Miller des réflexions du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont donnés dans le système trigonal pour simplifier la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature et sont donc différents de leurs homologues exprimés en annexe A dans un système hexagonal) à 640°C et 715°C. À plus haute température (au-delà de 715°C), la phase BiFeO_3 est plus stable que la phase Bi_2O_3 . La décomposition du BiFeO_3 est donc minimisée et la composition de la couche déposée évolue vers celle d'une couche mince de BiFeO_3 monophasée. Ceci se traduit par la disparition des réflexions issues des phases Bi_2O_3 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans les spectrogrammes de rayons X.





Les seules réflexions de la phase BiFeO_3 des couches minces de BFO déposées selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C) dans les spectrogrammes de rayons X sont les réflexions $00l$ (cf. annexe A), quelque soit la température de synthèse présentée. Ceci indique que la croissance de la phase de BFO se fait fidèlement en suivant l'orientation imposée par le substrat SrTiO_3 (001).

Par ailleurs, les positions angulaires des réflexions BFO 001 des couches minces déposées selon le procédé A, se situent à $22.5 \pm 0.1^\circ$, position proche de celle de la réflexion 001 du BFO massif à 22.42° . Cette observation indique que la phase de BFO des couches minces déposées entre 595°C et 725°C se trouve dans un état très proche de la relaxation, ce qui est cohérent avec l'ordre de grandeur d'épaisseur utilisé ici (c. à d. $d_{\text{BFO}} \sim 200 \text{ nm}$).

Pour le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C), et des températures de synthèse comprises entre 600°C et 765°C , les spectrogrammes XRD θ - 2θ Figure 3.14(b) indiquent la présence systématique d'une phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Comme évoqué précédemment, le Bi est l'élément le plus volatile, ainsi, bien que l'on utilise une cible possédant un excès de Bi, l'utilisation d'une pression de synthèse modérée et l'absence de recuit favorisant la recondensation du Bi évaporé, limitent l'oxydation du Bi et favorisent son évaporation. Ce qui se traduit par la présence de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans les couches dès 600°C . Comparativement au cas où la pression d'oxygène utilisée était plus conséquente et le recuit post déposition pouvait favoriser la recondensation du Bi, c. à d. dans notre cas du procédé A [Figure 3.14(a)]; à des températures aussi basses que 600°C , la quantité de Bi_2O_3 dans la couche déposée est également beaucoup plus faible voire difficilement observable [Figure 3.14(b)]. Une faible quantité de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est également détectée dans le spectrogramme à 600°C , conformément au spectrogramme de la Figure 3.14 (a) correspondant à une couche mince de BFO déposée à 595°C selon le procédé A.

Fidèlement à l'observation faite pour le procédé A, lorsque la température augmente jusqu'à 730°C , plus aucune présence de Bi_2O_3 n'est observée, et la quantité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diminue. Cependant, l'utilisation d'une pression d'oxygène plus faible et l'absence de recuit, augmente considérablement la quantité de Bi évaporée par rapport au procédé A, et pour cet ordre de grandeur d'épaisseur ($\sim 200 \text{ nm}$), les couches minces de BiFeO_3 déposées ne peuvent être monophasées et contiennent une quantité non négligeable de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. À plus haute température, la quantité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est si importante qu'elle dégrade considérablement la qualité cristalline et

donc la qualité de l'épitaxie de la couche mince déposée (cf. valeurs des *FWHM* des réflexions 00l du BFO tableau 3.2). Cette dégradation se traduit par l'apparition d'orientation(s) supplémentaire(s) pour la phase BiFeO₃ [indiquée(s) par la réflexion BFO 011, correspondant à la réflexion la plus intense du spectrogramme de poudre de BFO], ainsi que l'apparition des réflexions supplémentaires appartenant aux phases secondaires développées:

- (i) Bi₂Fe₄O₉ 002;
- (ii) et α -Fe₂O₃ 211 [réflexion la plus intense du spectrogramme de poudre de α -Fe₂O₃].

Tableau 3.2 : Relation entre température de synthèse et qualité cristalline de la phase de BiFeO₃ pour des couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur, déposées selon le procédé B (cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C) sur substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃.

Température de synthèse (°C)	<i>FWHM</i> _{BFO (001)} (°)
600	0.38
705	0.29
730	0.27
765	0.37

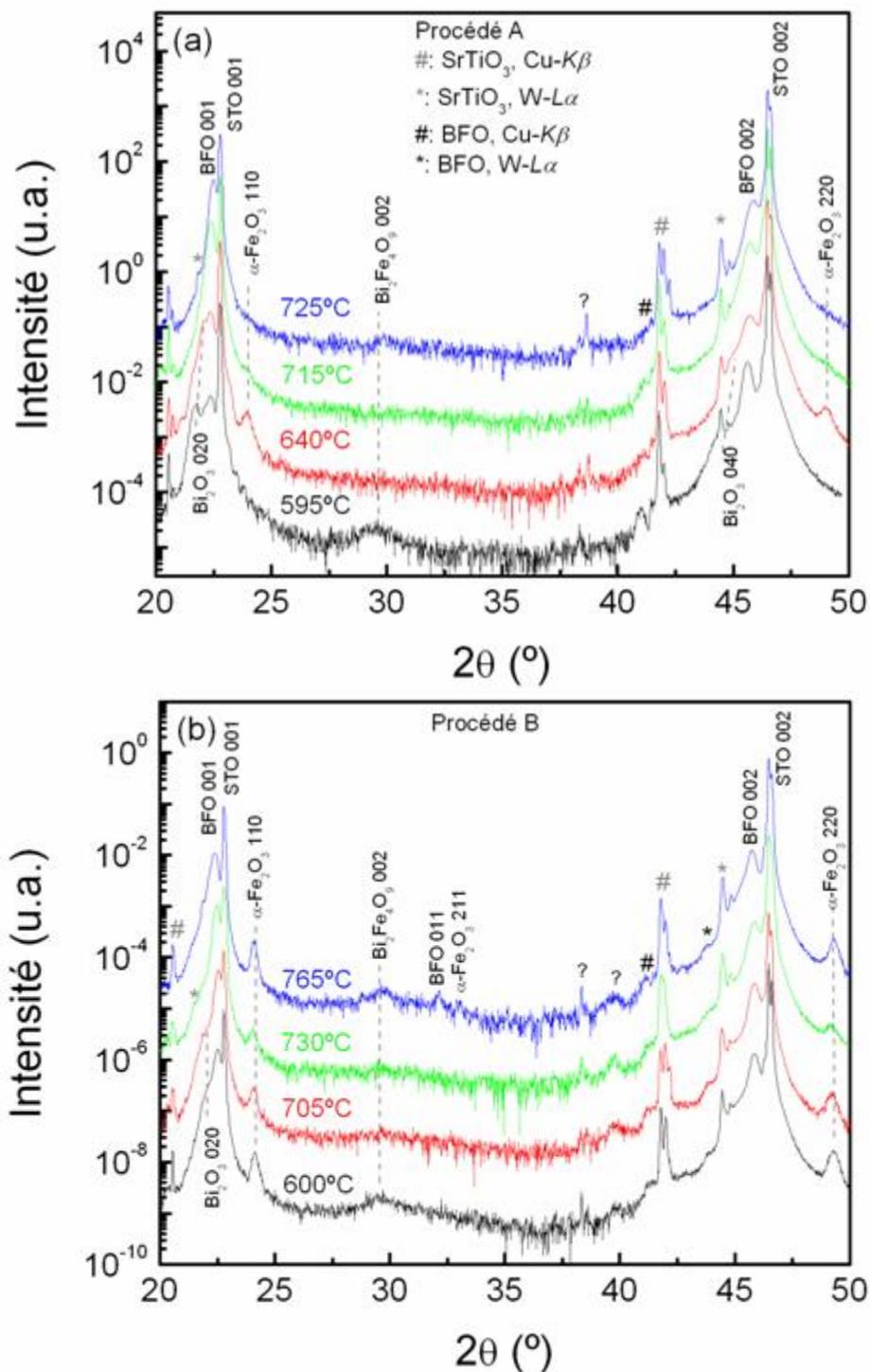


Figure 3.14: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur, déposées sur substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃. Les couches minces ont été déposées à différentes températures pour les types de procédés A (a) et B (b) (respectivement: cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent; et cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable.

- **Stabilisation du BiFeO₃ par contraintes**

Afin de vérifier le phénomène de stabilisation de la phase BiFeO₃ par des contraintes,^{1,142} lorsque la pression partielle d'oxygène utilisée est réduite, nous avons comparé les spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de BiFeO₃ d'épaisseurs 100 nm et 200 nm, déposées selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C) dans des conditions de synthèse identiques, c. à d. vers 700°C, sur substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃ (cf. Figure 3.15).

La couche mince de 200 nm comporte, en plus de la phase de BiFeO₃ orientée selon l'orientation du substrat SrTiO₃ (001), une quantité facilement détectable de α -Fe₂O₃ (réflexions 110 et 220), ainsi que de faibles quantités de Bi₂O₃ (réflexion 020) et possiblement de Bi₂Fe₄O₉ (réflexion 002). Contrairement à la couche mince de 200 nm, la couche mince de 100 nm ne présente quant à elle, aucune autre réflexion que les réflexions 00 l du BiFeO₃. Ce qui indique que la couche mince de 100 nm est en majeure partie monophasée et orientée selon (001), suivant fidèlement l'orientation imposée par le substrat SrTiO₃ (001).

Le décalage vers les positions angulaires faibles de la réflexion BFO 002 de la couche mince de 100 nm par rapport à celle de la couche mince de 200 nm (insert de la Figure 3.15), indique que la distance interréticulaire transverse du BiFeO₃ ([001] perpendiculaire à la surface du substrat) augmente de manière significative lorsque l'épaisseur de la couche mince de BFO varie de 200 nm à 100 nm. Ceci indique que la phase de BiFeO₃ de la couche mince de 100 nm est sous contraintes de traction importantes dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat, et fort probablement, sous contraintes de compression importantes dans le plan de la surface du substrat.

Comme mentionné aux paragraphes 2.1.4 et 2.1.5 la qualité des couches minces hétéroépitaxiées se dégrade lorsque l'épaisseur augmente, compte tenu de l'augmentation du nombre de défauts cristallins (dislocations, joints de grains, fissures) lors de la relaxation du paramètre de maille de la couche mince déposée, ce qui favorise le développement de phase secondaire dans les zones de défauts cristallins.

Cela nous permet de constater - pour le procédé B et pour une température de synthèse fixe lors du dépôt de couches minces de BiFeO₃ - que:

- (i) pour une épaisseur plus faible, la phase de BiFeO₃ est fortement contrainte [contraintes issue du désaccord de maille entre le substrat et la couche mince de BFO (c. à d., $a_c^{\text{BFO}} =$

- $3.96\text{\AA} > a_c^{\text{STO}} = 3.91\text{\AA}$] afin de suivre une croissance hétéroépitaxiale] et la couche mince déposée ne contient pas de phase secondaire détectable sur le spectrogramme XRD θ - 2θ ;
- (ii) pour une épaisseur plus importante, une relaxation des contraintes s'opère, accompagnée du développement de phases secondaires en quantité non négligeable.

Ces observations confirment que la phase de BiFeO_3 peut bel et bien être stabilisée par de contraintes de compression dans le plan.

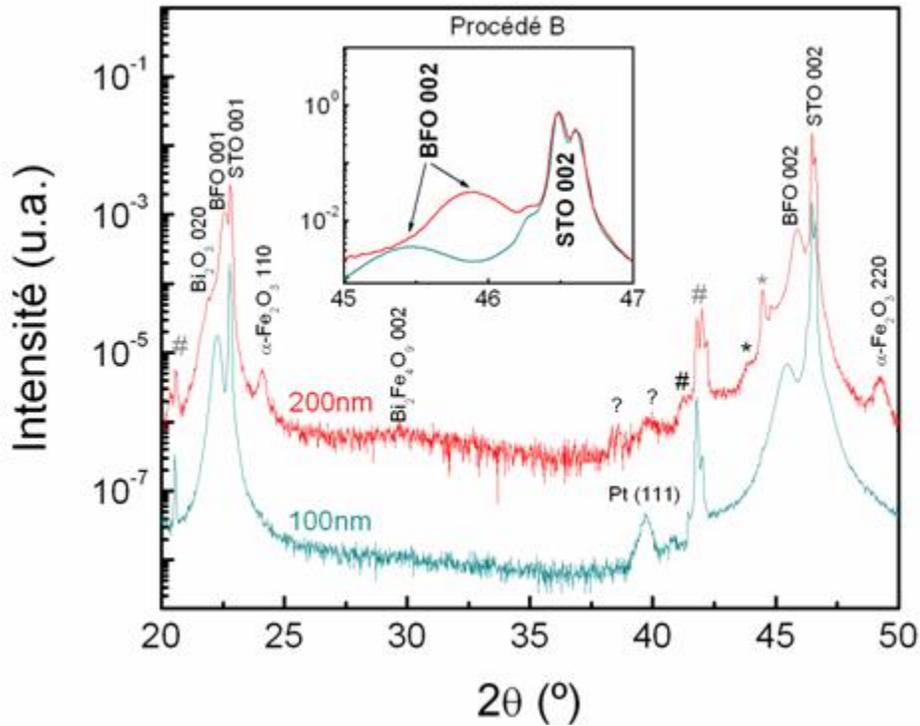


Figure 3.15: Comparaison de spectrogramme XRD θ - 2θ de couches minces de BiFeO_3 de 100 nm et 200 nm d'épaisseur, déposées à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B (cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) sur un substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 . "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable. La réflexion Pt 111 provient des plots de Pt déposés sur la couche de 100 nm en tant qu'électrodes supérieures pour les caractérisations électriques ultérieures. L'insert de la Figure 3.15 permet de mieux visualiser la différence de l'état de contraintes du BFO sur la position angulaire des réflexions.

- **Synthèse sur SrTiO₃ (001) et (111)**

La comparaison, selon l'orientation du substrat, de la nature et de la proportion des différentes phases en présence au sein de nos couches minces de BFO, fut réalisée à partir de l'analyse de spectrogrammes XRD θ - 2θ de couches minces de 200 nm de BFO déposées sur substrats SrTiO₃ (001) et (111) (recouverts de SrRuO₃) pour une température de synthèse fixée à $\sim 700^\circ\text{C}$ et pour les deux types A et B de procédés (respectivement: cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent; et cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). Ces spectrogrammes, présentés sur la Figure 3.16, nous permettent ainsi de constater que les couches minces de BiFeO₃ déposées selon le procédé A présentent une quantité de phase(s) secondaire(s) plus faible (principalement α -Fe₂O₃), quelque soit l'orientation du substrat (c.-à-d. les intensités des réflexions provenant des phases secondaires sont plus faibles pour le procédé A que pour le procédé B). On notera également que, pour cette valeur de température, à savoir $\sim 700^\circ\text{C}$, seules les réflexions associées aux orientations imposées par le substrat, sont observables pour la phase BiFeO₃ [c.-à-d, BFO 00 l et BFO $l\ l\ l$ respectivement pour STO (001) et STO (111)]. Autrement dit, la croissance de la phase de BiFeO₃ à cette température, se fait uniquement selon l'orientation imposée par le substrat jusqu'à des épaisseurs d'au moins 200 nm et les couches semblent être épitaxiées.

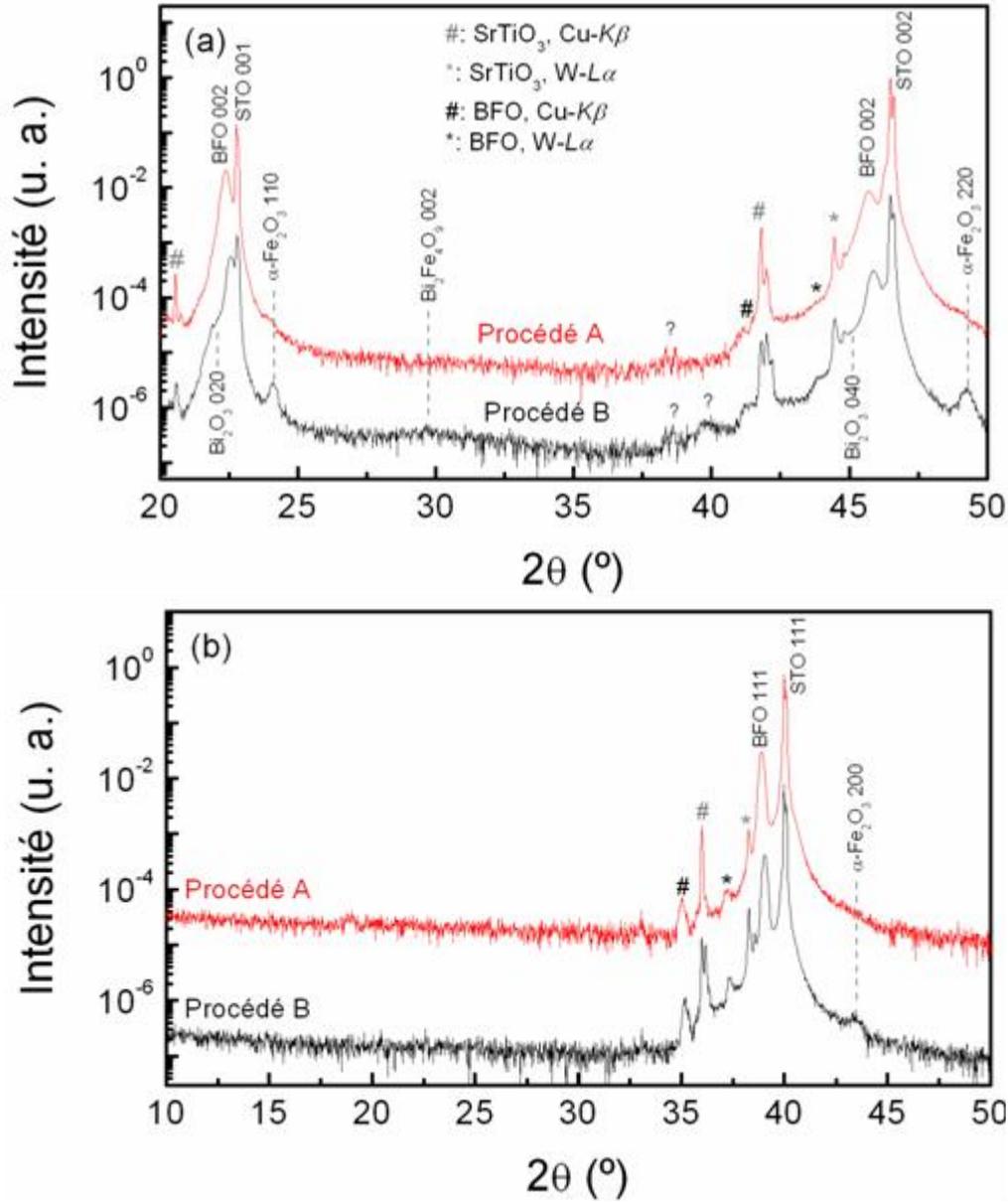


Figure 3.16: Spectrogramme XRD θ - 2θ de couches minces de 200nm de BiFeO_3 déposées à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent; et cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) sur substrats (a) SrTiO_3 (001) et (b) SrTiO_3 (111) recouverts de SrRuO_3 . "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable.

Les orientations cristallographiques, dans le plan, de la phase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ furent déterminées à partir des figures de pôle présentées à la Figure 3.17. Ces figures de pôle furent réalisées sur les couches minces de BFO déposées selon le procédé B sur substrats STO recouverts de SRO et orientés (001) et (111) présentées à la Figure 3.16. La mesure de ces figures de pôle fut réalisée pour une position angulaire 2θ fixée à 33.15° correspondant à la réflexion $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 211.

Dans le cas d'une couche mince de BFO orientée (001), Figure 3.17(a), 8 pics sont observés à $\psi \approx 47^\circ$ correspondants à l'angle de 47° entre les plans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (211) et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110). Ces 8 pics espacés de $\Delta\varphi = 90^\circ$ peuvent être considérés comme deux séries de quadruplets situées à $\Delta\varphi = \pm 3^\circ$ du quadruplet à $\psi \approx 45^\circ$ issu de la réflexion BFO 001 de symétrie d'ordre 4 (pics espacés de $\Delta\varphi = 90^\circ$) correspondant fidèlement une croissance cube sur cube du BFO sur STO 001. Ces deux quadruplets à $\Delta\varphi = \pm 3^\circ$ indiquent que deux variantes de domaines azimutaux des plans (110) du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tournées respectivement de $\pm 3^\circ$ dans le plan de la surface du substrat, se superposent aux plans (001) du STO.

En ce qui concerne les couches minces de BFO orientées (111), Figure 3.17(b), 3 pics espacés de $\Delta\varphi = 120^\circ$ sont observés à $\psi \approx 34.5^\circ$ correspondant à l'angle entre les plans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (211) et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (200) de 34.2° , et montrent que la phase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possède une bonne orientation dans le plan c. à d. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (200), et une symétrie d'ordre 3 (pics espacés de $\Delta\varphi = 120^\circ$) fidèlement à une superposition des mailles de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec celles du STO pour une orientation (111).

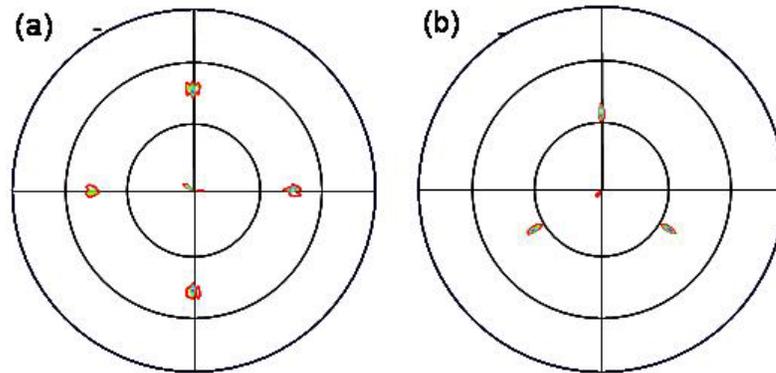


Figure 3.17: Figures de pôle XRD de la réflexion $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (211) d'hétérostructures BFO/SRO sur STO orienté (a) (001) et (b) (111). L'angle 2θ fut fixé à 33.15° correspondant à la réflexion $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 211. Le centre et le bord extérieur des couronnes des figures de pôle correspondent respectivement à $\psi=0^\circ$ et 90° ; $\psi=90^\circ$ correspond à la configuration pour laquelle la surface du substrat est parallèle au plan défini par les faisceaux de rayons X incident et réfléchi.

Non seulement, l'orientation de la phase secondaire Fe_2O_3 développée au sein des couches de BFO varie selon le type de support de croissance de la couche mince de BFO, mais sa structure cristalline varie aussi. Nous verrons ultérieurement au paragraphe 4.1.2, que dans le cas d'une surface support de croissance de BLT orientée (104), la maghémite ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se développe au sein de la couche de BFO et non l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, comme cela est le cas lorsque la surface support de croissance est STO (ou SRO).

Indépendamment des jeux de contraintes à l'interface entre la couche de BFO et la surface support de croissance, les contraintes de surface, issues des désaccords de mailles avec la couche supérieure, peuvent contribuer à cette modification structurale de la phase de Fe_2O_3 développée au sein des couches minces de BFO.

En d'autres termes, la nature de la phase Fe_2O_3 formée au sein de la couche de BFO dépendra:

- (i) des conditions thermodynamiques (température, pression d'oxygène) lors de croissance, déterminant la probabilité de formation de la phase secondaire (Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et/ou Fe_2O_3) ainsi que sa quantité;
- (ii) de la dimension des défauts cristallins (dislocations, joints de grains), déterminant la taille du germe de phase secondaire et donc la nature de la phase secondaire ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$);
- (iii) de la cohérence des sous-réseaux d'oxygène entre les différentes phases aux interfaces, déterminant les orientations cristallographiques de la phase secondaire.

En effet, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou maghémite, est une phase d'oxyde Fer métastable, qui peut se stabiliser sous contraintes épitaxiales,¹⁵⁰ pour les mêmes conditions thermodynamiques de synthèse favorables à la formation de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,¹⁵¹ et pour une taille de germe supérieure à 15 nm¹⁵² en dessous de laquelle $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ reste stable.

La maghémite correspond à la forme entièrement oxydée de la phase stable Fe_3O_4 ou magnétite. Elle possède comme la magnétite, une structure de type spinelle inverse ($a = 8.35$ Å, groupe Fd-3m) et est ferrimagnétique au dessous de sa température de Curie proche de 620°C.

- **Orientations dans le plan de la surface du substrat**

Des mesures de diffraction X en mode θ scan ont été réalisées pour des couches minces de BFO déposées selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C) à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ (cf. Figure 3.18), afin de confirmer le caractère épitaxial de la croissance de couche mince de BiFeO_3 sur substrats SrTiO_3 (001) et (111) recouvert de SrRuO_3 .

Les Figure 3.18(a) et (b) montrant les mesures θ scans d'une couche mince de BFO orientée (001) sur un substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 (111) ont été enregistrées en utilisant respectivement les réflexions BFO 111 de la couche et SrTiO_3 111 du substrat. L'axe de rotation θ est parallèle aux axes [001] du BFO et [001] du SrTiO_3 . Les quatre pics fins ($FWHM$ des pics associée à la réflexion 111 du BFO de 0.97° par rapport à 0.2° pour la $FWHM$ des pics associée à

la réflexion 111 du STO) du ϕ scan de BFO 111 présents aux mêmes positions que les quatre pics correspondant à SrTiO₃ 111 démontrent une croissance épitaxiée (cube sur cube) du BFO fidèle à l'orientation imposée par le substrat et cela se traduit par la relation d'épitaxie:

$$\text{BFO}(001) \parallel \text{SrTiO}_3(001) \text{ et } \text{BFO} [100] // \text{STO} [100] \quad (3.7).$$

L'apparition des pics tous les 90° indique que la couche mince possède un axe de symétrie d'ordre quatre (ou une symétrie très proche de celle d'ordre quatre) et la faible largeur des pics indique une bonne qualité de l'orientation du BFO dans le plan.

Concernant la relation d'épitaxie dans le plan des couches minces de BFO orientées (111) sur SrTiO₃ (111) (recouvert de SrRuO₃ (111)), cette dernière fut déterminée par les mesures ϕ scans des réflexions BFO 002 et SrTiO₃ 002 présentées aux Figure 3.18(c) et Figure 3.18(d). On observe une fois encore pour la couche mince de BFO et le substrat SrTiO₃, trois pics fins (*FWHM* des pics associée à la réflexion 002 du BFO de 0.79° par rapport à 0.2° pour la *FWHM* des pics associée à la réflexion 002 du STO) aux mêmes positions ϕ , indiquant une bonne qualité d'orientation dans le plan du BFO par rapport au substrat SrTiO₃ et l'existence pour la couche mince de BFO d'un axe de symétrie d'ordre trois. Ceci se traduit par une orientation d'épitaxie dans le plan de la couche mince de BFO (111) sur substrat SrTiO₃ (111):

$$\text{BFO}(111) \parallel \text{SrTiO}_3(111) \text{ et } \text{BFO} [110] // \text{STO} [110] \quad (3.8).$$

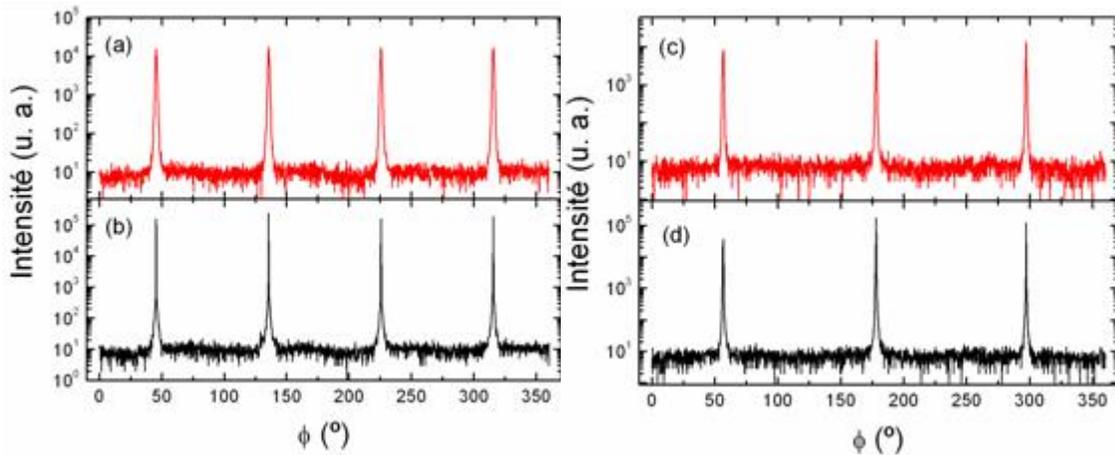


Figure 3.18: [(a) et (b)] ϕ scans de couches minces de BFO sur substrats SrTiO₃ orientés (001) recouverts de SrRuO₃: (a) réflexion BFO 111 à $\psi = 55.1^\circ$ et (b) réflexion STO 111 à $\psi = 54.7^\circ$. [(c) et (d)] ϕ scans de couches minces de BFO sur substrats SrTiO₃ orientés (111) recouverts de SrRuO₃: (c) réflexion BFO 002 à $\psi = 55.1^\circ$ et (d) réflexion STO 002 à $\psi = 54.7^\circ$. Les couches minces de BFO furent déposées à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C).

B) Bilan des propriétés structurales des couches minces épitaxiées de BiFeO₃

- (i) L'étude de la dépendance en température nous indique qu'une *augmentation* de la *température* de synthèse jusqu'à des valeurs *proche de 700°C stabilise* la phase de *BiFeO₃* au détriment des phases secondaires (Bi₂O₃, Bi₂Fe₄O₉, α-Fe₂O₃) présentes à plus faibles températures.
- (ii) Une *épaisseur réduite* de la couche mince déposée (c. à d. 200nm → 100nm) permet de *maintenir* les *contraintes* imposées par la relation d'hétéroépitaxie issues du désaccord de maille entre BiFeO₃ et le substrat, et de ce fait *favorise* la *stabilisation* de la phase *BiFeO₃* au sein de la couche mince déposée.
- (iii) La *diminution* (voire la disparition) de la quantité de *phase(s) secondaire(s)* lors de l'utilisation du procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C) par rapport au procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C), évoquée lors de la discussion de la Figure 3.14, est confirmée pour les deux types d'orientations de substrat utilisés dans cette étude [c.-à-d. SrTiO₃ (001) et (111) recouverts de SrRuO₃].
- (iv) Les mesures XRD présentées dans cette section témoignent du *succès* acquis dans l'objectif de *réaliser des hétérostructures BiFeO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ épitaxiées* pour les deux types d'orientations du substrat utilisés.

C) Morphologies de surface

La morphologie des surfaces des couches minces de BFO fut caractérisée par microscopie à force atomique (AFM), afin de comparer leur microstructure et de corrélérer cette dernière avec les différentes phases en présence, l'épaisseur, et l'orientation des couches minces de BFO. Les Figure 3.19 à Figure 3.21 présentent les résultats de quelques unes de ces études comparatives.

La Figure 3.19, présente une étude comparative en fonction de la température de dépôt, des morphologies de surface de couches minces de BFO déposées selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C) et le tableau 3.3 présente les valeurs des rugosités R_{RMS} et R_{max} estimées à partir des images AFM de la Figure 3.19.

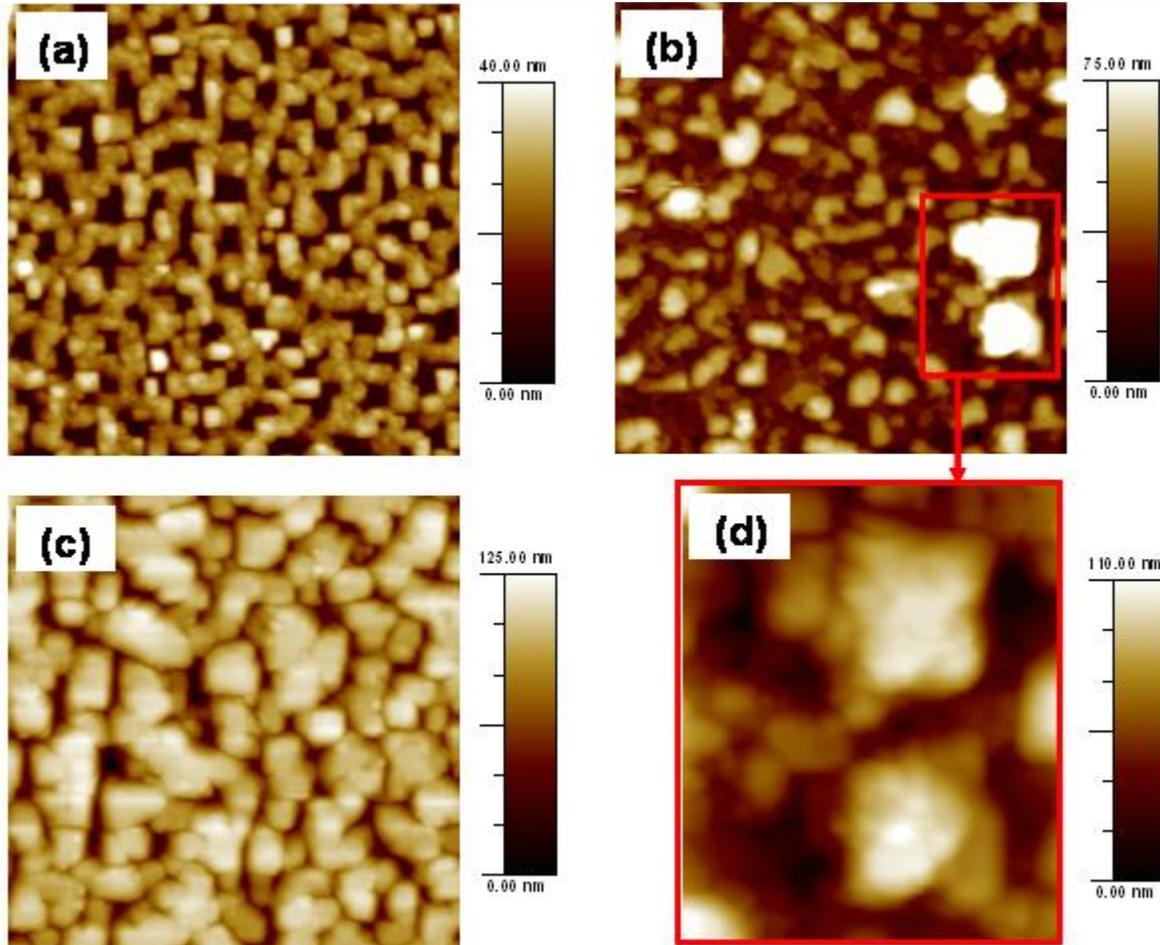


Figure 3.19: Images topographiques AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) de surfaces de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur déposées selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C) à (a) 595°C, (b) 640°C, et (c) 715°C sur des substrats de SrTiO_3 (001) recouverts de SrRuO_3 . (d): Zoom ($0.9\mu\text{m} \times 1.2\mu\text{m}$) extrait de la région encadrée de la Figure 3.19(b) présentant les excroissances à base carrée de Bi_2O_3 avec une meilleure résolution.

Table 3.3 : Rugosités R_{RMS} et R_{max} de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur déposées selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C) à 595, 640 et 715 °C.

Température de synthèse (°C)	R_{RMS} (nm)	R_{max} (nm)
595	8	68
640	18	141
715	22	124

La cristallisation augmente avec l'accroissement de la température Ce développement cristallin est indiqué par une taille de grain croissante, dont l'augmentation de la rugosité R_{RMS} constitue un bon indicateur. On remarquera également sur la Figure 3.19(b) la présence d'excroissances à base carrée ($\sim 400\text{nm}$ de coté) pour la morphologie de la couche déposée à 640°C. Ces excroissances de taille micronique sont la signature de la présence du Bi_2O_3 détectée

sur le spectrogramme XRD de cette couche [Figure 3.14(a)], conformément aux observations faites par Béa et al. lors de la caractérisation morphologique de couches minces de BFO contenant du Bi_2O_3 .¹⁴⁷

La Figure 3.20 présente les différentes morphologies de surfaces des couches minces de BFO déposées selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) à différentes températures et le tableau 3.4 présente les valeurs des rugosités R_{RMS} et R_{max} estimées à partir des images AFM de la Figure 3.20.

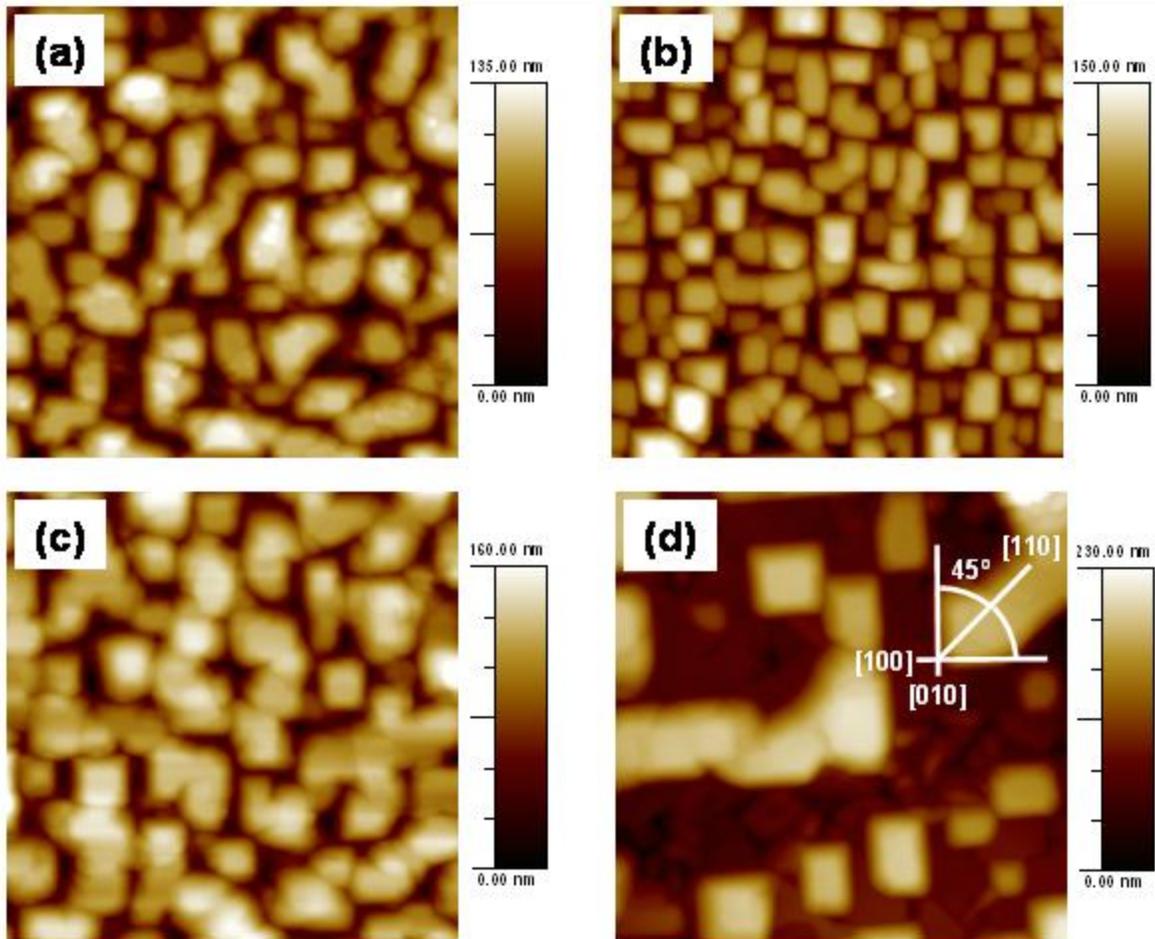


Figure 3.20: Images topographiques AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) de la morphologie de surface de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur déposées selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) et à (a) 600, (b) 705, (c) 730, et (d) 765°C, sur des substrats de SrTiO_3 (001) recouverts de SrRuO_3 .

Tableau 3.4 : Rugosités R_{RMS} et R_{max} de couches minces de BFO de 200 nm d'épaisseur déposées selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) à 600, 705 et 730 et 765 °C.

Température de synthèse	R_{RMS} (nm)	R_{max} (nm)
-------------------------	----------------	----------------

(°C)		
600	27	157
705	26	170
730	30	183
765	52	275

Pour cette gamme de température, aucune excroissance micronique similaire à celles observée sur la Figure 3.19 (b) et (d) n'est distinguable. Cette observation est consistante avec l'analyse comparative des Figure 3.15(a) et (b), indiquant que la quantité de Bi_2O_3 détectée sur les spectrogramme des couches minces déposées selon le procédé B, est inférieure (voire inexistante) à celle détectée sur les spectrogrammes des couches minces déposées selon le procédé A pour des températures de synthèse voisines.

À 765°C, la rugosité de la couche déposée est remarquable (on pourrait même parler de couches discontinues) malgré la taille conséquente des agglomérats [Figure 3.20(d)]. Comme mentionné lors de l'analyse du spectrogramme de cette couche à la Figure 3.14(b), pour cette haute valeur de température de dépôt, en plus de la rugosité très importante, la quantité de Bi évaporée est si importante que la décomposition du BiFeO_3 en Bi_2O_3 (ultérieurement évaporé) et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est très importante (faible densité d'agglomérats) et s'accompagne d'une dégradation conséquente de la qualité cristalline [cf. tableau 3.4 et Figure 3.20(d)] et épitaxiale de la couche [détection de grains de petite taille et de géométrie quelconque entre les agglomérats, présence d'agglomérats orientés (110)].

L'analyse de la localisation des phases de BiFeO_3 et d'oxyde de Fer au sein des couches minces de BFO, qui fut réalisée par microscopie électronique en transmission (ou TEM) sera présentée ultérieurement au paragraphe 4.1.2, paragraphe traitant de la formation de composites multiferroïques nanostructurées lors de dépôts de multicouches de BFO et de BLT sur substrat STO recouvert de SRO. L'analyse indique que la phase d'oxyde de Fer se développe aux joints de grains de la phase de BiFeO_3 , et reste localisée au dessous du sommet des grains de BiFeO_3 . Autrement dit, la hauteur de la surface de la phase d'oxyde de Fer est inférieure à celle des sommets des grains de BiFeO_3 . Nous attribuons ainsi, par analogie qualitative avec les observations issues de caractérisations TEM, avec les spectrogrammes de la Figure 3.14 et conformément à leurs densités respectives dans les images des Figure 3.19 et Figure 3.20.

- (i.) les agglomérats majoritaires à la phase de BiFeO_3 ,
 - (ii.) les régions de contraste intermédiaire marron localisées entre les agglomérats à la phase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- (la phase de Bi_2O_3 étant identifiée par des excroissances à base carrée).

La Figure 3.21 confirme les hypothèses précédentes concernant la distribution des phases de BiFeO₃ et de α -Fe₂O₃. La proportion de régions de contraste intermédiaire marron (c. à d. attribuée à la phase de α -Fe₂O₃) est beaucoup plus importante dans le cas de la couche mince de BFO déposée sur STO 111 selon le procédé B [Figure 3.21(a)], que celle pour la couche déposée selon le procédé A [Figure 3.21 (b)], conformément aux observations faites Figure 3.14(b). D'autre part, nous avons également vu précédemment que la quantité de phase α -Fe₂O₃ formée au sein de la couche de BFO déposée est beaucoup plus importante dans le cas d'une couche mince de 200 nm d'épaisseur pour laquelle le BFO relaxe que dans le cas d'une couche mince de 100 nm d'épaisseur pour laquelle le BFO est contraint (cf. Figure 3.15). La proportion de région de contraste intermédiaire marron est alors plus importante - pour les mêmes conditions de synthèse utilisées - pour une couche mince de 200nm que pour une couche mince de 100 nm comme le montrent respectivement les Figure 3.19(b) et Figure 3.20(c).

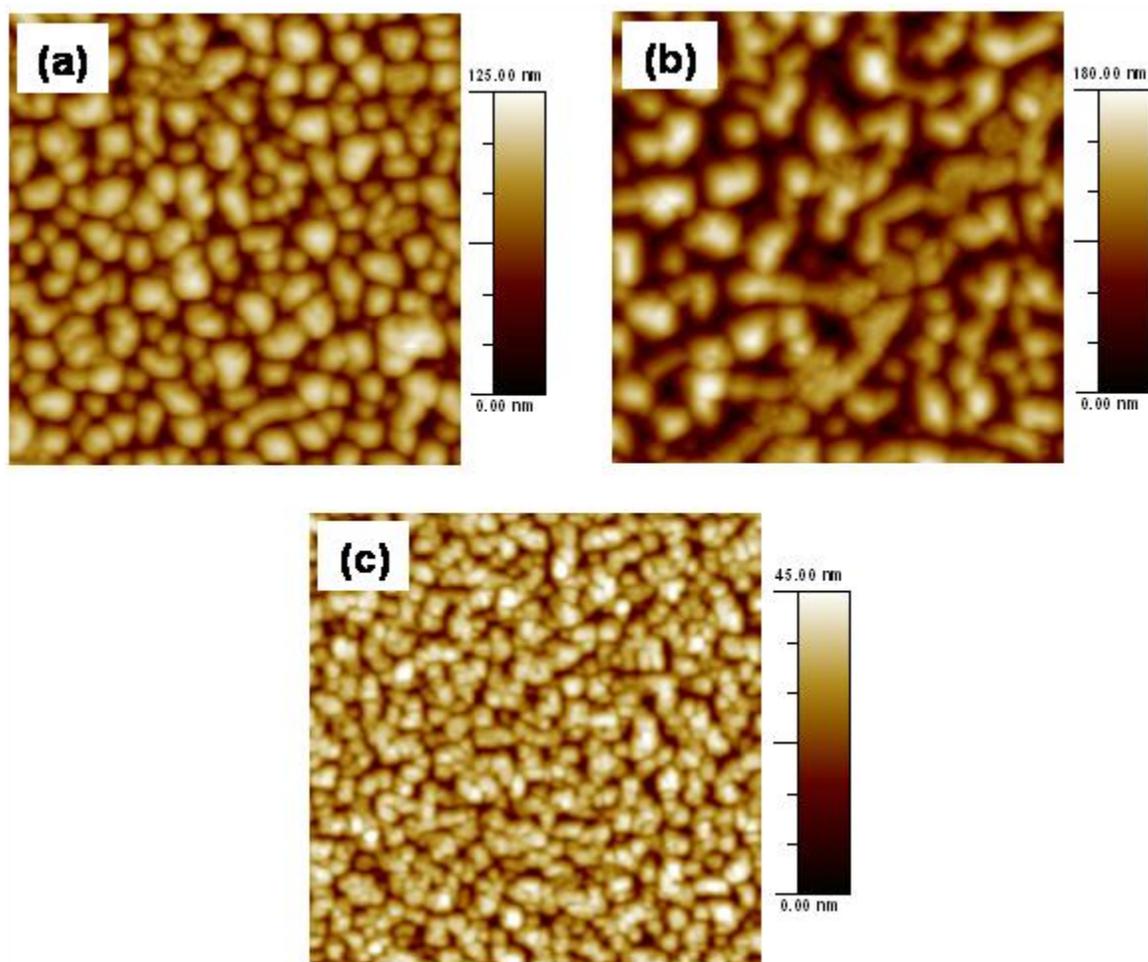


Figure 3.21: Images topographiques AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) de surfaces de couches minces de 200 nm de BFO déposées à $\sim 700^\circ\text{C}$ et à (a) selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C) et (b) selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) sur des substrats SrTiO_3 (111) recouverts de SrRuO_3 , et (c) d'une couche mince de 100nm de BFO déposée à $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B sur un substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 .

3.3.2 Propriétés ferroélectriques de couches minces de BiFeO₃ sur SrRuO₃ / SrTiO₃ (001) et (111)

Cette section est consacrée à la présentation et à la discussion des propriétés ferroélectriques de couches minces de BiFeO₃, afin d'évaluer les performances et les limitations de ce matériau en fonction de sa microstructure. Nous présentons ainsi, les caractéristiques ferroélectriques effectuées sur les couches minces de BiFeO₃ déposées sur des substrats de SrTiO₃ (001) et (111) recouverts de SrRuO₃, discutées dans la section précédente.

A) Anisotropie ferroélectriques du BiFeO₃ en couche mince

Ce paragraphe présente la caractérisation des propriétés ferroélectriques des couches minces de BFO selon leur orientation cristalline. Cette caractérisation nous permettra d'évaluer si la polarisation spontanée du BFO se situe rigoureusement selon la direction cristallographique [111].

La Figure 3.22 présente l'influence de la fréquence du champ électrique appliqué sur la forme des cycles d'hystérésis mesurés, pour les deux types d'orientations (001) et (111) du substrat de SrTiO₃ (recouvert d'une couche mince épitaxiée de SrRuO₃ servant d'électrode pour les mesures électriques), pour des couches minces de 200 nm de BFO déposées à ~ 700°C selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C).

Indépendamment de l'orientation du substrat, la courbure circulaire sur les bases du cycle d'hystérésis - typique des courants de fuite importants - diminue lorsque la fréquence augmente, permettant ainsi de mesurer vers 20 kHz des cycles bien saturés sans la composante due à la conduction. La détermination de la polarisation P lors de la mesure des cycles d'hystérésis étant réalisée à partir de l'intégration sur le temps de la valeur du courant I (cf. paragraphe 2.4), lorsque des courants de fuite important existent, ils contribuent à la valeur de la polarisation résultante estimée qui est alors supérieure à la valeur de la polarisation issue de l'unique contribution de la commutation de la polarisation des domaines ferroélectriques. Lorsque

la fréquence augmente, la durée d'application du champ électrique diminue, et la mobilité des charges provenant de la contribution des défauts chargés est insuffisante pour que ces charges contribuent à la valeur de polarisation mesurée.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1, le déplacement relatif des ions de la structure du BiFeO₃ par rapport à leurs positions symétriques, est théoriquement selon la direction [111]. Les dipôles électriques issus de ces déplacements seront alors orientés selon cette même direction [111] (cf. paragraphe 1.1.1). Le vecteur de polarisation spontanée \vec{P} du BiFeO₃ sera également orienté selon [111]. Ainsi, les composantes P_{\perp}^{001} et P_{\perp}^{111} du vecteur \vec{P} perpendiculaires à la surface du substrat, respectivement pour les orientations (001) et (111) de couches minces de BFO, devraient respecter les relations: $P_{\perp}^{001} = |\vec{P}_s| \cdot \cos 55^{\circ} \approx 0.57 |\vec{P}_s|$ et $P_{\perp}^{111} = |\vec{P}_s|$, conformément à $\angle \text{BFO}(001) : \text{BFO}(111) = 55.1^{\circ}$. Les valeurs de polarisations rémanentes P_r^{001} et P_r^{111} extraites des cycles d'hystérésis des couches minces de BFO, orientées (001) et (111), sont respectivement 31 et 55 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, pour une valeur de champ électrique maximal appliqué de $E_{max} = 550 \text{ kV}/\text{cm}$ (Figure 3.22). Le rapport $P_r^{001} / P_r^{111} \approx 0.56$ correspond remarquablement bien à l'estimation théorique de l'anisotropie ferroélectrique du BFO. Ce résultat confirme que la polarisation est bien orientée selon la direction cristallographique [111] et indique que pour différentes orientations du substrat utilisées, les couches minces de BFO déposées à des conditions de synthèse fixées, possèdent une qualité cristalline identique.

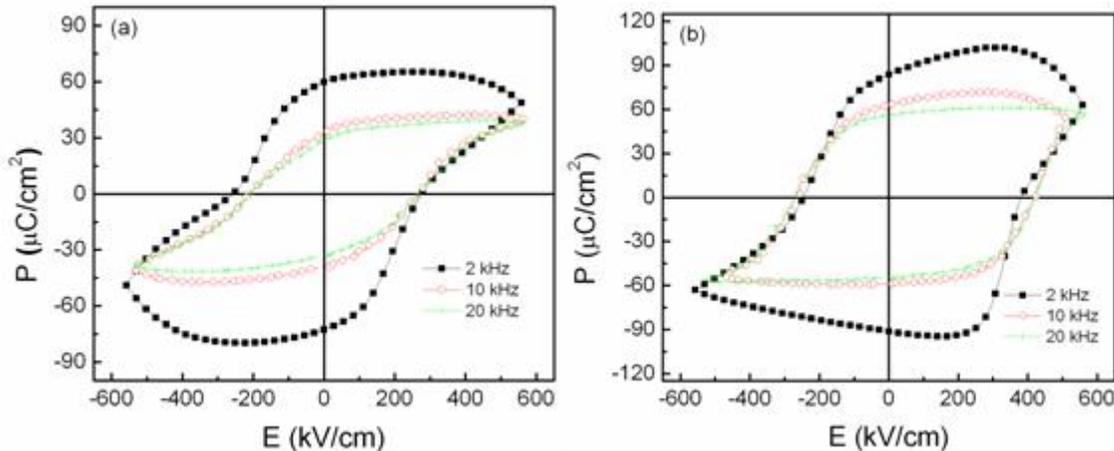


Figure 3.22: Dépendance fréquentielle du cycle d'hystérésis de couches minces de 200 nm de BiFeO₃ déposées à une température de synthèse de $\sim 700^{\circ}\text{C}$ selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C) sur des substrats (a) SrTiO₃ (001) et (b) SrTiO₃ (111) recouverts d'une mince couche de SrRuO₃ épitaxiée.

B) Influence de la qualité cristalline et de la stoechiométrie

- **Densité de courant résistivité**

Les caractéristiques de commutation de la polarisation telles que le champ coercitif E_c et la polarisation rémanente P_r dépendent de la facilité avec laquelle la polarisation d'un domaine ferroélectrique commute et avec laquelle les domaines ferroélectriques croissent. Indépendamment des propriétés électriques intrinsèques d'un matériau, sa mise en œuvre sous forme de couches minces, même épitaxiées, introduit des défauts au sein de sa microstructure, qui modifient les propriétés de transport électriques à travers la couche mince et par voie de conséquence, affectent les phénomènes de commutations. La densité de courant traversant la couche soumise à un champ électrique ou encore la résistivité des capacités ferroélectriques étudiées, sont donc des indicateurs précieux qui nous renseignent sur les origines possibles des variations des caractéristiques de commutation de la polarisation et facilitent la compréhension de la nature de ces variations.

Nous avons donc analysé, la densité de courant J en fonction du champ électrique appliqué E pour des couches minces de 200 nm de BFO. Ces couches ont été déposées sur SRO/STO (001) selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) à différentes températures [Figure 3.23(a)]. L'analyse de ces propriétés de transport électrique facilite l'interprétation des différences de caractéristiques de commutations de la polarisation en fonction de la température de synthèse, qui seront ultérieurement discutées et présentées sur les Figure 3.23 (f) à (h).

Premièrement, on remarque que les couches minces de BiFeO_3 déposées à plus faibles températures présentent une plus faible résistivité, que nous attribuons principalement à la plus forte quantité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présente dans les couches déposées à plus faibles températures, le $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ étant un semiconducteur de type N, de faible résistivité en couche mince, c. à d. typiquement avec $\rho < 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$.¹⁵³ D'autre part, le caractère asymétrique des courbes J - E , observé pour les températures de synthèse 600 et 730 °C présentées sur la Figure 3.23(a), témoigne de la différence de mécanismes dominant les phénomènes de conduction, pour des valeurs positives ou négatives de la tension appliquée. Cette asymétrie des courbes J - E provient en partie de la différence des fonctions de travail et des affinités d'électron entre l'électrode supérieure de Pt, et l'électrode inférieure de SrRuO_3 .

Une grande quantité de mécanismes de conduction - pouvant participer au courant de fuite dans le BFO et d'autres similaires oxydes ferroélectriques à structures perovskite - ont été discutés dans la littérature. Ces mécanismes sont référencés selon deux catégories distinctes: les scénarii où le courant est limité par des mécanismes de conduction du matériau (massif) lui-même, et les scénarii où le courant est limité par des mécanismes d'interface. Nous considérons dans cette étude, pour l'interprétation des limitations contribuant aux courants de fuite, trois mécanismes possibles distincts: (i) le courant limité par la charge d'espace (space-charge-limited current ou SCLC), (ii) l'émission de Poole-Frenkel, et (iii) l'effet tunnel Fowler-Nordheim. Ces trois mécanismes ont récemment permis à Yang et al. une modélisation complète du courant de fuite dans des couches minces épitaxiées de BFO.¹⁵⁴ Le SCLC et l'émission Poole-Frenkel sont des scénarii de volume, et l'effet tunnel Fowler-Nordheim un scénario d'interface.

- (i) La limitation SCLC provient de la formation de charges d'espace empêchant un courant important lorsque des charges sont injectées (depuis l'électrode vers le film) à un taux plus rapide que leur vitesse de traversée du film. Qi et al. ont démontré que les charges d'espaces au sein des couches minces de BFO, sont facilement piégées dans la couche de BFO par des pièges dans la bande interdite générés par les lacunes d'oxygène.¹⁵⁵
- (ii) L'émission de Poole-Frenkel est considérée comme mécanisme de courant de fuite commun dans les couches minces de BFO,^{156,157} provenant de l'ionisation thermique des porteurs de charges piégés dans la bande de conduction des couches minces, assistée par le champ électrique. Pabst et al. ont suggéré que les ions Fe^{2+} , si ils sont présents au sein des couches minces de BFO (Fe est généralement présent dans le BFO stœchiométrique sous la forme de Fe^{3+}), peuvent constituer des centres de piégeage de charges.¹⁵⁷ Ainsi, deux différents type de pièges induits soit par les lacunes d'oxygène soit par la formation d'ions Fe^{2+} peuvent tous les deux contribuer au fort courant de fuite des couches minces de BFO. Mentionnons également que la présence de lacunes d'oxygène dans les couches minces de BFO induit la formation d'ions Fe^{2+} .^{157,158}
- (iii) D'autre part, l'injection de porteurs de charge depuis les électrodes vers la couche isolante peut également exister par effet tunnel à travers une barrière d'énergie d'interface. C'est ce que l'on appelle l'effet tunnel Fowler-Nordheim. Cet effet a été identifié comme le mécanisme de conduction dominant pour plusieurs oxydes ferroélectriques, comme par exemple le $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$.¹⁵⁹

La densité de courant J issue des mécanismes de conduction: courant limité par la charge d'espace, émission de Poole-Frenkel et effet tunnel Fowler-Nordheim, peut respectivement être exprimée en fonction du champ électrique E de la forme:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{E^2}{d} e \quad (3.9)$$

$$J = AE \exp\left[\frac{-(\phi_i - e\sqrt{eE/\pi\varepsilon_r\varepsilon_0})}{kT}\right] \quad (3.10)$$

$$J = BE^2 \exp\left(\frac{-C\phi_i^{3/2}}{E}\right) \quad (3.11)$$

Où:

A , B et C sont des constantes; ε_r , la constante diélectrique de la couche mince; e , la charge de l'électron; d , l'épaisseur de la couche mince; ϕ_i , l'énergie d'ionisation de piège; k , la constante de Boltzmann; T , la température (ici 300 K); et ϕ_i , la hauteur de la barrière de potentiel.

En représentant graphiquement les résultats des mesures de courants de fuite de différentes manières en fonction du champ électrique, nous pouvons rapidement déterminer la nature du mécanisme dominant du courant de fuite.

Ainsi, selon l'équation 3.9 ci-dessus, la conduction limitée par la charge d'espace ou SCLC, peut s'étudier à partir de la représentation $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$. Si le mécanisme de conduction dominant est SCLC, une dépendance linéaire de coefficient directeur 2 sera observé avec pour $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$.

L'émission Poole-Frenkel peut quant à elle, s'étudier, selon l'équation 3.10, à partir de la représentation $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$, pour laquelle une dépendance linéaire sera obtenue si la contribution dominante du courant de fuite est l'émission Poole-Frenkel. Le coefficient directeur de la dépendance linéaire correspondra alors à $e\sqrt{e/\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}/kT$. À partir de cette pente nous pouvons extraire l'indice de réfraction n de la couche mince, puisque $n = \sqrt{\varepsilon_r}$. Les valeurs d'indice de réfraction du BFO rapportées dans la littérature sont $n = 2.5$,¹⁶⁰ $n \approx 2.5$ pour des hétérostructures symétriques SRO/BFO/SRO et $n \approx 2.3$ pour des hétérostructures asymétriques Pt/BFO/SRO,¹⁵⁷ ainsi que et $n \approx 3.3$ pour des hétérostructures asymétriques Pt/BFO/SRO ($n = 3.3$ à 300 K et $n \in [3.2 ; 3.7]$ lorsque T diminue depuis 350 K vers 200 K¹⁵⁴). Les valeurs expérimentales calculée du coefficient directeur nous permettrons selon les cas, d'estimer la

crédibilité d'une contribution majoritaire de l'émission Poole-Frenkel envisagée à partir de l'observation d'une dépendance linéaire de $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$.

Selon l'équation 3.11, si le courant de fuite est dominé par la contribution de l'effet tunnel Fowler-Nordheim, la dépendance de $\ln(J/E^2)$ en fonction de $(1/E)$ sera linéaire.

Nous rappelons également que Yang et al. lors de leur étude d'hétérostructures Pt/BiFeO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ (001), observèrent que pour des champs électriques supérieures à 45 kV/cm, la contribution de l'émission de Poole-Frenkel est majoritaire pour les tensions négatives, tandis que pour les tensions positives c'est l'effet tunnel Fowler-Nordheim qui domine.¹⁵⁴

Les représentations $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$, $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ et $\ln(J/E^2)$ en fonction de $(1/E)$ sont présentées respectivement Figure 3.23(b), (c) et (d) pour les couches minces de BFO discutées Figure 3.23(a), afin d'estimer respectivement, les contributions de la conduction limitée par la charge d'espace, de l'émission de Poole-Frenkel ainsi que de l'effet tunnel Fowler-Nordheim.

Pour les films déposés à 600°C, on remarque que la densité de courant pour des champs électriques appliqués positifs est supérieure à la densité de courant pour des champs électriques appliqués négatifs (un ordre de grandeur supérieur à 200 kV/cm). Ceci indique que la conduction pour des champs électriques positifs est meilleure que pour des champs électriques négatifs, en accord avec la dépendance de la conductivité en fonction du champ appliqué des semi-conducteurs de type N. Observation consistante avec la détection d'une quantité significative de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans les films déposés à cette température. De plus pour des champs positifs, la dépendance de $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ ne correspond pas à celle du mode de conduction limité par la charge d'espace, contrairement au cas des champs négatifs (pour $\text{Log}(E) \in [1.97; 2.37]$ kV/cm, c. à d., entre 90 et 230 kV/cm). Cependant pour des champs positifs supérieurs à 90 kV/cm [ou $E^{1/2} > 2640$ (V/m)^{1/2}] la dépendance $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ correspond remarquablement à une dépendance linéaire pour laquelle l'indice de réfraction n vaut 3.3, valeur identique à celle estimée par Yang et al. pour leurs couches minces de BFO.¹⁵⁴ Ces observations suggèrent que pour les champs positifs, l'émission Poole-Frenkel est le mécanisme de conduction dominant. La médiocre interpolation linéaire de la dépendance $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ ainsi que la valeur relativement différente d'indice de réfraction associée à l'interpolation linéaire, indique que l'émission Poole-Frenkel n'est pas le mécanisme de conduction dominant pour les champs négatifs. En ce qui concerne la représentation $\ln(J/E^2)$ en fonction de $(1/E)$, une dépendance linéaire à fort champ de nature similaire à celle discutée par Yang et al. Figure 3.23(e) pour leurs couches minces de BFO n'est observée que pour les champs négatifs.¹⁵⁴ Ce qui

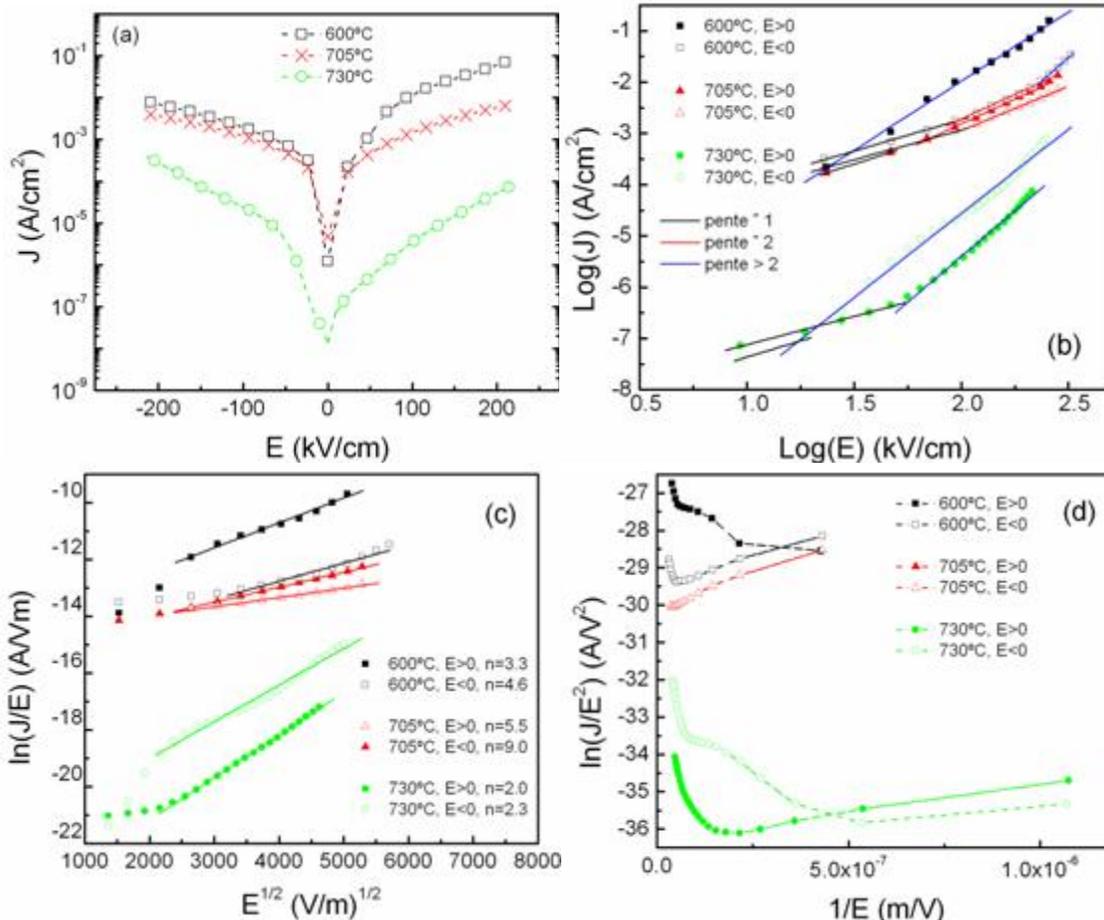
suggère que l'effet tunnel Fowler-Nordheim est le mécanisme de conduction dominant à forts champs pour des champs négatifs et non pour des champs positifs. Les résultats obtenus pour 600°C sont donc différents de ceux obtenus par Yang et al. et confirment que la nature de nos couches minces déposées selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) à cette température est différente de celle des couches minces de BiFeO_3 monophasées.¹⁵⁴

Pour les films déposés à 705°C, la densité de courant pour des champs positifs est légèrement supérieure à celle pour des champs négatifs (1.6 fois supérieure vers 200 kV/cm). Cette tendance reste de même nature que la conductivité des semi-conducteurs de type N (conformément à la présence de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et la diminution flagrante de la différence de conductivité entre les champs positifs et négatifs pour les films déposés à 705°C par rapport à celle des films déposés à 600°C est consistante avec la diminution de quantité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entre les films déposés à 600°C et ceux déposés à 705°C. La dépendance de $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ correspond remarquablement à celle du mode de conduction limité par la charge d'espace, pour $\text{Log}(E) > 1.97$ kV/cm ou $E > 90$ kV/cm pour les champs positifs et $\text{Log}(E) > 2.07$ kV/cm ou $E > 115$ kV/cm pour les champs négatifs. Compte tenu des valeurs d'indice de réfraction 5.5 et 9 estimées à partir des interpolations linéaires sur les représentations $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$, respectivement pour des champs positifs et négatifs, et bien supérieures à celles reportées dans la littérature (c. à d., entre 2.3 et 3.7), nous considérons que l'émission Poole-Frenkel n'est pas le mécanisme de conduction dominant pour les films déposés à 705°C. Les représentations $\ln(J/E^2)$ en fonction de $(1/E)$ ne présentent pas de dépendances linéaires à forts champs similaire à celles observées par Yang et al.,¹⁵⁴ ce qui indique que l'effet tunnel Fowler-Nordheim n'est pas non plus le mécanisme de conduction dominant pour les films déposés à 705°C. Ainsi seul le mécanisme de SCLC est dominant ce qui est différent des résultats obtenus par Yang et al.¹⁵⁴ et qui confirme que la nature de nos couches minces déposées selon le procédé B à 705°C est différente de celle des couches minces de BiFeO_3 monophasées.

Pour les films déposés à 730°C, la densité de courant pour les champs positifs est inférieure à celle pour les champs négatifs (plus de 4 fois plus faible à 200 kV/cm). La conductivité ne correspond donc plus à celle des semi-conducteurs de type N. Ce résultat peut être interprété par la diminution conséquente de quantité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au sein des films de BFO déposés à 730°C par rapport à ceux déposés à 705°C ou 600°C. Autrement dit, la conductivité du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ n'a plus de contribution significative dans la conductivité totale des films déposés à 730°C. De plus, aucune interpolation linéaire de coefficient directeur 2 n'est envisageable sur les représentations $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$, indiquant que la conduction limitée par la charge

d'espace n'est pas le mécanisme de conduction. Cependant, les représentations $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ et $\ln(J/E^2)$ en fonction de $(1/E)$, indiquent que le mécanisme de conduction dominant pour les champs négatifs est l'émission Poole-Frenkel pour $E > 46$ kV/cm [ou $E^{1/2} > 2156$ (V/m) $^{1/2}$] (indice de réfraction associé à l'interpolation linéaire de 2.3, similaire à celui reporté par Pabst et al.¹⁵⁷), et celui pour les champs positifs, l'effet tunnel Fowler-Nordheim (tendance à fort champ similaire à celle observée par Yang et al.¹⁵⁴). Pour les films déposés à 730°C, présentant la plus faible quantité de α -Fe₂O₃, les mécanismes de conduction dominant pour des champs positifs et négatifs sont de même nature que ceux déterminés par Yang et al. pour leurs films de BFO.¹⁵⁴

Nous constatons donc, pour nos films de BFO, que les mécanismes de conduction sont dominés par la nature de la conduction du α -Fe₂O₃, lorsque la quantité de α -Fe₂O₃ est importante. Lorsque cette quantité diminue suffisamment, les mécanismes dominant la conduction sont de même nature que ceux des couches minces standard de BFO reportés dans la littérature.¹⁵⁴



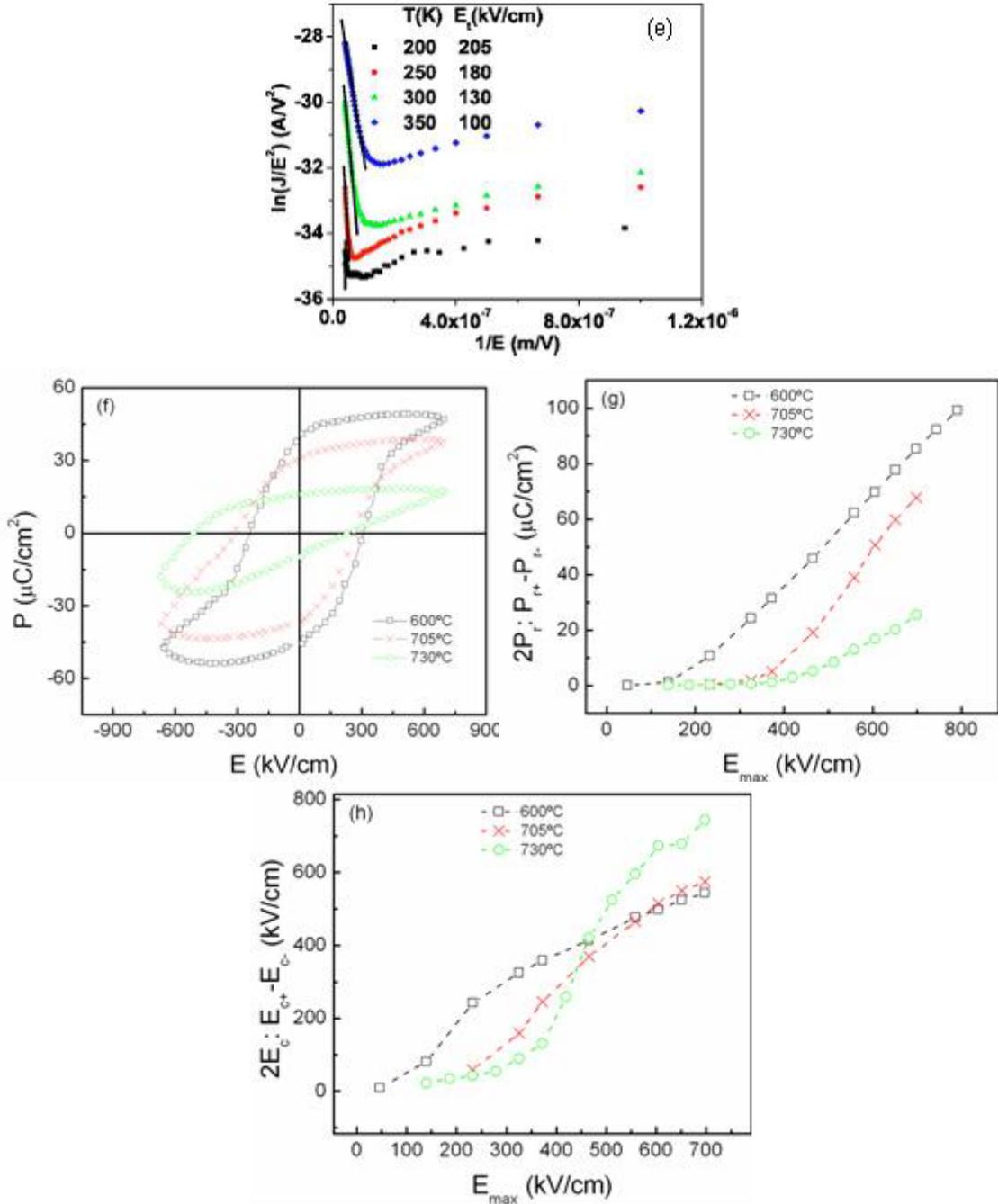


Figure 3.23: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E , (b) $\text{Log}(J)$ vs $\text{Log}(E)$, (c) $\ln(J/E)$ vs $E^{1/2}$, (d) $\ln(J/E^2)$ vs $1/E$ pour des couches minces de 200 nm de BFO déposées sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 à différentes températures selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 20 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C). (e) Extrait de la référence Yang et al.,¹⁵⁴ 2007: $\ln(J/E^2)$ vs $1/E$ pour $E > 0$ mesurés à différentes températures sur des hétérostructures de couches minces polycristallines Pt/BFO/SRO/STO(001). (f) Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_r^+ - P_r^-$ (g), du champ coercitif $2E_c = E_{c^+} - E_{c^-}$ (h), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} – des films discutés (a) - (d). Pour (g) et (h), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz.

- **Cycles d'hystérésis**

Nous avons ensuite mesuré les cycles d'hystérésis de ces couches pour une valeur fixe de champ maximum appliqué ($E_{max} \sim 700$ kV/cm), à une fréquence de 20 kHz [Figure 3.23(f)]. La comparaison de ces cycles d'hystérésis, ainsi que des dépendances de la polarisation rémanente $2P_r$ (différence des polarisations rémanentes positive P_{r+} et négative P_{r-}) et du champ coercitif $2E_c$ (différence des champs coercitifs positif E_{c+} et négatif E_{c-}) en fonction du champ électrique E_{max} [respectivement Figure 3.23(g) et Figure 3.23(h)], nous indique que les couches minces déposées à des températures plus faibles présentent une polarisation rémanente plus importante, et une coercivité ainsi qu'une asymétrie des cycles (ou «imprint») vers les valeurs négatives de E , plus faibles.

En ce qui concerne la coercivité, Fujino et al.¹⁴¹ ont observé récemment que leurs couches minces de BFO monophasées possédaient une coercivité plus importante que leurs couches de BFO contenant du α -Fe₂O₃, résultats confirmant la forte coercivité intrinsèque du BiFeO₃ évoquée dans les rapports d'études antérieures réalisées par Cheng et Cross¹⁶¹ et Yuan et al.¹⁶² Compte tenu de la réduction de la quantité de phases secondaires au sein de nos couches minces déposées à des températures proche de 715°C (en particulier pour α -Fe₂O₃), nos résultats semblent en accord avec Fujino et al.¹⁴¹ Cette réduction de la coercivité est interprétée comme ce qui suit, fidèlement aux observations faites par Yuan et al. dans le cas de la comparaison de films de BFO par rapport à des films de BFO dopés au Nd, c. à d., Bi_{0.825}Nd_{0.175}FeO₃ (BNFO) présentant une plus faible coercivité que les films de BFO.¹⁶² Brièvement, leurs films de BFO possédaient une structure rhomboédrique du même type que la structure rhomboédrique du BFO massif, tandis que leurs films de BNFO présentaient une variation de la structure rhomboédrique, possiblement de type triclinique, induite par la substitution des ions Bi³⁺ par les ions Nd³⁺. Les films de BNFO présentaient également de plus important courants de fuite que les films de BFO, compte tenu d'une plus importante quantité de défauts chargés et/ou d'une plus forte rugosité d'interface film/électrode. Yuan et al.,¹⁶² mentionnèrent alors que la réduction significative du champ coercitif des films de BNFO par rapport à leur films de BFO pouvait provenir de deux facteurs:

- (i) le rapport du nombre de domaines ferroélectriques à 180° sur le nombre de domaines ferroélectriques total est plus important pour leurs films de BNFO que pour ceux de BFO. Dans les couches minces de BFO de structure rhomboédrique, il existe différents types de commutation de domaines ferroélectriques telles que: à 71°, à 109°, et à 180°.^{163,164} Comme la commutation des domaines à 71° et à 109° est plus difficile, leur contribution

dans la commutation se situe pour des fortes valeurs de champs électriques. La commutation des domaines à 180° étant relativement facile, leurs contributions domine donc pour les plus faibles valeurs de champs. Dans les couches minces de BFO totalement stœchiométrique en oxygène, la plus faible proportion de domaines à 180° par rapport à la quantité totale de domaines est un des facteurs fondamentaux dans l'explication de la présence de forts champs coercitifs. La modification de la structure cristalline des films de BNFO par rapport aux films de BFO de structure rhomboédrique, augmente principalement la proportion de domaines à 180° . Ce qui réduit la difficulté dans la commutation des domaines et induit une diminution du champ coercitif.^{165,163}

- (ii) Une augmentation de défauts chargés ne fait pas seulement qu'augmenter la densité de courant fuite, mais favorise également la germination de domaines ferroélectriques aux interfaces film/électrodes lors de la commutation de défauts chargés, et induit aussi une diminution de la coercivité.

Dans notre cas, les paramètres cristallographiques du BFO peuvent être modifiés par la contrainte imposée par la relation d'hétéroépitaxie avec le substrat et/ou de la présence importante de phase secondaire. À ce propos, le tableau 3.5, récapitule les positions angulaires 2θ des réflexions BFO 001 de nos films de BFO déposés à 600°C , 705°C et 730°C , et nous permet en comparant avec la position angulaire 2θ de la réflexion BFO 001 du BFO massif, de comparer la modification des paramètres cristallographiques de la phase de BFO dans ces couches par rapport à ceux de référence du matériau massif. Nous observons ainsi que les paramètres cristallographiques de la phase de BFO des films déposés à 600°C et 705°C sont différents de ceux des films déposés à 730°C proche de ceux de référence. De plus, comme la quantité de phase secondaire de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est plus importante pour les films déposés à plus faibles températures, la quantité de défauts chargés introduits par la présence de défauts structuraux est également plus importante pour les films déposés à plus faibles températures. Ainsi, nos films de BFO déposés à plus faibles températures présentent des paramètres cristallographiques différents de ceux du BFO massif et une plus forte quantité de défauts chargés, ce qui, conformément aux observations faite par Yuan et al.,¹⁶² limite la proportion de domaines ferroélectriques à 71° et 109° et favorise la germination des domaines ferroélectriques aux interfaces lors de la commutation des défauts chargés et, par voie de conséquence, diminue la valeur des champs coercitifs observés.

Tableau 3.5 : Position angulaire 2θ de la réflexion BFO 001 des couches minces de 200nm BFO déposées à différentes températures selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) sur substrats STO (001) recouverts de SRO.

Température de synthèse (°C)	$2\theta_{\text{BFO 001}}$ (°) (22.42° pour BFO massif)
600	22.53
705	22.56
730	22.49

L'imprint observé peut être associé à la présence de lacunes d'oxygène au sein des couches mince de BFO (provenant de la déficience de la stoechiométrie en oxygène), qui comme pour les mécanismes de conduction mentionnée précédemment, constituent un écrantage au champ électrique appliqué et donc rendent la commutation de la polarisation au sein des domaines ferroélectriques plus difficile.¹⁶⁶ Les lacunes d'oxygènes sont très susceptibles de se développer au sein de couches minces de BFO déposées à pression réduite,^{50,148} comme par exemple à 8 mTorr dans notre cas, et leur quantité augmente fort probablement pour des températures de synthèse plus importantes. À haute température la mobilité des atomes est plus grande, et comme le Bi, l'oxygène est un élément volatile susceptible de s'évaporer, ou de se délier et de diffuser, créant ainsi une lacune d'oxygène.

- **Compromis coercivité / résistivité**

Nous avons vu précédemment, dans le cas des films déposés sur SRO/STO (001) à différentes températures, que les couches minces de BFO possédant la plus grande proportion de BiFeO_3 présentaient une plus forte résistivité mais également une plus forte coercivité, par rapport aux couches minces possédant une plus grande proportion de phase secondaire. La présente section, compare les propriétés ferroélectriques de couches minces de BFO déposées sur SRO/STO (111) selon les deux différents types A et B de procédé (respectivement: cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent; et cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) et déterminent les conditions de déposition permettant d'obtenir un compromis 'forte résistivité/ faible coercivité' et relie celles-ci à la proportion de phase pure BiFeO_3 . La répercussion de ce compromis sur les caractéristiques de commutation est également discutée en détail.

La Figure 3.25 présente les caractéristiques ferroélectriques pour des couches minces déposées selon les deux différents type A et B de procédé. Les résultats présentés sur la Figure

3.25 proviennent de mesures effectuées sur des couches minces de BiFeO₃ de 200 nm d'épaisseur déposées sur substrat STO (111) à une température proche de 700°C.

La plus faible amplitude des courants de fuite Figure 3.25(a) des couches minces déposées selon le procédé A par rapport aux courants de fuite des couches minces déposées selon le procédé B, souligne à nouveau le rôle de la stabilisation de la phase de BiFeO₃ dans l'augmentation de la résistivité des couches minces déposées. La résistivité des couches minces déposées selon le procédé A, possédant une quantité négligeable de phase secondaire [Figure 3.16] est plus élevée que celle des couches minces déposées selon le procédé B et contenant principalement du α -Fe₂O₃. Nous soulignons également que pour les films déposés selon le procédé B possédant une quantité non négligeable de α -Fe₂O₃, la densité de courant pour des champs positifs est supérieure à celle pour des champs négatifs (pour $|E|$ proche de 200 kV/cm; J pour $E > 0$ est plus d'un ordre de grandeur supérieur à J pour $E < 0$), tandis que pour les films déposés selon le procédé A, pour lesquelles la présence de α -Fe₂O₃ n'est pas détectée, c'est le contraire (pour $|E|$ proche de 200 kV/cm; J pour $E > 0$ est environ deux fois plus faible que J pour $E < 0$). Ceci indique de nouveau que la contribution du mécanisme de conduction du α -Fe₂O₃ semi-conducteur de type N est majoritaire dans la conduction des couches minces de BFO possédant une quantité non négligeable de α -Fe₂O₃. Nous avons par ailleurs réalisé les représentations $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$, $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ et $\ln(J/E^2)$ en fonction de $(1/E)$, respectivement Figure 3.25(b), (c) et (d), de ces films, afin de détailler l'analyse des mécanismes de conduction dominant.

Pour le procédé A, le mécanisme de conduction dominant semble être la conduction limitée par la charge d'espace pour les valeurs à la fois positives et négatives de champs appliqués [compte tenu de la dépendance linéaire de $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ et du coefficient directeur proche de 2], tandis que pour le procédé B, le mécanisme de conduction dominant semble être l'émission Poole-Frenkel pour les valeurs à la fois positives et négatives de champs appliqués [compte tenu de la dépendance linéaire de $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ et des valeurs d'indice de réfraction n associées proche de 2.3]. Nous ne pouvons cependant exclure totalement :

- (i) la présence de la contribution de l'émission Poole-Frenkel dans la conduction des films déposés selon le procédé A, plus particulièrement pour les valeurs positives de champs appliqués [compte tenu de la dépendance linéaire de $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ et des valeurs d'indice de réfraction n associées proche de 3.7];
- (ii) la contribution de la conduction limitée par la charge d'espace dans la conduction des films déposés selon le procédé B pour des valeurs de champs appliqués comprises entre

40 et 150 kV/cm (ou $\text{Log}(E) \in [1.57; 2.17]$ kV/cm) [compte tenu de la dépendance linéaire de $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ de coefficient directeur proche de 2].

D'autre part, pour les deux types de procédés et pour des valeurs négatives du champ appliqué, la représentation $\ln(J/E^2)$ en fonction de $(1/E)$ présente une tendance linéaire à fort champ similaire à la tendance à fort champ s'apparentant à l'effet tunnel Fowler-Nordheim des résultats obtenus par Yang et al.¹⁵⁴ Il est donc délicat de préciser si le mécanisme dominant la conduction pour des valeurs négatives de champ appliqué est un scénario de limitation de conduction d'interface (effet tunnel Fowler-Nordheim) ou dans le volume (SCLC ou émission Poole-Frenkel), tandis que pour les valeurs de champs positives, pour les deux type de procédé un scénario de limitation de conduction dans le volume domine.

Les cycles d'hystérésis [Figure 3.25(a)] ainsi que leurs caractéristiques en fonction du champ appliqué [Figure 3.25(b) et (c)] sont en accord avec les observations faites à partir de la Figure 3.23

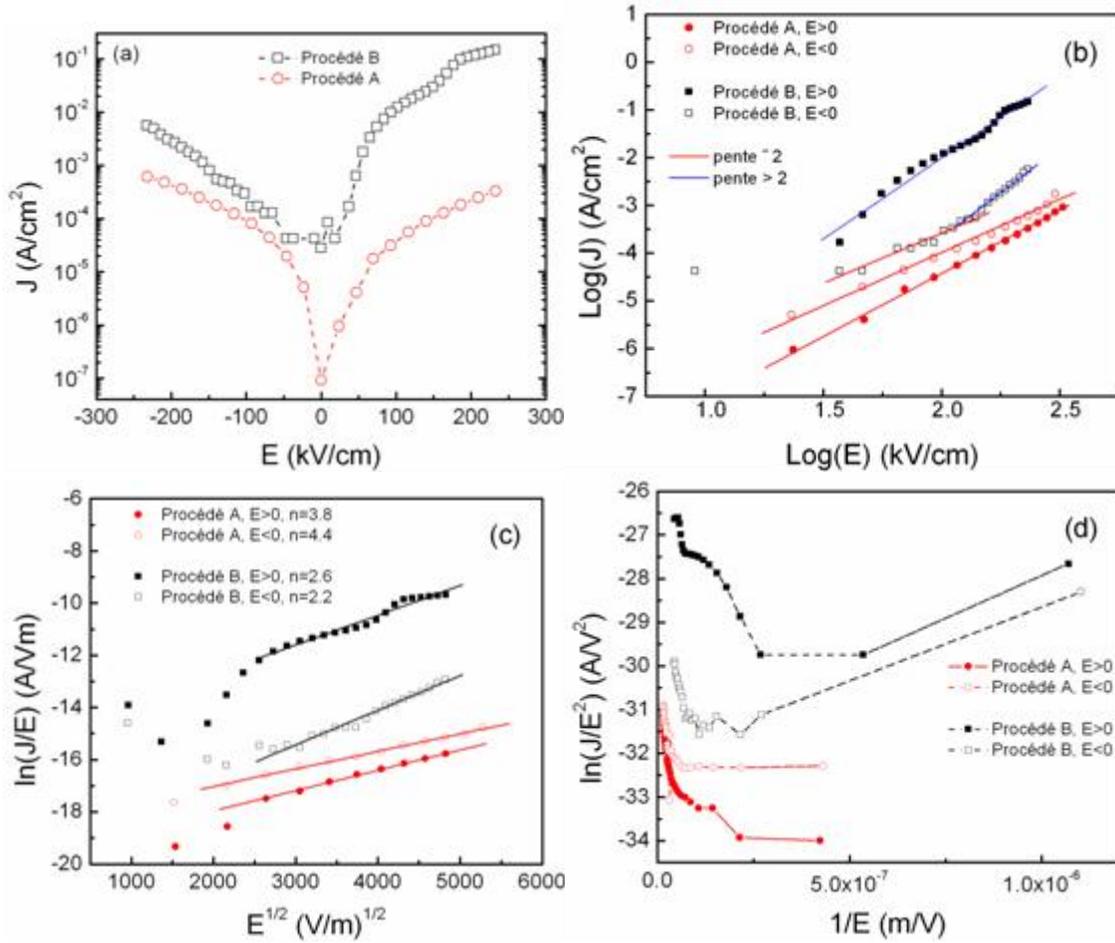


Figure 3.24: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E , (b) $\text{Log}(J)$ vs $\text{Log}(E)$, (c) $\text{Ln}(J/E)$ vs $E^{1/2}$, (d) $\text{Ln}(J/E^2)$ vs $1/E$, pour des couches minces de 200 nm de BFO déposées sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent; et cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C).

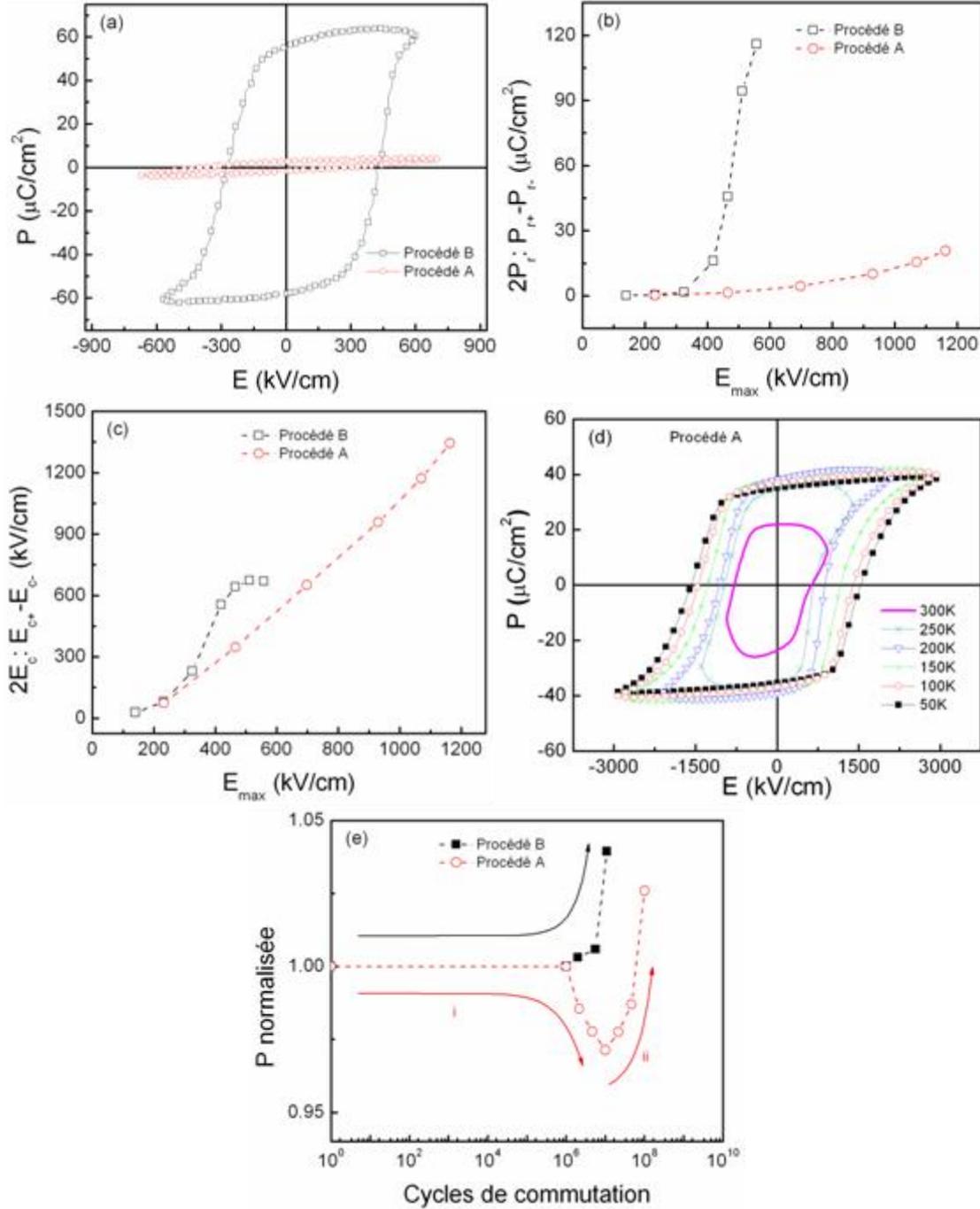


Figure 3.25: (a) Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_r^+ - P_r^-$ (b), du champ coercitif $2E_c = E_c^+ - E_c^-$ (c), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} - pour des couches minces de 200 nm de BFO déposées sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent; et cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). Pour (b) et (c), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz. (d) Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 1 kHz pour différentes températures pour les films déposés selon le procédé A et (e) Caractérisation de la fatigue ferroélectrique des couches minces discutées (a) - (c).

En effet, les couches minces possédant une plus importante proportion de phase pure de BiFeO_3 , comme c'est le cas des couches minces déposées selon le procédé A par rapport aux couches minces déposées selon le procédé B, présentent une plus forte coercivité et une plus faible polarisation rémanente. Nous ajoutons que la position angulaire 2θ de la réflexion BFO (111) vaut 38.90° pour les films déposés selon le procédé A et 39.05° pour les films déposés selon le procédé B, et 38.95° pour les paramètres cristallographiques de référence du matériau massif. Bien qu'il soit délicat de savoir lequel des deux procédés procure les paramètres cristallographiques les plus proche de ceux de référence, une différence de paramètres cristallographiques existe entre les films déposés selon le procédé A et ceux déposés selon le procédé B. Ceci procure sûrement une différence de proportion de domaines ferroélectriques à 71° et 109° par rapport au nombre total de domaines ferroélectriques entre les films déposés selon le procédé A ou selon le procédé B. Nous prenons comme hypothèse que les films déposés selon le procédé A possède des paramètres cristallographiques plus proche de ceux du BFO de référence que ceux des films déposés selon le procédé B. De plus, comme la quantité de phase secondaire de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est plus importante pour les films déposés selon le procédé B, la quantité de défauts chargés introduits par la présence de défauts structuraux en est également plus importante (comme l'indique la plus forte amplitude des courants de fuite). Ainsi, nos films de BFO déposés selon le procédé B présentent des paramètres cristallographiques différents de ceux du BFO massif et une plus forte quantité de défauts chargés, ce qui, conformément à la discussion précédente de la Figure 3.23, limite la proportion de domaines ferroélectriques à 71° et 109° et favorise la germination des domaines ferroélectriques aux interfaces lors de la commutation des défauts chargés et réduit ainsi l'amplitude du champ coercitif.

Bien qu'il ne fut pas possible de polariser les couches minces déposées selon le procédé B au-delà de 560 kV/cm compte tenu de leur plus faible résistivité, la polarisation rémanente des couches minces déposées selon le procédé A même à plus de 1100 kV/cm , reste très inférieure à celle des couches minces déposées selon le procédé B [Figure 3.25(b)]. Cette faible polarisation rémanente des couches minces déposées selon le procédé A est à relier à la forte coercivité de ces dernières, empêchant la saturation complète de la polarisation, comme le souligne la Figure 3.25(c). De tels cycles d'hystérésis, mesurés avec E_{max} inférieur au champ électrique nécessaire à la saturation de la polarisation, sont appelés cycles mineurs.

Afin de s'affranchir de la contribution des courants de fuite limitant la polarisation rémanente et révéler la polarisation intrinsèque latente des couches minces déposées selon le procédé A, nous avons mesuré pour des températures inférieures à 300K (jusqu'à 50K) l'évolution du cycle d'hystérésis [Figure 3.25(d)]. Ces mesures ont été réalisées en collaboration

avec Dr. Marin Alexe et Dr. Lucian Pinitlie du Max Planck Institute for Microstructure Physics (Halle/Saale, Allemagne). À faible température, la mobilité ainsi que la densité de porteurs de charges (majoritairement lacunes d'oxygène) diminuent, la résistivité de la couche augmente, ce qui permet d'appliquer un plus fort champ électrique (jusqu'à 2900 kV/cm, entre 50 et 100K). Au-delà de 200K, la contribution des courants de fuite devient si importante (cf. augmentation de la courbure circulaire sur les bases du cycle d'hystérésis) qu'elle réduit la valeur maximale du champ électrique et empêche par voie de conséquence la saturation du cycle d'hystérésis et la détermination de la polarisation rémanente. La polarisation rémanente maximale intrinsèque des films de BiFeO₃ peut ainsi être évaluée à partir des cycles d'hystérésis mesurés à basses températures (< 200K) et $P_r^{\max} = 36 \pm 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Nous soulignons également que le cycle mesuré à 300K présente un phénomène d'imprint vers les valeurs négatives, qui s'atténue lorsque la température de mesure diminue conformément à la réduction de l'écrantage dus aux défauts chargés, et que les valeurs de champs coercitifs, déterminées à partir des cycles ayant permis l'observation de la polarisation intrinsèque (pour une température < 200K), sont supérieures à 900 kV/cm.

La caractérisation de l'endurance à la fatigue ferroélectrique de ces couches minces est présentée sur la Figure 3.25(e). La valeur de la polarisation de commutation normalisée ($P_{sw}/P_{sw} @ 0 \text{ cycle}$) est présentée jusqu'à 10⁸ cycles de commutation appliqués à une fréquence de 1 MHz. La couche déposée selon le procédé B montre une résistance à la fatigue jusqu'à 1.1×10^7 cycles avant claquage, tandis que pour la couche déposée selon le procédé A, le claquage ne fut pas atteint, même après 10⁹ cycles (non présenté sur la figure). Nous noterons que deux principales contributions de la variation de la polarisation de commutation normalisée, observées sur les cycles d'hystérésis mesurés au cours du cyclage:

- la diminution du courant de commutation : directement lié à la diminution de la quantité de domaines commutés,^{167‡} causant une diminution de la polarisation de commutation observée;
- l'augmentation progressive des courants de fuite: due à la faible résistivité du matériau (c.-à-d. transport et mobilité des charges), induisant au contraire une augmentation de la polarisation de commutation observée (qui n'est cependant qu'un artefact et n'est pas relié à la vraie valeur de la polarisation)

‡ L'application à répétition de cycles de commutation induit des contraintes mécaniques qui détériorent le matériau. Les régions concernées par cette dégradation sont généralement les zones de défauts cristallins comme les joints de grains, les lacunes et les interfaces. Ces zones constituent alors des centres de piégeage de charges qui constituent un écrantage pour la polarisation.

Pour la couche déposée selon le procédé A, la contribution majoritaire sur la valeur de la polarisation mesurée jusqu'à 10^7 cycles appliqués (partie "i" de la courbe), provient de la diminution du courant de commutation. Au-delà de 10^7 cycles appliqués (partie "ii" de la courbe), la contribution des courants de fuite domine bien que la valeur du courant de commutation continue à diminuer. La dégradation du matériau au cours du cyclage engendre une diminution de la résistivité de la couche. Cette résistivité en constante diminution, permet qu'une quantité de charges de plus en plus importante circule à travers la couche, et que la contribution de la quantité de charges piégées participant à l'écrantage (c.-à-d. à une diminution de la polarisation macroscopique observée) devienne négligeable. Mentionnons ici qu'après 10^8 cycles, bien qu'aucun claquage ne fut atteint, la valeur du courant traversant la couche devint plus importante que la valeur maximale de courant fixée pour la mesure des cycles d'hystérésis lors du test de cyclage.

Pour la couche déposée selon le procédé B, seule la contribution de l'augmentation des courants de fuite est observable. La résistivité étant significativement inférieure à celle des couches déposées selon le procédé A [Figure 3.25(a)], soit la diminution du courant de commutation est négligeable par rapport à la forte valeur initiale du courant de fuite, soit encore, la forte mobilité des charges, permise par la faible résistivité, contrarie le piégeage des charges et donc l'écrantage de la polarisation, à l'origine de la diminution du courant de commutation dans un processus de fatigue sans courant de fuite.

- **Limitations sur l'épaisseur**

La caractérisation des propriétés ferroélectriques de couches minces de 100 nm et 200 nm de BFO déposées à une température proche de 700°C selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) (Figure 3.26) nous a permis d'appréhender l'influence de l'épaisseur sur les propriétés ferroélectriques des couches minces de BFO. Nous mentionnons que la couche de 200nm déposée à une température proche de 700°C est identique à la couche déposée à 705°C commentée Figure 3.23.

Nous rappelons, que ce film contenait une quantité non négligeable de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ procurant:

- (i) une contribution majoritaire de conduction typique des semi-conducteurs de type N dans la conduction du film (densité de courant pour des champs positifs supérieure à celle pour des champs négatifs, c. à d., 1.6 fois supérieure vers 200 kV/cm);

- (ii) une résistivité plus faible, une coercivité plus faible, ainsi qu'une plus forte polarisation rémanente que celle des films possédant une plus importante proportion de BFO phase pure.

D'autre part, nous avons vu Figure 3.15, que l'épaisseur réduite de la couche de 100 nm permettait la stabilisation du BFO par contrainte, et donc qu'aucune quantité significative de α -Fe₂O₃ n'existait au sein du film. La faible différence de densité de courant entre les valeurs positives et négatives de champ appliqué, e.g., moins de 9% à 200 kV/cm, est également consistante avec l'absence de α -Fe₂O₃ dans le film.

Les représentations $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$, $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ et $\ln(J/E^2)$ en fonction de $(1/E)$, respectivement Figure 3.26(b), (c) et (d), de ces deux films, rappellent que le mécanisme de conduction dominant pour la couche de 200nm était SCLC [pour $\text{Log}(E) > 1.97$ kV/cm ou $E > 90$ kV/cm pour les champs positifs et $\text{Log}(E) > 2.07$ kV/cm ou $E > 115$ kV/cm pour les champs négatifs], et indiquent que la conduction du film de 100nm est de type ohmique [compte tenu de la dépendance linéaire de $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ de coefficient directeur proche de 1 indiquant une conduction de type ohmique].

La couche mince de 100 nm présente non seulement une plus faible résistance, mais aussi une plus faible résistivité que la couche mince de 200 nm [Figure 3.26(a) et Figure 3.26(b)]. Cette plus faible résistivité peut être attribuée à la plus importante contribution de l'interface couche mince/électrode à des épaisseurs réduites. À plus faibles épaisseurs, la distance entre les électrodes est réduite, et les régions où les charges sont injectées ont un influence relativement plus grande et augmentent la densité de porteurs de charge libres dans la couches et donc leurs transport d'une électrode à l'autre, pour une même amplitude de champ électrique appliqué.

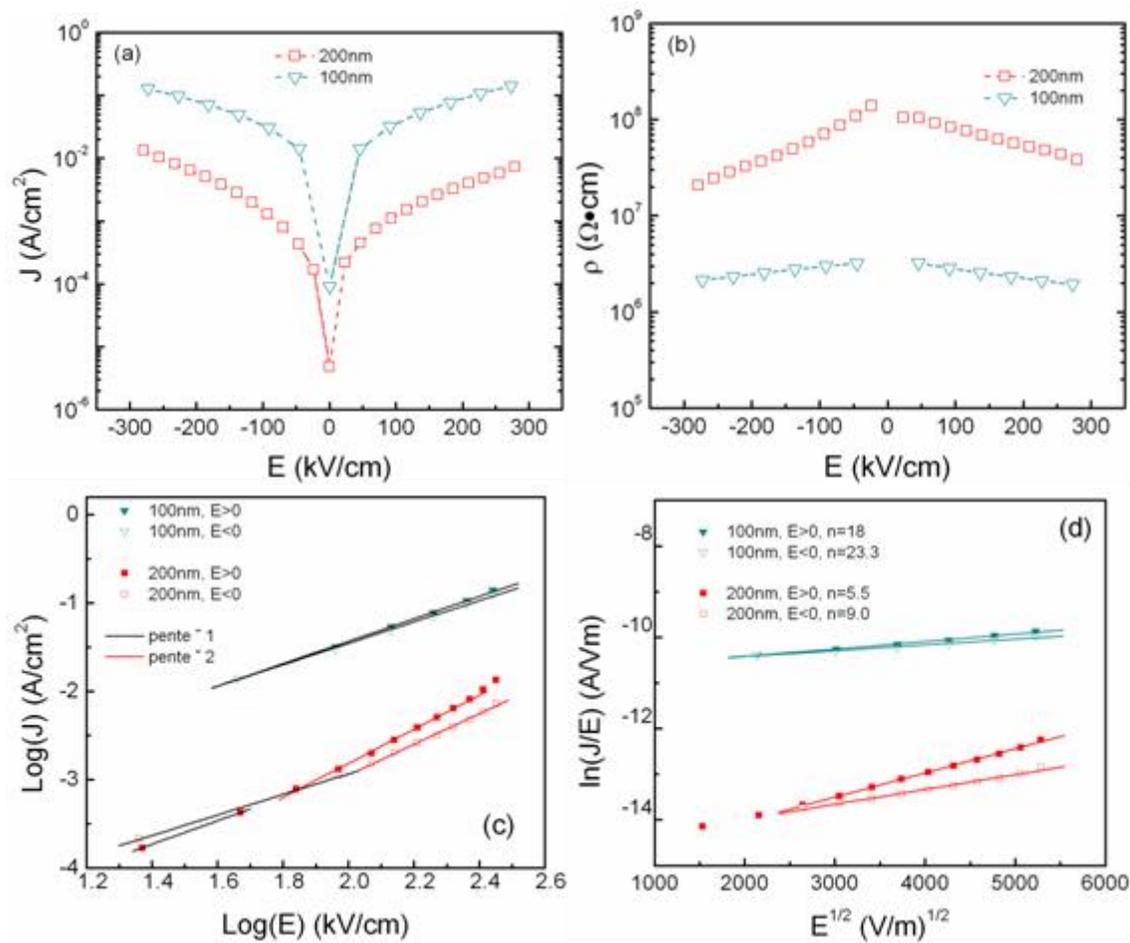
Cette plus faible valeur de résistivité se traduit sur le cycle d'hystérésis par une plus importante courbure circulaire sur les bases du cycle d'hystérésis du cycle de la couche de 100 nm par rapport à la couche de 200 nm. On remarque également que pour la couche mince de 100 nm, la polarisation rémanente est plus faible et la coercivité plus importante que pour une couche mince de 200 nm d'épaisseur [Figure 3.26(f-h)]. La réduction de polarisation peut être expliquée par le fait que, pour des couches relativement peu épaisses, le champ coercitif d'une couches mince est plus grand que celui d'une couche plus épaisse (effet de taille) et que la complète saturation n'est pas atteinte (on observe une boucle mineure). Il est en effet connu que les valeurs plus importantes de champ coercitif des couches minces de 100 nm par rapport à celles de 200 nm sont un effet de taille, pouvant être modélisé par la dépendance semi-empirique du champ

coercitif E_c en fonction de l'épaisseur d étant: $E_c(d) \propto d^{-\frac{2}{3}}$.^{168,169} Cela peut être expliqué par la présence d'un champ dépolarisant au sein de la couche d'interface couche mince/substrat. La courbe en trait plein noir « $2E_c^{100\text{ nm}} \cdot 2^{-2/3}$ », calculée à partir des valeurs de champs coercitifs de la couche de 100 nm, indique que la loi semi-empirique est en effet relativement bien respectée en ce qui concerne la différence d'ordre de grandeur de l'amplitude du champ coercitif pour les deux valeurs d'épaisseur de nos couches.

Il est intéressant de mentionner que pour le film de 100 nm, bien que ses paramètres cristallographiques soient bien plus différents de ceux de référence du BFO que ceux de la couche de 200 nm [cf. positions angulaires des réflexions BFO 001 Figure 3.15], et que sa résistivité soit plus forte que celle du film de 200 nm, sa coercivité demeure plus forte. Ce qui suggère que bien que la quantité de domaines ferroélectriques à 180° soit augmentée, et que la faible résistivité procure une quantité plus importante de charges dans le film et donc améliore la germination des domaines ferroélectriques aux interfaces lors de la commutation des défauts chargés, le flux trop important de charges traversant le film constitue fort probablement un écrantage à la croissance des domaines ferroélectriques.

Cette observation souligne l'existence d'un compromis germination/écrantage des domaines ferroélectriques lors de la réduction de la résistivité des films de BFO, à considérer lorsque l'on convoite la réduction de la coercivité.

Le phénomène d'imprint détecté Figure 3.26(f) pour le cycle d'hystérésis de la couche mince de 100 nm, peut quant à lui provenir de contributions d'écrantage provenant de défauts chargés dans l'épaisseur du matériau (lacunes d'oxygènes) et/ou de l'écrantage issu des charges présentes dans la couche d'interface couche mince/électrode.



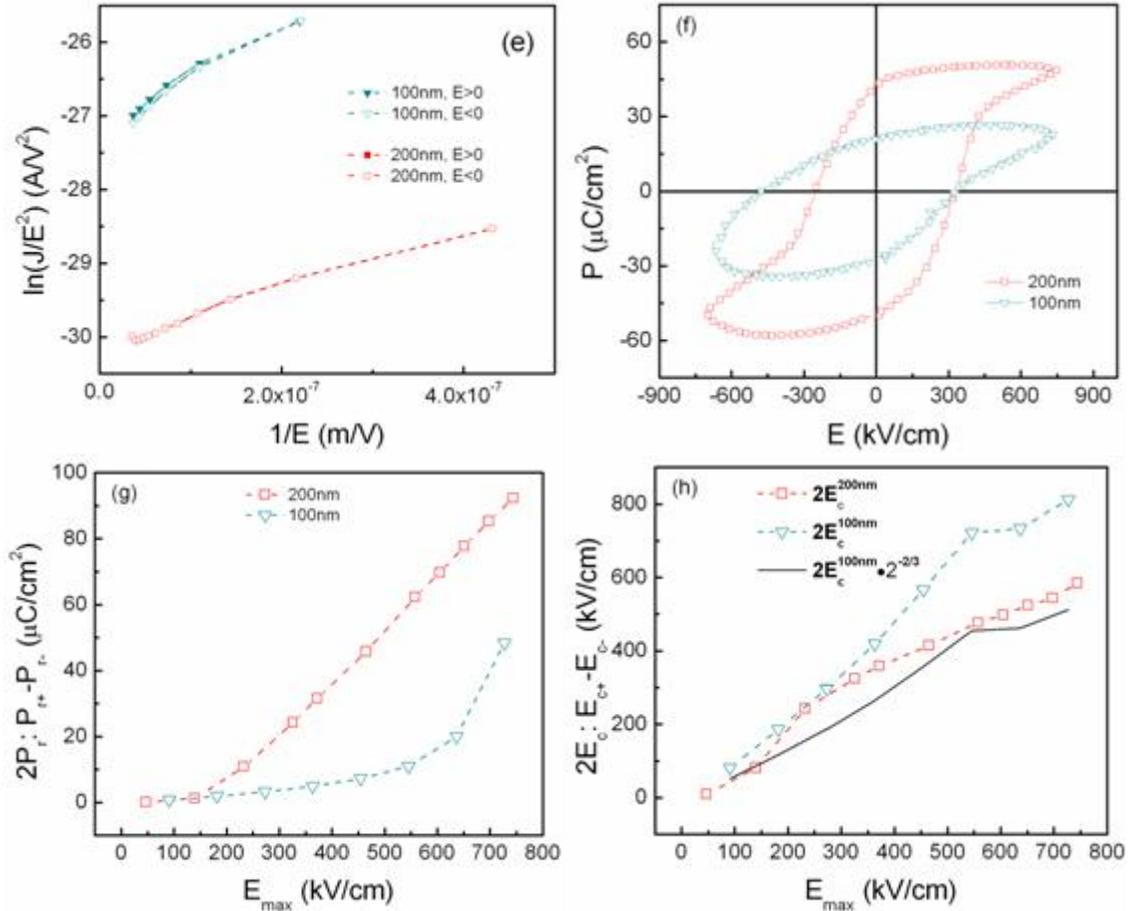


Figure 3.26: (a) Densité de courant de fuite J et (b) résistivité ρ en fonction du champ électrique appliqué E ; (c) $\text{Log}(J)$ vs $\text{Log}(E)$; (d) $\text{Ln}(J/E)$ vs $E^{1/2}$; (e) $\text{Ln}(J/E^2)$ vs $1/E$; (f) cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz; dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_{r+} - P_{r-}$ (g), du champ coercitif $2E_c = E_{c+} - E_{c-}$ (h), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} ; pour des couches minces de 100 nm et 200 nm de BFO déposées sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C). Pour (g) et (h), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz.

C) Bilan des propriétés ferroélectriques des couches minces épitaxiées de BiFeO₃

- (i) De fortes valeurs de polarisations rémanentes simultanément avec des champs coercitifs d'amplitudes modérées peuvent être obtenus pour des couches minces d'épaisseur suffisante (~ 200 nm) pour s'affranchir des contributions aux interfaces couche mince/électrodes. Les valeurs de polarisation rémanente et de champ coercitif furent respectivement $31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $240 \text{ kV}/\text{cm}$ pour une orientation (001) du substrat et un champ électrique appliqué de $550 \text{ kV}/\text{cm}$. Pour une orientation (111), la polarisation rémanente et le champ coercitif valent respectivement $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $335 \text{ kV}/\text{cm}$, également pour champ électrique appliqué de $550 \text{ kV}/\text{cm}$
- (ii) Ces caractéristiques intéressantes ont été obtenues pour les deux types d'orientations de substrat utilisées dans cette étude, et l'anisotropie ferroélectrique du BiFeO₃, caractérisée à partir de ces deux orientations, démontre que la polarisation spontanée dans nos couches est orientée selon la direction cristallographique [111] et correspond remarquablement aux estimations théoriques pour ce type de structure cristalline.
- (iii) Cependant, ces couches minces possèdent des résistivités relativement faibles ($< 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ sans champ électrique appliqué), causés par la présence de défauts cristallins dans la microstructure de ces couches minces, fort probablement localisés autour des régions de phases secondaires qui se développent dans les conditions de synthèse utilisées et pour cet ordre de grandeur d'épaisseur. Cette faible résistivité réduit de manière considérable la stabilité des caractéristiques de commutation de la polarisation au cours de cyclages à répétitions (claquage après 10^7 cycles appliqués).
- (iv) Réciproquement, les couches minces possédant une meilleure stabilisation de la phase pure de BiFeO₃ au sein de la couche déposée, présentent une résistivité plus forte ($> 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ sans champ électrique appliqué) mais aussi une forte coercivité ($\gg 400 \text{ kV}/\text{cm}$ pour un champ électrique appliqué de $550 \text{ kV}/\text{cm}$), réduisant la possibilité d'obtenir une polarisation complètement saturée dans la couche mince, et par voie de conséquence une polarisation rémanente satisfaisante à des champs appliqués d'amplitude convenable pour les applications.

3.3.3 Propriétés magnétiques de couches minces de BiFeO₃

L'objectif de ce paragraphe est de présenter comment les propriétés magnétiques de nos couches minces épitaxiales de BiFeO₃ ne possédant pas de phases secondaires détectées, diffèrent des propriétés du matériau massif. Des mesures magnétiques réalisées sur nos couches minces de BiFeO₃ déposées sur SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ et possédant une quantité de phase secondaire non détectée (discutées dans la section précédente) sont présentées ici afin d'appuyer la discussion de l'origine du magnétisme au sein de couches minces épitaxiales de BFO du paragraphe 1.2.1 et d'évaluer les performances et les limitations de ces couches minces pour leur utilisation au sein de dispositifs à base de couches minces. Cette partie de l'étude a été réalisée en collaboration avec François Normandin et Dr. Teodor Veres à l'Institut des Matériaux Industriel (IMI NRC-CNRC, Boucherville, Québec, Canada) et Dr Mangala Prasad Singh et Prof Patrick Fournier du département de physique à l'Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Québec, Canada).

Contrairement aux monocristaux massifs de BiFeO₃, de minces cycles d'hystérésis typique du ferromagnétisme faible furent observées pour nos films résistifs de 200 nm BiFeO₃ déposées sur STO (111) recouvert de SRO. La Figure 3.27 présente les réponses M en fonction de H pour un champ magnétique longitudinal (c. à d. appliqué dans le plan de la surface du substrat) et pour un champ magnétique transverse (c. à d. appliqué selon la direction perpendiculaire à la surface du substrat) afin d'étudier l'anisotropie magnétique.

Nous pouvons résumer les principales caractéristiques intéressantes concernant ces résultats par les points suivants:

- (i) pour les deux types d'orientations du champ magnétique appliqué, les films présentent un comportement magnétique hystérétique;
- (ii) une aimantation à saturation d'environ 14 emu/cc;
- (iii) une aimantation rémanente M_r et un champ coercitif H_c de la réponse transverse supérieurs à ceux de la réponse longitudinale (c. à d.: respectivement $M_r = 3$ emu/cc et $H_c = 200$ Oe pour la réponse transverse contre $M_r \sim 0$ emu/cc et $H_c \sim 0$ Oe - inférieure à la limite de détaction - pour la réponse longitudinale).

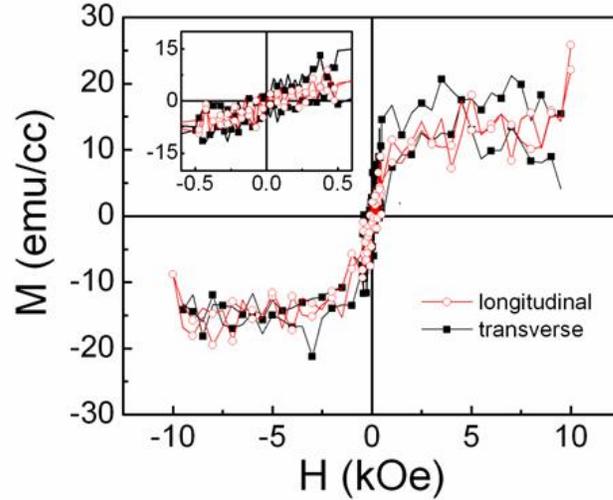


Figure 3.27: Cycles d’hystérésis magnétiques (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) en réponses longitudinale et transverse d’une couche mince de 200 nm de BFO déposée sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C).

Ces résultats indiquent clairement que le comportement magnétique de ces couches minces résistives de BiFeO_3 est différent de celui antiferromagnétique d’un monocristal comme pour le cas de la référence¹⁷⁰ (cf. Figure 3.28). Ces résultats sont consistants avec les travaux antérieurs reportés dans la littérature et réalisés par de nombreux groupes sur des couches minces de BiFeO_3 .^{142,143,146,147,170,51} Nous mentionnons également que pour les deux orientations du champ magnétique appliqué, les films présentent un caractère saturés au delà de 2000 Oe. De plus, la légère différence de rémanence et de coercivité entre la réponse transverse et longitudinale indique une faible anisotropie magnétique correspondant à une configuration pour laquelle l’axe facile est perpendiculaire à la surface du substrat, autrement dit selon la direction [111]. Cette type d’anisotropie est contraire à celle prévue pour un monocristal présentant un antiferromagnétisme de type G, pour lequel la direction [111] est celle de l’antiferromagnétisme et la direction facile selon l’axe présentant la composante de ferromagnétisme faible c. à d. perpendiculaire à [111] (cf. paragraphe 1.2.1). Nous attribuons ce comportement à l’anisotropie cristalline dues à la déformation du réseau cristallin de la couche épitaxiée, laquelle est provoquée par les contraintes issues du désaccord de maille entre le film et le substrat. En effet, pour les film de BFO phase pure déposée sur STO (111) selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C), la position angulaire 2θ de la réflexion 111 vaut 38.90° par rapport à 38.95° pour le matériau massif de référence. Ceci indique que la distance inter-réticulaire dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat est plus grande que dans le

cas du matériau massif, et donc que fort probablement la couche est sous contraintes de compression dans le plan de la surface du substrat.

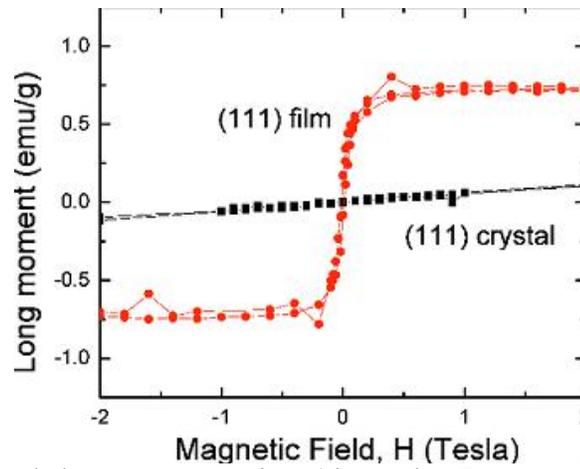


Figure 3.28: Comparaison de la réponse magnétique (aimantation 'Long moment' en fonction du champ magnétique appliqué H) d'une couche mince de BFO et d'un monocristal orientés (111). . Figure adaptée d'après Bai et al.¹⁷⁰

Chapitre 4

4 Composites multiferroïques nanostructurées d'hétérostructures bicouches épitaxiales

Le chapitre précédent présentait la caractérisation des propriétés structurales et fonctionnelles de couches minces individuelles des matériaux SrRuO_3 (SRO), $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) et BiFeO_3 (BFO).

En particulier, la dernière section du chapitre précédent présentait en détail, les propriétés et les limitations des films de BiFeO_3 pour l'intégration de ce composé en tant que système multiferroïque ou magnétoélectrique. Pour mémoire, la synthèse de couches minces de BiFeO_3 monophasées n'est réalisable que pour une plage très restreinte de conditions de synthèse ou d'épaisseurs de la couche, rendant délicate sa compatibilité avec la plupart des procédés de synthèse d'hétérostructures de couches minces d'oxydes fonctionnels. En outre, la résistivité des couches de BFO demeure faible, malgré des caractéristiques de commutations de la polarisation exceptionnelles (forte polarisation rémanente), ce qui compromet la stabilité des caractéristiques de commutation de la polarisation lors de sollicitations à répétition (très faible résistance à la fatigue ferroélectrique). De plus, l'aimantation à saturation intrinsèque des couches minces de BiFeO_3 , bien que non-nulle à température ambiante, reste trop faible pour pouvoir prétendre à leur utilisation comme matériau magnétique au sein de dispositifs magnétiques, multiferroïques ou magnétoélectriques.

C'est pourquoi, notre intérêt s'est porté sur le développement d'un système basé sur les propriétés multiferroïques à température ambiante prometteuses du BFO, mais s'affranchissant de ses limitations. Nous présentons, dans ce chapitre les études réalisées à partir d'hétérostructures multicouches de BFO et de BLT, la couche de BLT jouant le rôle d'isolant pour l'amélioration des propriétés électriques du BFO. Compte tenu du fort désaccord de maille entre BFO et BLT, la relaxation du BFO lorsque l'épaisseur de la couche augmente cause le développement de la phase magnétique Fe_2O_3 en son sein. Plus particulièrement nous verrons que pour une orientation (111) du substrat, la phase de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stabilisée sous contrainte nous permet d'améliorer les propriétés magnétiques du système.

4.1 Formation de composites multiferroïques nanostructurées

Nous avons vu précédemment au paragraphe 3.3.1 que lors de la croissance de couches minces de BFO épitaxiales déposées selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C), une phase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se développait systématiquement lors de la relaxation de la phase de BFO. D'autre part, pour une épaisseur réduite de la couche mince de BFO, la phase de BFO était fortement contrainte à cause des relations d'hétéroépitaxie imposées par son support de croissance, c. à d. STO ou SRO, et se stabilisait sans la formation de cette phase secondaire. Nous proposons dans ce paragraphe, l'étude de l'influence de l'insertion d'une couche mince de BLT - qui possède un désaccord de maille bien supérieur au désaccord de maille entre BFO et STO ou SRO - sur la relaxation de la phase de BFO ainsi que sur le développement de phases secondaires en son sein. Nous introduirons également la notion de nanocomposite, constitué de la matrice de BFO et des inclusions de phase secondaire de taille nanométrique au sein de la couche de BFO. Ce paragraphe permettra également de présenter et discuter le contrôle de la sélection de la phase d'oxyde de Fer développée au sein de la couche de BFO dans le cas des multicouches de BFO - BLT, c. à d. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4.1.1 Croissance de multicouches BiFeO_3 - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur SrTiO_3 (001)

A) Influence des conditions de synthèse sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques

Dans un premier temps, nous avons identifié les différentes phases présentes au sein des couches de BFO ainsi que les orientations cristallographiques de ces phases ainsi que des couches intermédiaires de BLT, pour des multicouches (100nm) BiFeO_3 / (120nm) $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) déposées sur substrat SrTiO_3 (001) recouvert de SrRuO_3 (SRO) à une température de synthèse de

la couche de BFO proche de 700°C et selon les procédés A et B (respectivement: cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent; et cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C. Les spectrogrammes XRD θ -2 θ utilisés pour cette identification sont présentés à la Figure 4.1. L'épaisseur de la couche de BiFeO₃ (BFO) ainsi que la température de synthèse, correspondent à des valeurs pour lesquelles les couches minces individuelles de BFO déposées sur SRO/STO (001) ne présentent pas de phase secondaire détectable sur les spectrogrammes XRD θ -2 θ (cf. Figure 3.15), ce qui nous permet ainsi d'évaluer l'influence directe d'une couche support de BLT (001) sur la croissance d'une couche mince de BFO et sur le développement des phases en présence au sein de cette couche (cf. discussions des Figure 3.14 et Figure 3.15 du paragraphe 3.3.1).

Les relations d'épitaxies des couches minces individuelles de BFO et de BLT déposées sur STO (001) recouvert de SRO sont:

BLT[1 $\bar{1}$ 0] || SrTiO₃[100] et BFO[100] || SrTiO₃[100] [cf. relations (3.2) resp. (3.7) aux paragraphes 3.2.1 et 3.3.1],

et suggèrent que la relation d'épitaxie du BFO avec le BLT dans le cas des multicouches BFO/BLT déposées sur STO (001) recouvert de SRO sera:

$$\text{BiFeO}_3(001) \parallel \text{BLT}(001) \parallel \text{SrTiO}_3(001) \quad (4.1a)$$

$$\text{BiFeO}_3[100] \parallel \text{BLT}[1 \bar{1} 0] \quad (4.1b),$$

Les désaccords de mailles associés à cette relation sont d'environ +3.2% et +2.9% respectivement dans les directions BLT[100] || BiFeO₃[110] et BLT[010] || BiFeO₃[$\bar{1}$ 10].

L'orientation préférentielle (001) obtenue pour les deux phases BFO et BLT (identifiée par les réflexions 00 l de la Figure 4.1) et identique à celle imposée par le substrat seul, indique que la relation (4.1) régit bel et bien la croissance des couches minces de telles hétérostructures. D'autre part la plus forte incohérence à l'interface BFO/BLT par rapport à celle d'une interface de type BFO/STO (désaccords de maille > +2.9% par rapport à un désaccord de maille de +1.4%) crée une contrainte de compression plus forte et donnera lieu à une épaisseur critique plus faible, épaisseur à laquelle la couche cesse d'être cohérente et se relaxe par formation de dislocations coins. La relaxation des contraintes au sein d'une couche mince hétéroépitaxiée (contraintes imposées par les relations d'hétéroépitaxie entre couches) s'effectue progressivement lorsque l'épaisseur de la couche mince déposée augmente. Toutefois, lorsque la cohérence entre la phase d'une couche mince en croissance et la phase de la couche support est faible (comme entre le BFO et le BLT), l'épaisseur pour laquelle la superposition des mailles (imposée par l'hétéroépitaxie) est conservée est réduite. Autrement dit, l'épaisseur pour laquelle les contraintes imposées par la couche précédente sont intégralement conservées est plus faible, et la majorité de

l'épaisseur de la couche déposée se trouve dans un état de contrainte relaxé. Donc ce désaccord de maille plus important entre BFO et BLT favorise une couches de BFO majoritairement relaxée [réflexion 002 du BFO sur la Figure 4.1(b) située à la même position angulaire 2θ de $45.75^\circ \pm 0.05^\circ$ pour les deux types de procédé et proche de la position de la réflexion 002 du BFO massif (45.76°)]. Cette relaxation s'accompagne du développement d'une faible quantité de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [Figure 4.1(a) et (b), principalement $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 001] légèrement plus importante dans le cas des multicouches déposées selon le procédé B. Bien que pour le procédé B nous utilisons une cible possédant un excès de Bi, l'utilisation d'une pression de synthèse modérée et l'absence de recuit favorisent l'évaporation du Bi et défavorisent son oxydation et sa recondensation. C'est pourquoi la quantité de BiFeO_3 décomposé ainsi que la quantité de phase secondaire formée (qui est déficiente en Bi), sont plus importants pour le procédé B que pour le procédé A.

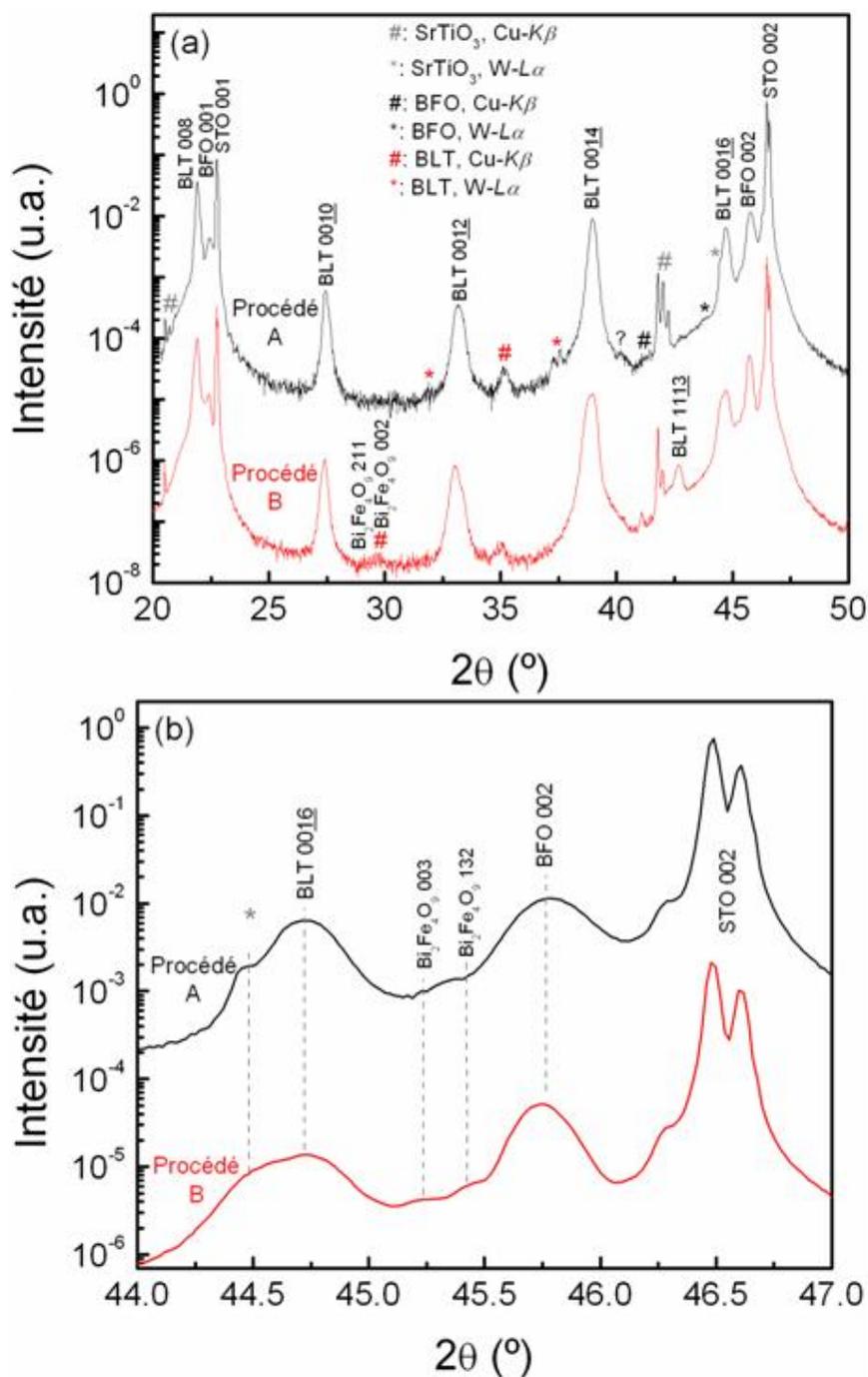


Figure 4.1: Spectrogrammes XRD θ -2 θ de multicouches de (100nm)BFO/(120nm)BLT, déposées sur substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃ à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent; et cible Bi_{1,1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable. (b) est un zoom des spectrogrammes autour de la réflexion SrTiO₃ 002, permettant de mieux visualiser la distribution des phases en présence de cette région.

Toutefois, cette quantité de phase secondaire formée reste faible par rapport à celle développée au sein de couche mince individuelle de BFO pour lesquelles la relaxation s'établit à une épaisseur critique plus importante de la couche de BFO (cf. Figure 3.15). Cette différence de quantité de phase secondaire développée lors de la relaxation de la phase de BFO peut être attribuée aux facteurs suivants:

- (i) La faible épaisseur de la couche de BFO du système multicouche réduit la quantité de défauts structuraux se développant lors de la relaxation et donc la quantité de sites favorable au développement de phase secondaire;
- (ii) la durée pendant laquelle la couche mince de BFO est soumise à une haute température est plus faible dans le cas d'une couche de 100 nm que dans celui d'une couche de 200 nm ainsi que, par voie de conséquence, la quantité de Bi susceptible de s'évaporer (d'où une quantité moindre de BFO décomposé).

La FWHM de la réflexion BFO 002 (indicateur de qualité cristalline de la couche de BFO) de 0.21° pour la couche de BFO de la multicouche comparée à 0.46° pour la couche individuelle de 200nm de BFO (déposée sur SRO/STO (001) vers 700°C selon le procédé B - Figure 3.15), ainsi que les stoechiométries des phases secondaires ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pour la couche sur BLT et Fe_2O_3 pour la couche seule) sont consistants avec les hypothèses (i) et (ii).

Mentionnons également que la position de la réflexion BLT 0016 à $44.7^\circ \pm 0.05^\circ$ pour les deux types de procédé indique que la couche mince de BLT a un paramètre de maille hors-plan beaucoup plus petit que le BLT massif, et est sous contraintes de traction importantes dans le plan de la surface du substrat (position angulaire 2θ référence de la réflexion 0016 à 44.13° pour le BLT massif). Cette configuration d'état de contraintes de traction du BLT dans le plan de la surface, imposée par la relation d'hétéroépitaxie avec le substrat et par les contraintes à l'interface BFO/BLT, est consistante avec les désaccords de maille -1.3% et -2.0% du BLT par rapport au STO (dans les directions de $\text{BLT}[100] \parallel \text{SrTiO}_3[110]$ et $\text{BLT}[010] \parallel \text{SrTiO}_3[\bar{1}10]$, cf. paragraphe 3.2.1 ainsi qu'avec les désaccords de maille associés à (4.1).

B) Influence de la séquence de dépôt des multicouches sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques

Selon l'ordre de croissance des couches de BFO et de BLT des systèmes multicouches BFO - BLT, la configuration des contraintes de désaccords de mailles exercées sur la couche de BFO ainsi que les conditions thermodynamiques de synthèse de la couche de BFO diffèrent. Comme nous l'avons vu précédemment, l'état de contrainte de la phase de BFO ainsi que les conditions thermodynamiques de synthèse, constituent des facteurs déterminant sur la nature et la quantité de phases secondaires développées au sein de la couche de BFO. Nous avons ainsi réalisé des multicouches BFO - BLT pour deux séquences distinctes de la croissance des couches de BFO et de BLT afin d'en étudier l'influence sur le développement de phase secondaire au sein de la couche de BFO.

L'étude des états de contraintes et des orientations cristallographiques des différentes phases présentes pour ces deux configurations de multicouches - BFO sur BLT et BLT sur BFO - fut réalisée à partir de spectrogrammes XRD θ - 2θ présentés sur la Figure 4.2. Il s'agit des spectres θ - 2θ de diffraction de rayons X des systèmes multicouches (100nm) BFO / (120nm) BLT et (120nm) BLT / (100nm) BFO déposés sur substrat SRO / STO (001). La température en début de dépôt de la couche de BFO fut fixée à 700°C et le procédé de synthèse utilisé fut le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C).

L'orientation préférentielle (001) obtenue pour les deux phases BFO et BLT (identifiée par les réflexions 00 l de la Figure 4.1) est identique à celle imposée par le substrat (001), ce qui indique que la relation (4.1) régit la croissance des couches minces de telles hétérostructures, pour les deux configurations.

Les importants désaccords de maille entre le BFO et le BLT favorisent la relaxation presque complète de la phase de la couche supérieure de l'hétérostructure, c. à d. BFO pour BFO/BLT et BLT pour BLT/BFO [cf. Figure 4.2(b), positions des réflexions BFO 002 à 45.78° par rapport à 45.76° pour le BFO massif et BLT 00 $\bar{1}6$ à 44.18° par rapport à 44.13° pour le BLT massif, respectivement pour le BFO dans BFO/BLT et le BLT dans BLT/BFO].

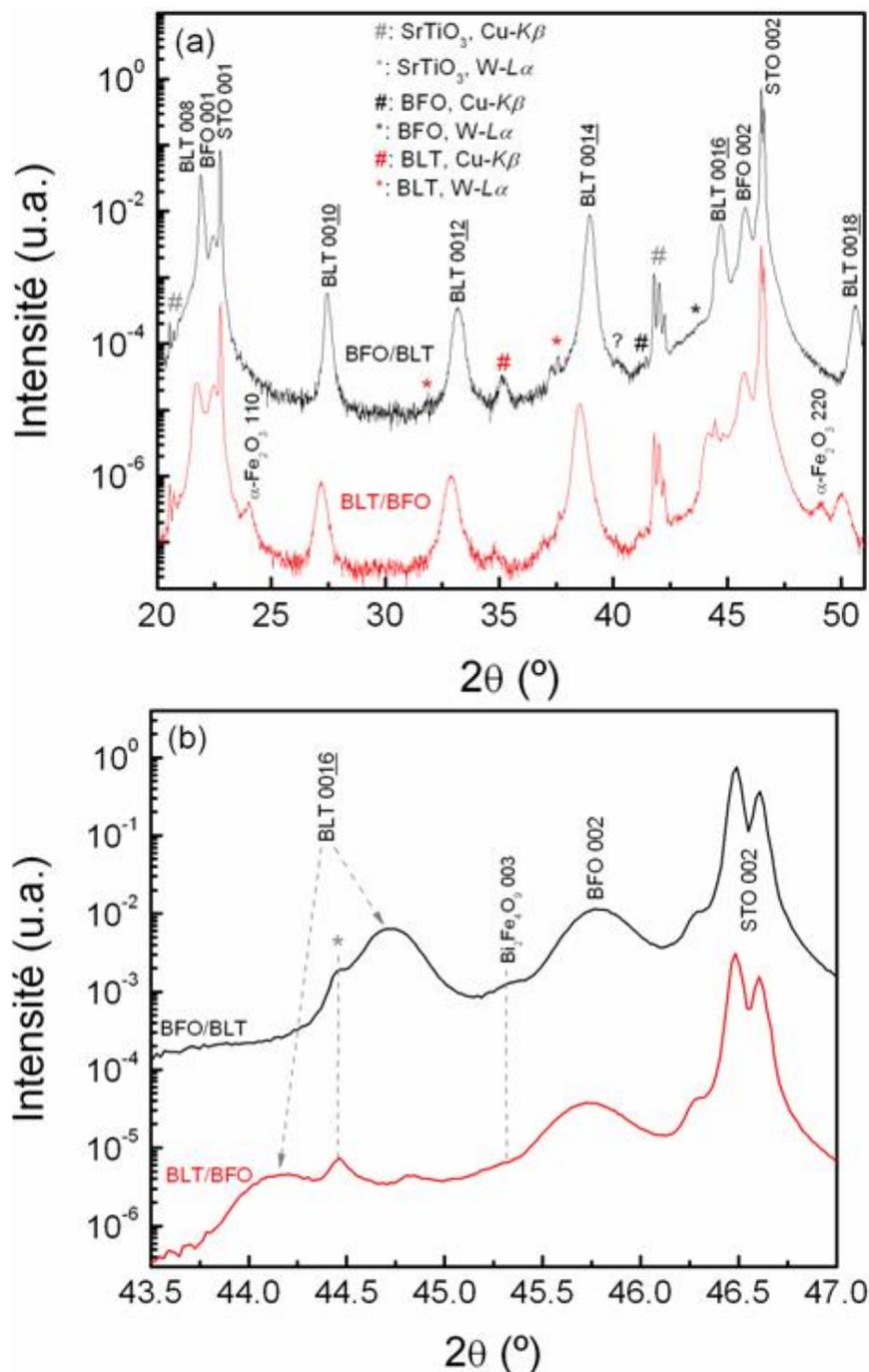


Figure 4.2: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de multicouches (100nm)BFO/(120nm)BLT et (120nm)BLT/(100nm)BFO, déposées sur substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃ à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable. (b) est un zoom des spectrogrammes (a) autour de la réflexion SrTiO₃ 002, permettant de mieux visualiser la distribution des phases en présence de cette région.

Puisque les deux couches de BLT et BFO sont déposées à une température élevée, la durée pour laquelle la couche mince de BFO est soumise à haute température est plus longue pour BLT/BFO que pour BFO/BLT. La quantité de phase secondaire développée au sein de la couche de BFO dans le premier cas est donc plus importante et la stœchiométrie de la phase secondaire principale détectée plus pauvre en Bi (Fe_2O_3 par rapport à $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). L'état relaxé de la phase de BFO de la multicouche BLT/BFO [cf. position de la réflexion BFO 002 sur la Figure 4.2(b)] est également consistant avec la détection de Fe_2O_3 développé au sein de la couche de BFO.

Contrairement au BFO pour lequel de faibles déviations de conditions de synthèse optimale favorisent le développement de phase secondaire, le BLT est un composé relativement stable pour une large gamme de température;^{35,113} rapportent une meilleure cristallisation et une amélioration de la qualité cristalline du BLT pour des température de synthèse allant de 500°C à 800°C, ainsi que l'observation d'une possible phase secondaire au-delà de 800°C). C'est pourquoi la relaxation du BLT dans BLT/BFO ne semble pas s'accompagner de la formation d'une phase secondaire au sein de la couche de BLT. C'est également la raison pour laquelle l'état de contrainte de la couche inférieure de la multicouche (c. à d. BLT pour BFO/BLT et BFO pour BLT/BFO) diffère d'une configuration à l'autre. En effet, nous avons constaté précédemment que la couche de BLT pour les multicouches BFO/BLT était sous contraintes de traction du même type que les contraintes imposées par les désaccords de maille issue de la relation d'épitaxie entre le BFO et le BLT, tandis que la couche de BFO des multicouches BLT/BFO est proche de la relaxation.

Nous avons pu observer à partir des spectrogrammes présentés sur les Figure 3.15, Figure 4.1, Figure 4.2, que les états de contrainte des différentes couches minces composant une hétérostructure de couches minces épitaxiées diffèrent selon l'épaisseur des couches, l'ordre de croissance des couches et les amplitudes des désaccords de mailles aux interfaces entre les couches. Pour des matériaux à la stabilité précaire comme le BFO, le développement de phases secondaires est favorisé dans les régions où se trouvent des défauts cristallins (dislocations, joints de grains) créés lors de la relaxation des contraintes. Nous emploierons dorénavant le terme de composite ou *nanocomposite* pour désigner les *couches* de *BFO* au sein desquelles une quantité de *phase(s) secondaire(s)* s'est(se sont) développée(s) et est(sont) *détectée(s)*. Le composite est donc la couche mince constituée du système formé par la phase de BiFeO_3 et la(les) phase(s) secondaire(s) développée(s) au sein de la couche de BiFeO_3 . Le terme nanocomposite est utilisé

dans cette étude compte tenu de la taille nanométrique (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) des agglomérats monophasés (grains) formant la dite couche mince composite.

C) Influence du jeu de contraintes à l'interface BFO/BLT sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques

Comme la quantité de phases secondaires au sein d'un nanocomposite à base de BiFeO_3 dépend de la relaxation des contraintes de la phase de BiFeO_3 , pour une épaisseur fixe de la couche mince de BFO déposée, une variation de désaccord de maille entre le BFO et la couche épitaxiale servant de support de croissance engendrera une variation de quantité de phases secondaires au sein du composite. Nous avons ainsi réalisé des multicouches BFO/BLT pour une épaisseur fixe de la couche mince de BFO et différentes épaisseurs de la couche de BLT, afin d'étudier la variation de quantité de phase secondaire au sein de la couche nanocomposite en fonction de l'état de contrainte de la couche de BLT.

La Figure 4.3 présente à ce propos, les spectrogrammes XRD θ - 2θ de multicouches BFO/BLT pour une épaisseur de 100 nm de la couche de BFO et différentes épaisseurs de la couche de BLT: 0 nm (sans couche de BLT), 30 nm, 60 nm et 120 nm. Ces multicouches furent synthétisées à une température de synthèse de la couche de BFO proche de 700°C selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) sur des substrats de STO(001) recouverts d'une couche épitaxiale de 40 nm de SRO.

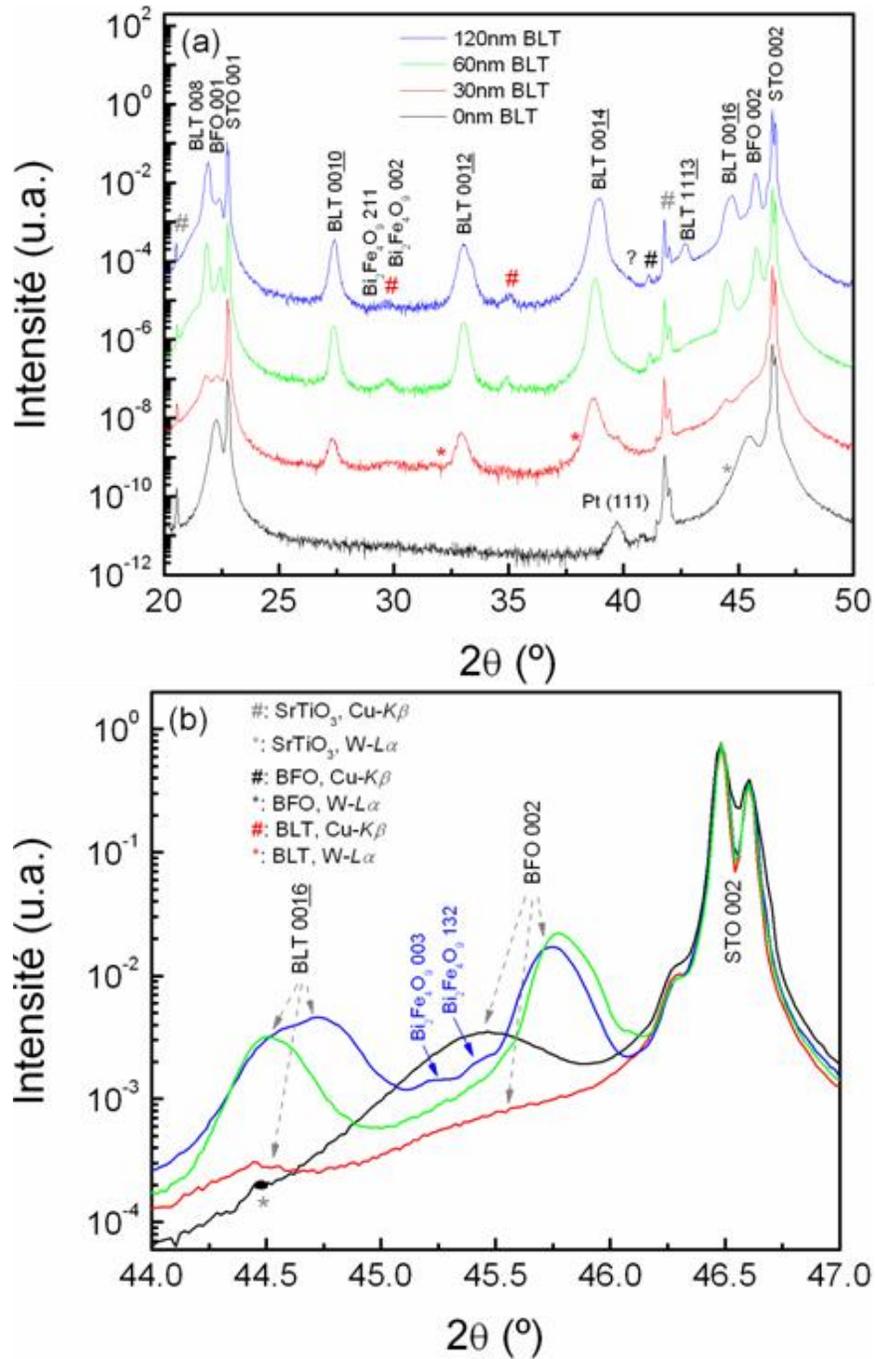


Figure 4.3: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de multicouches (100nm)BFO/BLT pour différentes épaisseurs de la couche de BLT: 0, 30, 60 et 120nm, déposées sur substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃ à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). "?" désigne les pics n'appartenant à aucune phase identifiable. (b) est un zoom des spectrogrammes (a) autour de la réflexion SrTiO₃ 002, permettant de mieux visualiser la distribution des phases en présence de cette région.

Le tableau 4.1 récapitule, à partir des spectrogrammes présentés à la Figure 4.3, les valeurs des positions 2θ des réflexions BFO 002 et BLT 0016, spécifie la qualité cristalline de la couche de BLT (taille des cristallites du BLT estimées à partir des réflexions 0016 du BLT) et indique la présence de phase secondaire ou non au sein de la couche de BFO.

Tableau 4.1 : Relation entre *état de contrainte / qualité cristalline des phases de BFO et de BLT* et nature de la phase secondaire développée au sein de couches minces de BFO pour des multicouches BFO/BLT déposées sur STO 001 recouvert de SRO.

Configuration	$2\theta_{\text{BLT } 0016}$ (°) (44.13° pour BLT massif)	Taille des cristallites du BLT (nm)	$2\theta_{\text{BFO } 002}$ (°) (45.76° pour BFO massif)	Phase secondaire au sein de BFO
(0nm)BLT	-	-	45.47	Aucune
(30nm)BLT	44.45	120	45.53	Aucune
(60nm)BLT	44.50	230	45.76	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (très faible quantité)
(120nm)BLT	44.70	190	45.74	Bi ₂ Fe ₄ O ₉

La multicouche BFO/BLT pour laquelle l'épaisseur de BLT est nulle est la couche mince individuelle de BFO de la Figure 3.15 précédemment discutée au paragraphe 3.3.1. Nous rappelons que pour cette couche aucune phase secondaire de BiFeO₃ n'a été détectée compte tenu de l'état fortement contraint de la couche de BiFeO₃.

Pour 30nm d'épaisseur de BLT, les faibles intensités et fortes FWHM des réflexions 00/ du BLT et du BFO indiquent que la couche de BLT est peu cristallisée. 30nm étant une épaisseur relativement faible, la coalescence des grains de la phase BLT cristallisée est réduite si l'on considère que le mode croissance du BLT est tridimensionnel ou mixte compte tenu de l'amplitude relativement élevé du désaccord de maille avec le STO.^{113,171,172} La continuité du réseau cristallin de la phase de BLT est donc réduite, ce qui réduit par la même occasion la densité de phase de BFO cristallisée.

Compte tenu de la faible dimension des grains de BiFeO₃ cristallisés, la contrainte imposée par le support de croissance du BFO est facilement conservée au sein de ces grains (cf. position des réflexions BFO 00/), et peu de défauts cristallins (tels que des joints de grains ou des dislocations) sont susceptibles de se former, et donc de générer des sites favorables au développement de phases secondaires (d'où l'absence de phase secondaire).

Pour une épaisseur de 60nm de BLT, la couche mince de BLT est sensiblement contrainte, la phase de BFO est relaxée (cf. tableau 4.1), et on devine la présence d'une faible quantité de Bi₂Fe₄O₉ sur la Figure 4.3(b) [forme du spectre à gauche de la réflexion BFO 002,

présentant de larges pics d'intensité modérée attribuées aux réflexions $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 003 et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 132].

Le spectrogramme de la multicouche (100nm)BFO/(120nm)BLT présenté sur la Figure 4.3(b), indique une forte conservation de contrainte dans la couche mince de BLT et également un état relaxé de la phase de BFO (cf. tableau 4.1). Les réflexions $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 003 et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 132 sont clairement visibles sur la Figure 4.3(b), ainsi que la réflexion de faible intensité attribuée à $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 211, et témoignent d'une quantité détectable de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ au sein de la couche de BFO.

Les différences d'états de contraintes des phases de BLT et de BFO entre les multicouches BFO/BLT pour lesquelles l'épaisseur de la couche de BLT est soit de 60nm soit de 120nm peuvent être interprétées comme suit : l'état de contrainte d'une couche mince hétéroépitaxiée située entre un substrat et une couche mince supérieure, provient principalement de la contribution des contraintes imposées par le substrat. Toutefois pour une épaisseur plus importante, à partir de laquelle la relaxation des contraintes imposée par le substrat commence, la couche peut également subir au niveau de l'interface supérieur, l'influence des contraintes imposées par la couche épitaxiée supérieure lors du refroidissement du système multicouches hétéroépitaxié, si la couche supérieure est suffisamment épaisse. Dans notre cas, on sait que le désaccord de maille à l'interface BFO/BLT est plus fort qu'à l'interface BLT/STO, donc lorsque la couche subit les contributions des deux interfaces, l'état de contrainte global au sein de la couche de BLT est plus important que dans le cas où seul le substrat impose sa contribution. C'est pourquoi, pour une épaisseur de 120 nm le BLT est plus contraint que pour une épaisseur de 60 nm (la majorité de la contrainte venant de la couche supérieure de BLT). On remarque également que la qualité cristalline de la couche de 120 nm de BLT est considérablement dégradée (cf. élargissement FWHM réflexion BLT 0016) par une telle sollicitation de double jeu de contraintes d'interfaces non uniformes.

Bien qu'au prime abord la phase de BFO semble plus contrainte pour 120nm de BLT que pour 60nm de BLT, nous estimons qu'au-delà d'une certaine épaisseur de BLT ≤ 60 nm, le BFO est relaxé. Ainsi, l'état de contrainte du BFO est identique pour 60 et 120nm de BLT, c. à d. relaxé, et l'écart observé provient de l'incertitude de la mesure.

4.1.2 Croissance de multicouches BiFeO_3 - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur SrTiO_3 (111)

Le paragraphe précédent nous a permis d'étudier l'influence de l'introduction d'une couche mince de BLT sur les états de contraintes d'une couche mince de BiFeO_3 . Le désaccord de maille entre BLT et BFO étant plus important que celui entre BFO et STO, la relaxation du paramètre de maille du BFO est accélérée lorsqu'une couche mince de BLT est introduite entre le substrat et la couche de BFO, créant ainsi une plus grande quantité de défauts cristallins constituant des sites favorables au développement de phase secondaire. Nous avons également observé que la séquence de déposition des couches de BFO et de BLT dans le procédé de synthèse de multicouches à base de BFO et de BLT, donnait lieu à une variation de la nature et de la quantité de phase secondaire formée au sein de la couche de BFO sans différence significative de l'état de contrainte du BFO. Cette variation fut attribuée à la différente durée pour laquelle la couche de BFO était maintenue à haute température, modifiant la quantité de Bi évaporé et ainsi la nature de la phase secondaire développée.

La présente section traite de l'étude de multicouches de BFO et de BLT sur des substrats des STO ayant une orientation cristalline différente, soit une surface orientée (111). Ces substrats de STO(111) sont comme auparavant recouverts d'une couche mince épitaxiée de SRO. Nous verrons ici l'influence de l'état de surface de la couche mince de BLT, puisqu'il diffère selon l'orientation du substrat (cf. paragraphe 3.2.1), et de la séquence de synthèse des couches pour cette orientation (111) du substrat, sur la nature et la quantité de phase secondaire formée au sein de couches de BFO.

A) Influence de la séquence de dépôt des multicouches sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques

Des hétérostructures multicouches BFO/BLT et BLT/BFO ont été synthétisées selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C) et à ~ 700°C sur substrats STO(111) recouverts de SRO(111) épitaxié afin d'étudier l'influence de l'ordre de croissance des couches lors du procédé de synthèse sur les états de contraintes résultants, ainsi que sur les orientations cristallographiques et la nature des phases en présences. La Figure 4.4 en présente les spectrogrammes XRD θ - 2θ .

Les relations d'épitaxies des couches minces individuelles de BFO et de BLT déposées sur STO(111) recouvert de SRO(111) sont:

BLT(104) || SRO(111) || STO(111) et BLT [010] || SrTiO₃ [$\bar{1}$ 10], BLT [010] || SrTiO₃ [0 $\bar{1}$ 1], ou BLT [010] || SrTiO₃ [10 $\bar{1}$] (trois domaines azimutaux) ainsi que BFO(111) || SRO(111) || STO(111) et BFO [110] // STO [110] [cf. relations (3.3) et (3.8) resp. aux paragraphes 3.21 et 3.3.1]. Elles suggèrent que la relation d'épitaxie du BFO avec le BLT dans le cas des multicouches BFO - BLT déposées sur STO(111) recouvert de SRO(111) sera:

$$\begin{aligned} & \text{BLT}(104) \parallel \text{BFO}(111) \parallel \text{SRO}(111) \parallel \text{STO}(111) \quad \text{ou} \\ & \text{BFO}(111) \parallel \text{BLT}(104) \parallel \text{SRO}(111) \parallel \text{STO}(111) \end{aligned} \quad (4.2a)$$

$$\begin{aligned} & \text{et BLT [010] } \parallel \text{BiFeO}_3 [\bar{1} 10], \text{ BLT [010] } \parallel \text{BiFeO}_3 [0 \bar{1} 1], \\ & \text{ou BLT [010] } \parallel \text{BiFeO}_3 [10 \bar{1}] \text{ (trois domaines azimutaux)} \end{aligned} \quad (4.2b),$$

et les désaccords de mailles associés à cette relation sont d'environ +3.1% et -2.2% respectivement dans les directions BLT [$\bar{4}$ 01] || BiFeO₃ [$\bar{1}$ 12] et BLT [010] || BiFeO₃ [$\bar{1}$ 10].

Les orientations préférentielle (104) et (111) obtenues respectivement pour les couches des deux phases BLT et BFO (Figure 4.4) correspondent à celles qui sont imposées par le substrat dans le cas des couches individuelles, et indiquent que la relation (4.2) régit bien la croissance des couches minces de telles hétérostructures hétéroépitaxiées.

Nous rappelons que le mode de croissance des couches minces individuelles de BFO et de BLT, et plus particulièrement de BLT, est plus complexe pour une orientation (111) du

substrat STO recouvert de SRO epitaxial que pour une orientation (001) (cf. paragraphe 3.2.1). Cette différence est illustrée par de plus fortes valeurs de rugosité R_{RMS} (Root Mean Square en anglais) et rugosité maximale R_{max} (estimées par microscopie AFM) particulièrement pour des couches de BLT ayant une orientation (104) que pour une orientation (001) (cf. tableau 4.2).

Tableau 4.2 : Rugosités RMS et maximales de couches minces individuelles de 200nm de BFO et de BLT déposées sur substrat SrTiO₃ recouvert de SRO pour les orientations (001) et (111) du substrat.

	Substrat SrTiO ₃ (001) recouvert d'une couche épitaxiée de SrRuO ₃		Substrat SrTiO ₃ (111) recouvert d'une couche épitaxiée de SrRuO ₃	
	R_{RMS} (nm)	R_{max} (nm)	R_{RMS} (nm)	R_{max} (nm)
(200nm) BFO	17 ± 5	130 ± 27	21 ± 3	130 ± 17
(200nm) BLT	2 ± 0.5	20 ± 7	13 ± 1	105 ± 25

C'est pourquoi la croissance des couches minces composant ces hétérostructures multicouches est plus complexe [cf. trois domaines azimutaux pour BLT et une variante de domaine supplémentaire du BFO: BFO ($1\bar{1}1$), pour la couche de BFO de la multicouche BFO/BLT Figure 4.4(b)] et la qualité cristalline de ces couches minces inférieure pour une orientation (111) du substrat que pour une orientation (001) de celui-ci. La quantité de défauts structuraux ainsi que la quantité de phase secondaire développée au sein des couches de BFO des multicouches sera donc plus importante pour une orientation (111) du substrat que pour une orientation (001). Ainsi, nous obtenons une quantité significative de γ -Fe₂O₃ contre une très faible quantité de Bi₂Fe₄O₉, respectivement pour les multicouches BFO/BLT d'orientations (111) et (001) du substrat; ainsi qu'un développement de γ -Fe₂O₃ au lieu de α -Fe₂O₃ pour les multicouches BLT/BFO d'orientations (111), et respectivement (001), du substrat.

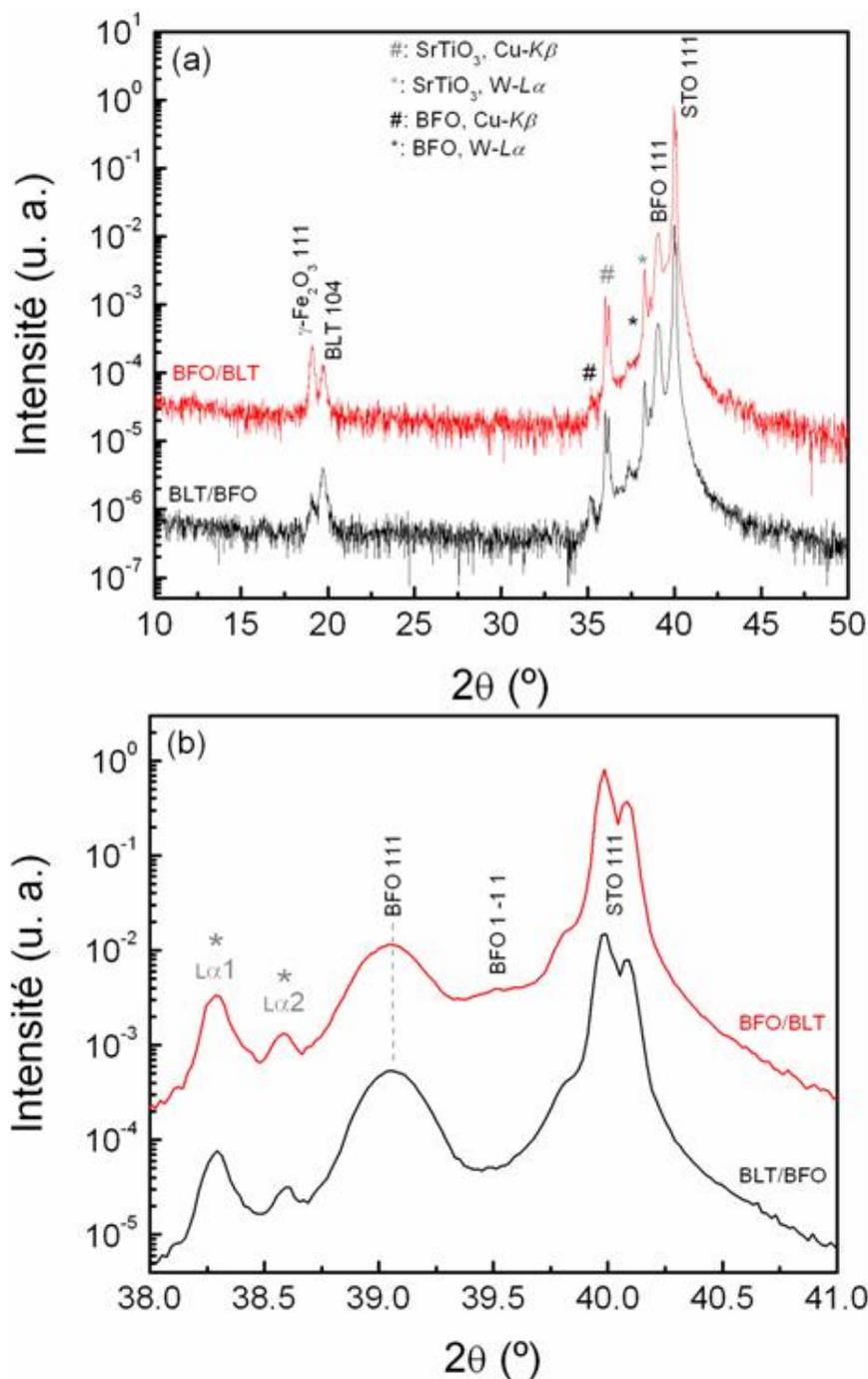


Figure 4.4: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de multicouches (200nm)BFO/(220nm)BLT et (220nm)BLT/(200nm)BFO déposées sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). "S" désigne SrTiO₃. (b) est un zoom des spectrogrammes (a) autour de la réflexion SrTiO₃ 111, permettant de mieux visualiser la distribution des variantes de domaines de cette région.

Nous rappelons également (cf. paragraphe 3.3.1) que γ -Fe₂O₃ ou maghémite, est une phase d'oxyde de Fer susceptible de se stabiliser sous contraintes¹⁵⁰ pour les mêmes conditions thermodynamiques de synthèse que celles favorables à la formation de α -Fe₂O₃¹⁵¹ et pour une taille de germe supérieure à 15 nm. Pour une taille de germe inférieure, α -Fe₂O₃ reste stable.¹⁵² La quantité de défauts structuraux au sein d'une couche mince détermine généralement si la taille minimale d'un germe de phase secondaire peut être obtenue et si la concentration de ceux-ci augmente. Ainsi, si la quantité de défauts structuraux au sein d'une couche de BFO est suffisante, et que les inclusions épitaxiées de Fe₂O₃ de taille nanométriques sont sous contraintes de compression, la maghémite pourra alors se développer.

Le tableau 4.3 illustre bien les conditions de développement de α -Fe₂O₃ et de γ -Fe₂O₃ au sein de couches minces de BFO. Les positions angulaires 2θ des pics dans les spectrogrammes XRD fournissent des renseignements sur l'état de contrainte des phases et leurs FWHM renseignent sur leur qualité cristalline. Lorsque la phase de BFO est contrainte (cf. BFO déposé selon le procédé A) aucune phase secondaire ne se développe, lorsqu'elle relaxe et que la qualité cristalline de la couche reste convenable [cf. BFO déposé selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C)], α -Fe₂O₃ se forme; puis lorsque BFO est relaxée et que la qualité cristalline se dégrade, γ -Fe₂O₃ se développe lorsque la phase Fe₂O₃ elle-même est sous contrainte (cf. BFO appartenant aux multicouches BFO – BLT).

Nous noterons que la maghémite semble être soumise à des contraintes de compression selon la direction de croissance, c. à d. qu'elle est soumise à des contraintes de traction dans le plan, contrairement à l'état de contrainte de compression dans le plan que prévoit la valeur du désaccord de maille f entre la maghémite et la couche support de croissance de la couche de BFO (c. à d. pour le cas du STO: $a_{\text{maghémite}} / 2 \sim 4.18 \text{ \AA}$; $a_{\text{STO}} = 3.91 \text{ \AA} \rightarrow f = + 6.8\%$). Cependant cette compression selon la direction de croissance est consistante avec l'état sous contrainte de compression qui serait imposé par le BFO pour une relation d'épitaxie verticale entre le BFO et la maghémite (selon la valeur du désaccord de maille entre le BFO et la maghémite de + 5.4%). Ces observations suggèrent que le BFO, et non la couche support de croissance de la couche de BFO, dicte l'état de contrainte de la maghémite et indique que le BFO et la maghémite entretiennent une relation d'épitaxie. Nos résultats sont remarquablement en accord avec les états de contraintes relatifs des phases spinelle (CoFe₂O₄) et BiFeO₃ de couches nanocomposites BiFeO₃-CoFe₂O₄ hétéroépitaxiées sur SrTiO₃ (111) pour lesquelles la phase de BFO est proche de la relaxation et la phase spinelle sous contrainte de compression selon la direction de croissance, pour laquelle le BFO et non le substrat STO dicte l'état de contrainte de la phase spinelle.¹⁷³

Tableau 4.3 : Relation entre *état de contrainte / qualité cristalline de la phase de BFO* et nature de la phase secondaire développée au sein de couches minces de BFO.

Configuration	$2\theta_{\text{BFO } 111}$ (°) (38.95° pour BFO massif)	FWHM _{BFO 111} (°)	FWHM _{STO 111} (°)	FWHM _{BFO 111} / FWHM _{STO 111}	Phase secondaire
(200nm)BFO procédé A	38.89	0.212	0.125	1.70	Aucune $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 200 @ 43.5° (43.52° pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ massif)
(200nm)BFO procédé B	39.04	0.189	0.113	1.67	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 111 @ 19° (18.38° pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ massif)
(200nm)BFO procédé A \in BLT/BFO	39.06	0.225	0.101	2.23	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 111 @ 19°
(200nm)BFO procédé A \in BFO/BLT	39.06	0.293	0.121	2.42	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 111 @ 19°

Le tableau 4.3 souligne également le fait que la couche de BFO des multicouches BFO/BLT possède une qualité cristalline moins bonne que celle des multicouches BLT/BFO ce qui donne lieu à une plus importante quantité de maghémite développée au sein des couches minces de BFO des multicouches BFO/BLT (cf. intensité réflexion $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 111 Figure 4.4(a), ainsi que Figure 4.7 et Figure 4.9 présentées ultérieurement). Cette importante dégradation de la qualité cristalline des couches minces de BFO des multicouches BFO/BLT traduite par la présence de la variante supplémentaire $[1\bar{1}1]$ du BFO, est issue de la complexité de la croissance de la couche de BFO à partir d'une couche de BLT rugueuse et avec de multiples orientations de domaines azimutaux. En ce qui concerne la couche de BFO de la multicouche BLT/BFO, bien que sa croissance soit initiée à partir d'une surface de SRO avec laquelle la phase de BFO possède un désaccord de maille plus faible qu'avec le BLT, la région supérieure de la couche mince de BFO subit également l'influence des contraintes épitaxiales provenant de l'interface BLT/BFO. Les forts désaccords de maille à l'interface BLT/BFO introduisent une dégradation de la qualité cristalline de la région supérieure de la couche de BFO (cf. FWHM de la réflexion BFO 111 tableau 4.3 ainsi que l'analyse des résultats de microscopie électronique en transmission de la coupe transverse d'une multicouche BLT/BFO/SRO/STO (111) discutée ultérieurement dans ce chapitre) constituant ainsi également une région favorable au développement de phase secondaire de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

B) Influence de l'épaisseur d'une couche de BLT (104) sur les phases en présence au sein des multicouches, sur leurs structures cristallines et sur leurs orientations cristallographiques

Nous venons de voir que la maghémite se stabilise sous contraintes au sein des couches minces de BFO de multicouches BFO - BLT déposées sur substrats STO (111) recouverts de SRO épitaxié. La présence de phase secondaire est ici attribuée à la forte quantité de défauts cristallins qui sont créés lors de la croissance de la couche de BFO à partir d'une surface de BLT rugueuse pour les multicouches BFO/BLT, ou alors qui sont créés dans la région supérieure de la couche de BFO des multicouches BLT/BFO, c. à d. à proximité de l'interface BLT/BFO. La qualité cristalline semble ici être le facteur de sélection entre la phase α -Fe₂O₃ et γ -Fe₂O₃ et de la quantité de γ -Fe₂O₃ présente au sein des couches minces de BFO.

Nous avons réalisé des multicouches BFO/BLT pour lesquelles l'épaisseur de BFO a été fixée à 100 nm et les épaisseurs de la couche de BLT ont été variées de 30 nm à 120 nm (30, 60 et 120 nm). L'ordre de grandeur de l'épaisseur de BFO nous permettra de limiter la contribution de la relaxation du BFO à forte épaisseur dans la génération de défauts cristallins au sein de la couche de BFO (en effet la couche de BFO est essentiellement entièrement contrainte sans ou avec une très faible relaxation), et donc d'étudier principalement l'influence de la couche de BLT sur le développement de phase secondaire au sein des couches minces de BFO. La variation de l'épaisseur de BLT nous permettra d'étudier les contributions de désaccords de maille à l'interface BFO/BLT et d'état de surface de la couche de BLT, sur la croissance de la couche de BFO et le développement de phase secondaire.

La Figure 4.5(a)-(c) présente les spectrogrammes XRD θ - 2θ de ces multicouches, et la Figure 4.5(d) les tailles de cristallites de BFO et de Fe₂O₃ estimées en utilisant la formule de Scherrer à partir des réflexions BFO 111, α -Fe₂O₃ 200 et γ -Fe₂O₃ 111.

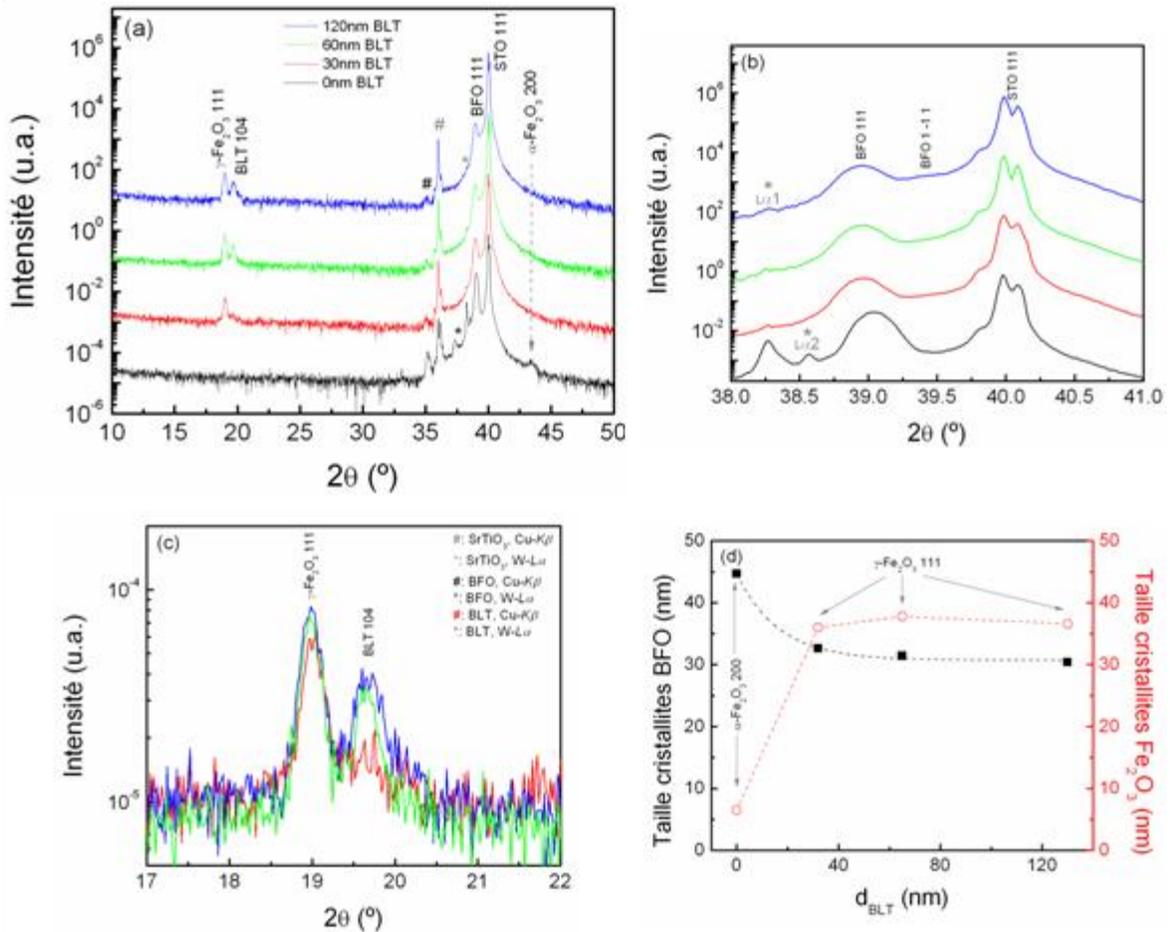


Figure 4.5: Spectrogrammes XRD θ - 2θ de multicouches (100nm)BFO/BLT pour différentes épaisseurs de la couche de BLT: 30, 60 et 120nm et de couche mince individuelle de 200nm de BFO (0nm BLT), déposées sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé B (c. à d. cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). (b) et (c) sont des zooms des spectrogrammes (a) respectivement autour de la réflexion SrTiO₃ 111 et γ -Fe₂O₃ 111, permettant de mieux visualiser la distribution des variantes de domaines du BFO et l'évolution des phases de BLT et de γ -Fe₂O₃ lorsque l'épaisseur de la couche de BLT augmente. (d) représente la taille des cristallites de BFO et de (α - ou γ -) Fe₂O₃ en fonction de l'épaisseur de la couche de BLT, estimée respectivement à partir des FWHM des réflexions BFO 111 et α -Fe₂O₃ 200 et γ -Fe₂O₃ 111.

Lorsque l'épaisseur d'une couche mince épitaxiée augmente (ici BLT) la structure cristalline du matériau de la couche tend à se relaxer, et si l'on considère que le mode croissance est tridimensionnel ou mixte (ce qui est fort probablement le cas, compte tenu de l'amplitude relativement élevé du désaccord de maille entre le BLT et le STO^{113,171,172}), la rugosité de la surface de la couche augmente.¹⁷⁴ Autrement dit, lorsque l'épaisseur de la couche de BLT augmente, l'interface BFO/BLT est de plus en plus rugueuse. Or, la croissance épitaxiale d'un film (ici BFO) à partir d'une surface rugueuse (ici la surface du BLT) est perturbée et s'accompagne d'une perte progressive d'épitaxie.^{175,176}

De plus, en ce qui concerne les couches minces épitaxiées de BLT sur STO (111) recouvert de SRO, la quantité de joints de grains est d'autant plus importante car le mode de croissance du BLT comprend 3 orientations azimutales des domaines. Cette plus grande quantité de joints de grains affecte beaucoup la croissance de la couche de BFO. En effet, la croissance épitaxiale de multicouche transfère la texture et le réseau de joints de grains de la couche inférieure à la couche supérieure.¹⁷⁷

C'est pourquoi, lorsque l'épaisseur de la couche de BLT augmente, la croissance de la couche de BFO se complexifie. Cette complication s'identifie par l'apparition et l'augmentation de la quantité de domaines d'orientation $(1\bar{1}1)$ au sein de la couche de BFO, indiquée par l'augmentation de l'intensité de la réflexion BFO $1\bar{1}1$ sur les spectrogrammes XRD [cf. Figure 4.5(b)] et par la dégradation progressive de la qualité cristalline du BFO indiquée par la réduction de la taille des cristallites de BFO [Figure 4.5(d)]. Une telle qualité cristalline amoindrie conduira à la formation d'une quantité non négligeable de défauts cristallins à l'origine du développement de phase(s) secondaire(s). En effet, la formation et le développement de phase(s) secondaire(s) telle(s) que $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au sein des couches épitaxiales de BFO s'apparente au processus de germination/croissance de précipités de phase dispersée hétérogène $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au sein d'une matrice de phase majoritaire de BFO, lors de la croissance épitaxiale d'une couche de BFO. La germination hétérogène et la croissance de tels précipités aux sites de germinations préférentiels (lacunes, dislocations, joints de grains, fautes d'empilement, inclusions et surfaces libres) réduisent l'énergie libre du système. La quantité de défauts, même pour une couche de 30nm de BLT, est déjà suffisante pour que la maghémite se forme au sein de la couche de BFO [cf. intensité de la réflexion $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 111 Figure 4.5(c)]. La complexité du mode de croissance de la couche de BFO à partir de la surface de BLT (104) supérieure comparée au mode de croissance du BFO sur STO (111) recouvert de SRO épitaxié, accélère également la relaxation de la phase du BFO (cf. position angulaire 2θ de 38.95° pour la réflexion BFO 111 par rapport à 38.96° pour le BFO massif) malgré la faible épaisseur de la couche de BFO utilisée ici (c. à d. 100nm, épaisseur auparavant suffisamment faible pour conserver un état quasi-totalement contraint du BFO épitaxié, cf. paragraphe 3.3.1).

La Figure 4.5(d) permet également de souligner que la phase de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est formée de cristallites de taille beaucoup plus importante que lorsque $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est formée. Cette observation est consistante avec le fait que $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se forme à partir d'une taille de germe supérieure à celle nécessaire pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Et les positions angulaires 2θ de 19° et 43.5° des réflexions respectives $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 111 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 200 comparées à leur valeurs dans le matériau massif 18.38° et 43.52° ,

soulignent de nouveau que la maghémite se forme sous contrainte et que l'hématite formée au sein des couches de BFO est relaxée.

La position angulaire 2θ de la réflexion $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 111 plus importante que celle de la réflexion $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 111 du matériau massif indique de nouveau que la maghémite est sous contrainte de compression selon la direction de croissance et suggère que cet état de contrainte est issu de la relation d'épitaixie latérale entre le BFO et la maghémite. Ce résultat est également consistant avec le fait que, pour un processus de germination hétérogène, l'énergie libre du système est réduite d'avantage lorsque les germes de précipités hétérogènes possèdent des interfaces cohérentes avec la matrice. Ces observations suggèrent donc que la croissance de la couche mince nanocomposite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - BiFeO_3 est épitaxiale en 3 dimensions [épitaixie latérale + épitaixie transverse par rapport à la couche support de croissance de la couche nanocomposite (cf. figures de pôle présentées ci-après dans cette section)].

C) Orientations dans le plan de la surface du substrat

Ces multicouches nanocomposites sont en fait des bicouches composées d'une couche de BLT(104) épitaixié (avec trois orientations azimutales) et d'une couche nanocomposite, dans laquelle la matrice est du $\text{BFO}(111)/\text{BFO}(\bar{1}\bar{1}1)$ épitaixié avec des inclusions de taille nanométriques de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que nous écrivons : $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3] - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Afin de confirmer les orientations cristallographiques des différentes phases en présences au sein des multicouches nanocomposites $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3] - \text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, et de déterminer si toutes les phases de l'hétérostructure sont épitaixiées, des figures de pôle présentées à la Figure 4.6 furent réalisées sur les multicouches (110nm) nanocomposite $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]/$ (120nm) $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ déposées selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1,1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) sur substrats $\text{STO}(111)$ recouverts de $\text{SRO}(111)$ présentées à la Figure 4.5. La mesure de ces figures de pôle fut réalisée pour des positions angulaires 2θ fixées à 31.8° , 30.1° et 43.3° correspondant respectivement aux réflexions BiFeO_3 110, $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 117 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 400.

Dans le cas de la phase de BFO [Figure 4.6(a)], 3 pics sont observés à $\psi \approx 36^\circ$ correspondants à l'angle entre les plans $\text{BFO}(111)$ et $\text{BFO}(110)$ de 35.7° . Ces 3 pics espacés de $\Delta\varphi = 120^\circ$ indiquent une symétrie d'ordre 3 correspondant fidèlement une croissance épitaxiale du BFO sur $\text{STO}(111)$.

Pour la phase de BLT, on observe trois variantes azimutales [Figure 4.6(b)]. Les pics à $\psi \approx 36^\circ$ et 84° correspondent aux réflexions $117/1\bar{1}7$ et $1\bar{1}\bar{7}/11\bar{7}$, respectivement, indiquant que la couche mince de BLT possède une structure de domaine triple et montrant que le plan BLT (104) est parallèle au plan du substrat SrTiO_3 (111), car l'angle entre les plans (104) et (117) du BLT vaut 36.2° . La figure de pôle de la réflexion 117 du BLT obtenue pour la phase de BLT est fidèle au résultat obtenu pour des couches minces de BLT épitaxiées sur STO (111) reporté dans la littérature.¹¹³

Pour la phase de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Figure 4.6(c)], qui possède une structure cristalline de spinelle inverse lacunaire (donc une symétrie cubique), 3 pics espacés de $\Delta\varphi = 120^\circ$ sont observés à $\psi \approx 54^\circ$ correspondant à l'angle entre les plans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111) et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (400) de 54.7° . Ces 3 pics se situent à 180° des 3 pics de BiFeO_3 et indiquent que la superposition des mailles de maghémite et de BLT (ou de maghémite et de STO) est réalisée lorsque le plan (111) de la maghémite vérifie la relation d'épitaxie:

$$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 (111) \parallel \text{SrTiO}_3(111) \text{ et } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 [\bar{1}10] // \text{STO} [\bar{1}01] \quad (4.3),$$

et montrent que la phase de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possède une bonne orientation dans le plan, ainsi qu'une symétrie d'ordre 3 (pics espacés de $\Delta\varphi = 120^\circ$), correspondant à une superposition des mailles de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec celles du STO pour une orientation (111).

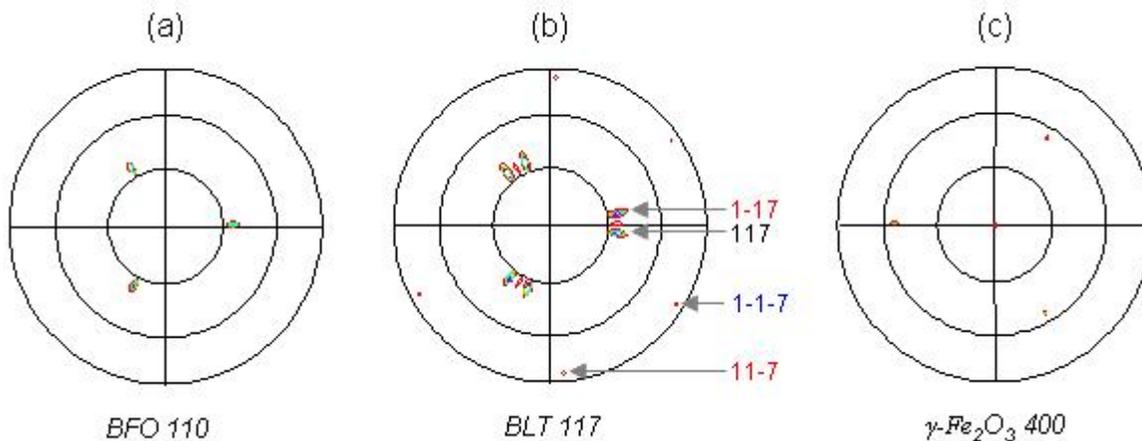


Figure 4.6: Figures de pôle XRD des réflexions BiFeO_3 (110), $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (117) et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (400) de multicouches nanocomposite $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3] / \text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur STO (111). Les angles 2θ furent fixés à 32.1° , 30.1° et 43.3° correspondant respectivement aux réflexions BiFeO_3 110, $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 117 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 400. Le centre et le bord extérieur des couronnes des figures de pôle correspondent respectivement à $\psi=0^\circ$ et 90° ; $\psi=90^\circ$ correspond à la configuration pour laquelle la surface du substrat est parallèle au plan défini par les faisceaux de rayons X incident et réfléchi.

D) Localisation et distribution des phases

La localisation ainsi que la distribution des différentes phases composant les hétérostructures multicouches: nanocomposite (BFO - γ -Fe₂O₃) - BLT déposées sur substrat STO(111) recouverts de SRO épitaxié furent analysées à partir d'images de coupes transverses des hétérostructures par microscopie électronique en transmission en champ sombre annulaire (ou ADF - TEM pour Annular Dark Field Transmission Electron Microscopy) ainsi que par cartographie des éléments Fe et Bi par spectroscopie de dispersion des rayons X (ou EDX pour Energy Dispersive X-ray spectroscopy). Cette partie de l'étude a été réalisée en collaboration avec Lina Gunawan et Prof. Gianluigi A. Botton, «Canada Research Chair in Electron Microscopy of Nanoscale Materials» et directeur du «Canadian Center for Electron Microscopy» à l'Université McMaster (Hamilton, Ontario, Canada).

La Figure 4.7 présente les résultats obtenus pour une hétérostructure multicouche (200nm) nanocomposite BFO - γ -Fe₂O₃ / (220nm) BLT déposée sur substrat STO (111) recouvert de SRO(111). Une image de la coupe transverse de la bicouche est présentée Figure 4.7(A) alors qu'une représentation schématique est présentée Figure 4.7(B). En combinant les résultats des cartographies chimiques du Fe [Figure 4.7(C)] et du Bi [Figure 4.7(D)], deux différents types de régions peuvent être distingués au sein de la couche de BFO:

- (i) les régions riches en Fe et dépourvues de Bi (attribuées à la phase de γ -Fe₂O₃, cf. annexe D pour la distinction des phases α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ et Fe₃O₄); et
- (ii) les régions contenant à la fois du Fe et du Bi (attribuées à la phase de BiFeO₃, avec en moyenne un rapport quantité de Fe / quantité de Bi = 1:1.02).

Les cristallites de γ -Fe₂O₃ séparent différents grains de la matrice de BFO. Ceci confirme que la phase de γ -Fe₂O₃ se développe aux joints de grains lorsque le BFO relaxe et conduit à la formation d'une couche nanocomposite homogène BFO- γ -Fe₂O₃. De plus les formes de grains, rectangulaire pour la phase de type spinelle (γ -Fe₂O₃) et pyramidale pour la phase perovskite (BFO), sont respectivement consistantes avec les modes de croissance des spinelles et des perovskites sur substrat STO (111).¹⁷⁸ La largeur des grains de maghémite est d'environ 90 nm (rapport hauteur/largeur 140/90=1.56), celle des grains de BFO d'environ 150 nm (rapport hauteur/largeur 200/150=1.33), et celle des grains de BLT (rapports moyens quantité de Bi / quantité de La / quantité de Ti expérimental = 3.2 : 0.8 : 3.5 \approx 3.25 : 0.75 : 3) d'environ 140 nm (rapport hauteur/largeur 220/140=1.57). Compte tenu de la taille

submicronique des grains de phases de maghémite et de BFO, le terme nanocomposite est donc approprié aux couches de BFO- γ -Fe₂O₃ de nos hétérostructures. Nous soulignons également que la surface supérieure de la couche de BLT possède une rugosité importante. Cette rugosité importante de surface support de croissance de la couche de BFO, complique le mode de croissance de la couche de BFO qui y est subséquentement déposée. L'importante quantité de défauts cristallins identifiée par la quantité conséquente de joint de grains de BFO, illustre une telle complexité de croissance. Une telle quantité de défauts garantie une densité importante de sites de germination et de croissance pour la maghémite. La Figure 4.8 présente une image TEM d'une coupe transverse de la même multicouche nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ / BLT présentée Figure 4.7 réalisée en champ clair (ou BF pour Bright Field). Le différent type de contraste de cette image par rapport à l'image de la Figure 4.7(A) nous permet aisément de visualiser la présence des deux variantes d'orientations de grains de BFO. Ces variantes sont indiquées par les flèches noires et blanches sur la figure et témoignent de la complexité de croissance de la couche de BFO évoquée précédemment. La couche de BFO est en effet composée de grains de BFO ayant deux orientations cristallographiques différentes : une orientation (111) et une orientation (1 $\bar{1}$ 1), identifiées par XRD par les réflexions BFO 111 et BFO 1 $\bar{1}$ 1 sur les spectrogramme des Figure 4.4(b) et Figure 4.5(b).

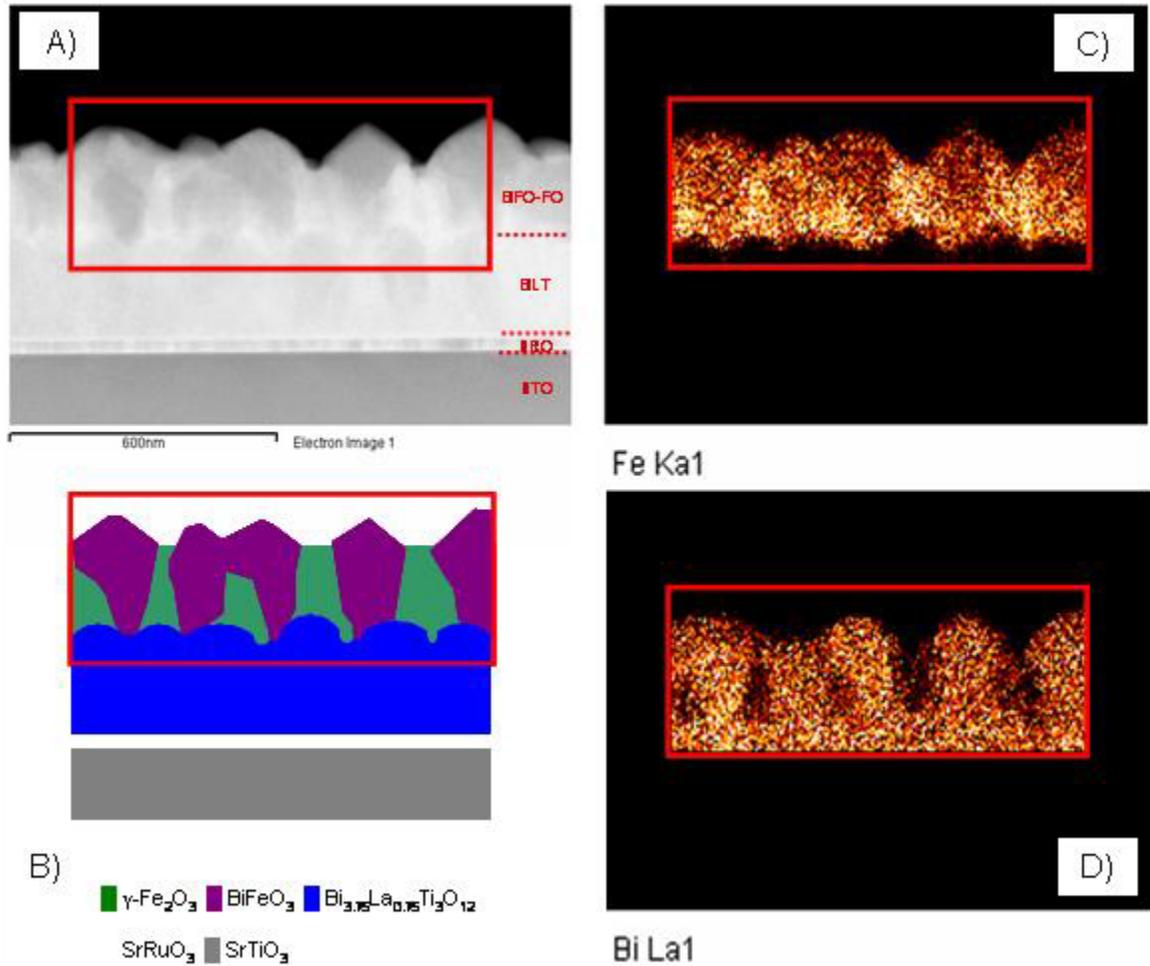


Figure 4.7: Images par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron microscopy) d'une coupe transverse d'une multicouche (200nm) nanocomposite BFO- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / (220nm) BLT déposée sur substrat STO(111). (A) Image en champ sombre annulaire (ou ADF pour Annular Dark Field), et (C) et (D), cartographies chimiques par spectroscopie de dispersion des rayons X (ou EDX pour Energy Dispersive X-ray spectroscopy) pour le Fe (C) et le Bi (D). (B) représentation schématique de la localisation des phases dans la coupe transverse de la bi-couche (200nm) nanocomposite BFO- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / (220nm) BLT.

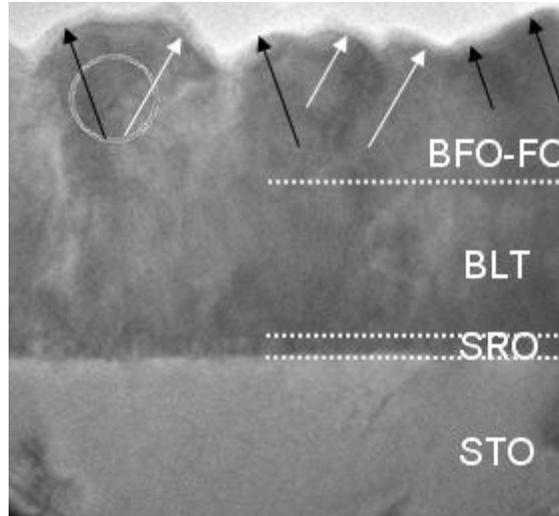


Figure 4.8: Image en champ clair (ou BF pour Bright Field) par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) d'une coupe transverse d'une multicouche (200nm) nanocomposite BFO - γ -Fe₂O₃ / (220nm) BLT déposée sur substrat STO (111). Les flèches noires et blanches guident la visualisation des deux différents types d'orientations cristallographiques des grains de BFO.

Analysons maintenant les résultats obtenus pour une hétérostructure multicouche où la couche de BFO épitaxiée est déposée en premier, suivie d'une couche épitaxiée de BLT. La Figure 4.9 présente une hétérostructure multicouche (220nm) BLT / (200nm) nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ déposée sur substrat STO (111) recouvert de SRO(111). En combinant les résultats des cartographies chimiques du Fe [Figure 4.9(C)] et du Bi [Figure 4.9(D)], deux différents types de régions sont mis en évidence. Nous observons, comme dans le cas où la couche de BFO épitaxié est déposé sur une couche de BLT épitaxié, des régions riches en Fe et dépourvues de Bi attribuées à la phase de γ -Fe₂O₃; et des régions contenant à la fois du Fe et du Bi attribuées à la phase de BiFeO₃. Toutefois, puisque la couche mince de BFO de l'hétérostructure BLT / nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ possède moins de joints de grains que la couche de BFO de l'hétérostructure nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ / BLT, la proportion de maghémite est réduite. Cette réduction de la quantité d'inclusions épitaxiales de maghémite aux joints de grains de phase BFO est attribuée à la meilleure qualité cristalline de la couche de BFO de l'hétérostructure BLT / nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃. En effet, la surface supérieure de la couche de SRO, support de croissance de la couche de BFO de l'hétérostructure BLT / BFO, étant beaucoup moins rugueuse que la surface supérieure de la couche de BLT qui constitue la surface sur laquelle la couche de BFO croît dans le cas du BFO / BLT, la croissance de BFO se fait avec une quantité moindre de défauts cristallins sites où se développent les phases secondaires. Nous soulignons également que nous remarquons que la relation d'orientation d'hétéroépitaxie entre la couche de BFO et de BLT

n'est pas toujours conservée fidèlement, ce qui donne lieu à quelques grains de BLT ayant une orientation cristallographique différente du cas idéal. On observe également sur l'image TEM une discontinuité dans la couche de BLT, ainsi qu'une certaine inhomogénéité dans la forme des grains, le tout accompagnée par une importante rugosité de surface. Les discontinuités de la couche de BLT sont localisées de manière générale, à l'apex de régions de la couche de BFO non homogènes et contenant des grains de maghémite.

D'autre part, nous observons sur la Figure 4.10(A) et (B) une distorsion des grains de BFO distinguée par l'allure striée de certains grains de la phase BiFeO_3 . Cela est dû à la compression des grains de BFO à la fois par la couche inférieure et par la couche supérieure. En effet, la structure cristalline du BLT possède tout comme celle du SRO, un paramètre de maille des cellules perovskites inférieure à celui du BFO, le sommet des grains de BFO tout comme la base des grains de BFO et donc soumis à des contraintes de compression. Ceci empêche la libre relaxation de ces dernières (relaxation progressive simultanément avec l'augmentation d'épaisseur) exercées par la surface supérieure de la couche de SRO et confère cet aspect strié aux grains de BFO. Cette observation de contraintes imposées par la couche supérieure de BLT confirme l'argumentation développée précédemment lors de l'analyse des résultats Figure 4.4. La largeur des grains de maghémite est d'environ 30 nm (rapport hauteur/largeur $150/30=5$) et celle des grains de BFO d'environ 170 nm (rapport hauteur/largeur $200/170=1.18$).

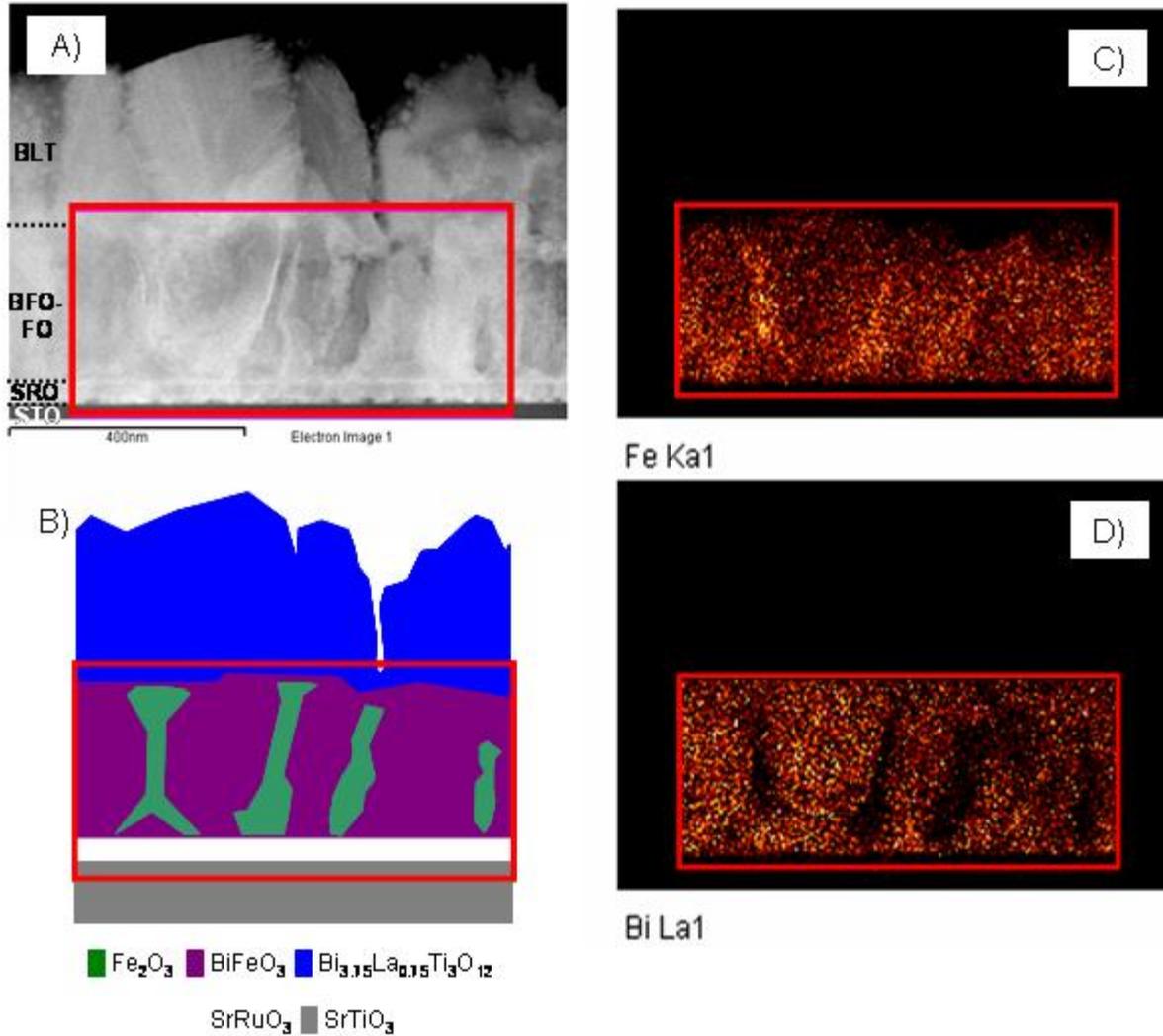


Figure 4.9: Images par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron microscopy) d'une coupe transverse d'une multicouche (220nm) BLT / (200nm) nanocomposite BFO- γ - Fe_2O_3 déposée sur substrat STO (111). (A) Image en champ sombre annulaire (ou ADF pour Annular Dark Field), et (C) et (D), cartographies chimiques par spectroscopie de dispersion des rayons X (ou EDX pour Energy Dispersive X-ray spectroscopy) pour le Fe (C) et le Bi (D). (B) représentation schématique de la localisation des phases dans la coupe transverse de la bi-couche (200nm) nanocomposite BFO- γ - Fe_2O_3 / (220nm) BLT.

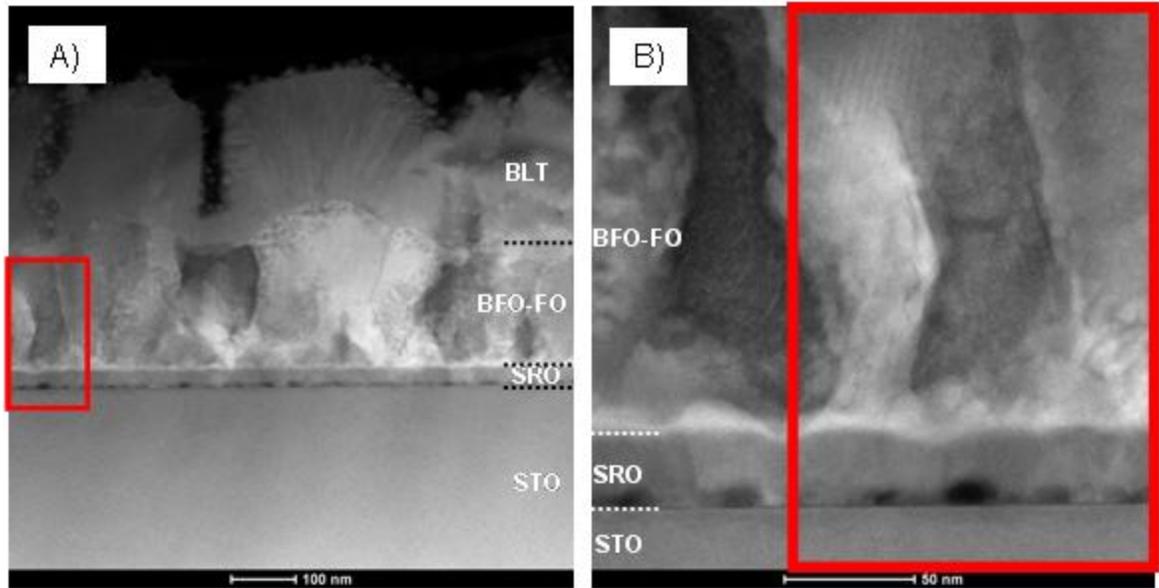


Figure 4.10: Images en champ sombre annulaire (ou ADF pour Annular Dark Field) par microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) d'une coupe transverse d'une multicouche (220nm) BLT / (200nm) nanocomposite BFO- γ -Fe₂O₃ déposée sur substrat STO(111). (B) est un zoom de (A) permettant de mieux visualiser le double jeu de contraintes imposées à un grain de BFO.

Par ailleurs, nous noterons que pour les deux types de bicouches, la rugosité à la surface de la couche électrode de SRO est très faible et que la couche ne présente aucune discontinuité distinguable. Ceci indique que la couche de SRO est homogène, qu'elle possède une haute qualité cristalline, et que l'orientation du substrat a parfaitement été conservée. Nous notons aussi, que malgré les contraintes importantes aux interfaces pour les deux configurations d'hétérostructures, les interfaces entre les couches de BFO et de BLT sont très nettes et aucune interdiffusion d'éléments n'est observable [cf. images en champ sombres annulaires Figure 4.7(a) et Figure 4.9(a) et cartographies EDX Figure 4.7(c) et (d) et Figure 4.9(c) et (d)]. Ce résultat est tout à fait remarquable et prometteur pour la réalisation de futur dispositifs à base du système multiferroïque hétéroépitaxial BFO - γ -Fe₂O₃ / BLT.

4.1.3 Bilan des propriétés structurales des multicouches BiFeO_3 - $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

- (i) À de faibles épaisseurs de la couche minces de BFO pour laquelle la phase de *BFO* se stabilisait sous les contraintes imposées par le substrat STO recouvert de SRO, l'insertion d'une couche mince de *BLT* (avec lequel le BFO possède un bien plus grand désaccord de maille qu'avec le STO) favorise la relaxation de la phase de *BFO* qui s'accompagne du développement de phase(s) secondaire(s).
- (ii) Pour une orientation (001) du substrat, lorsque l'épaisseur de la couche de BFO est importante, l'ordre de croissance des couches donne lieu au développement de phase(s) secondaire(s) différentes en nature et en quantité, car la durée pour laquelle la couche de BFO est soumise à haute température et permet l'évaporation du Bi diffère. Une configuration multicouche BFO - BLT pour laquelle le BFO est déposé en premier procurera alors une quantité significative de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tandis qu'elle est non détectable avec par contre une faible quantité de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ lorsqu'il est déposé en dernier.
- (iii) La plus importante complexité du mode de croissance des couches minces individuelles de *BLT* pour une orientation (111) du substrat par rapport à une orientation (001) procure une plus grande complexité pour le mode de croissance des couches minces des multicouches *BFO* - *BLT*. Cette complexité dégrade la qualité cristalline des couches minces de *BFO* qui semble être le facteur de sélection entre les phases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite) ainsi qu'un facteur déterminant de la quantité de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présente au sein des couches minces de BFO. Nous obtenons alors, une quantité significative de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ contre une très faible quantité de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, respectivement pour les multicouches BFO/BLT d'orientations (111) et (001) du substrat; ainsi qu'un développement de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au lieu de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour les multicouches BLT/BFO d'orientations (111), et respectivement (001), du substrat.
- (iv) Pour une orientation (111) du substrat, la qualité cristalline des couches minces de BFO des multicouches BFO - BLT est meilleure lorsque le *BFO* est déposé en premier compte tenu de la complexité plus importante du mode de croissance des couches de BFO lorsqu'elles sont déposées sur une couche de *BLT*. Comme la qualité cristalline détermine également la quantité de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formé au sein des couches minces de BFO, plus de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sera présent lorsque la couche de *BFO* est déposée après la couche de *BLT*.

4.2 Propriétés ferroélectriques de multicouches BiFeO_3 - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur SrRuO_3 / SrTiO_3 (001) et (111)

Nous présentons et discutons dans cette section, les propriétés ferroélectriques du système multicouches BiFeO_3 - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, afin d'estimer les influences provenant (i) du caractère isolant de la couche mince de BLT, (ii) de la présence de phase(s) secondaire(s) développée(s) au sein des couches minces de BFO selon les différents type de multicouches, ainsi que (iii) de l'anisotropie des propriétés ferroélectriques de chacun des matériaux ferroélectriques (c. à d. BLT et BFO) composant les multicouches. Cette section traite ainsi de l'analyse des caractéristiques ferroélectriques de multicouches de type BiFeO_3 / $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / BiFeO_3 déposées sur des substrats de SrTiO_3 (001) et (111) recouverts de SrRuO_3 épitaxié, discutées dans la section précédente.

4.2.1 Propriétés ferroélectriques de multicouches BiFeO_3 - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur SrRuO_3 / SrTiO_3 (001)

Nous avons vu précédemment au paragraphe 4.1.1 que la relaxation accélérée de la phase de BFO induite par un fort désaccord de maille avec la couche inférieure de BLT pour des multicouches (100nm) BiFeO_3 /(120nm) $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ne permet qu'un développement très limité de phase(s) secondaire(s) au sein de la couche de BFO [principalement $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (001)] et cela même pour des multicouches déposées selon le procédé B (c. à d. cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C), qui, selon l'analyse présentée au paragraphe 3.3.1, favorisait le développement de phase secondaire [principalement $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110)] lors de la relaxation du BFO pour des épaisseurs importantes de la couche de BFO (de l'ordre de 200nm). Cette réduction de développement de phase secondaire était attribuée à la plus faible quantité de défauts cristallins au sein de couches minces épitaxiées d'épaisseur faible (de l'ordre de 100nm) limitant la quantité de sites de germination de phase secondaire.

La caractérisation des propriétés de transport [Figure 4.11(a)-(c)] et des propriétés ferroélectriques [Figure 4.11(d)-(f)] fut donc réalisée afin d'étudier les mécanismes de conduction ainsi que les caractéristiques de commutation de la polarisation de telles multicouches.

La plus faible résistivité des multicouches déposées selon le procédé B et possédant une quantité plus importante (bien que faible) de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, souligne de nouveau le rôle de la stabilisation du BFO dans l'augmentation de la résistivité des hétérostructures à base de BFO. Nous remarquons également Figure 4.11(a)-(c) que la densité de courant pour des champs positifs est supérieure à celle pour des champs négatifs pour les multicouches possédant la plus grande quantité de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ suggérant un mode de conduction similaire à celui des semi-conducteur de type N. Nous supposons également à partir de ce résultat que le mécanisme de conduction du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est similaire à celui du semi-conducteur de type N $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. D'autre part, bien que les multicouches déposées selon le procédé B présentent une résistivité plus faible que celles déposées selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C), l'introduction de la couche de BLT a réduit d'au moins 3 ordres de grandeur la densité de courant de fuite ($< 2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ pour $E = 250 \text{ kV/cm}$) et cela pour les deux types de procédés, par rapport à la densité de courant de fuite de l'ordre de 10^{-1} A/cm^2 (pour $E = 250 \text{ kV/cm}$) des couches minces individuelles de BFO de 100nm d'épaisseur [cf. Figure 3.26(a)]. En accord avec les arguments utilisés et discutés dans les références,^{3,1,179} nous attribuons la réduction des courants de fuite au sein de nos multicouches par rapport à ceux traversant les films individuels de BFO, à la compensation de charges d'espace au sein du film de BFO (attribuées à la présence de lacunes d'oxygène) par les couches de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ du film de BLT, empêchant ainsi la migration des charges d'espace vers l'électrode inférieure. En effet, Bao et al. ont obtenus pour des multicouches BLT/PZT/BLT une réduction des courant de fuite par rapport aux films de PZT individuels, et suggèrent que les couches de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ du BLT avait compensé les charges d'espace au sein du film de PZT (charges d'espace attribuées à la présence de lacunes d'oxygène dans les films de PZT) et empêché leurs migration vers les électrodes.^{3,4,179} Cette réduction spectaculaire de courants de fuite traversant nos multicouches par rapport à ceux traversant les films individuels de BFO confirme l'intérêt de l'utilisation d'une couche isolante telle que le BLT pour l'augmentation de la résistivité d'hétérostructures à base de BFO.

Afin d'estimer les mécanismes de conceptions dominants, nous avons par ailleurs représenté la densité de courant de courant mesurées sous la forme $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ et $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$, respectivement sur les Figure 4.11(b) et (c), Ces représentations indiquent que le mécanisme de conduction dominant pour les multicouches déposées selon le procédé A est la conduction limitée par l'espace de charge - SCLC ("space charge limited current") [compte tenu de la dépendance linéaire de $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ de l'exposant proche de 2], et que la conduction des multicouches déposées selon le procédé B est de type

ohmique [compte tenu de la dépendance linéaire de $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ de l'exposant proche de 1].

D'autre part, les dépendances linéaire de $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ observées pour les deux types de procédés utilisés, semblent signifier que le mécanisme de conduction des multicouches peut également s'apparenter à l'émission Poole-Frenkel. Nous remarquons, que les valeurs d'indice de réfraction estimées $n \geq 5$, ne correspondent cependant pas à ceux observées pour le BFO, qui sont $n \in [2.3;3.7]$.^{160,157,154} La valeur d'indice n étant estimée à partir du transport électrique à travers toute la multicouche et non plus uniquement à travers la couche de BFO, même lorsque la couche de BFO d'une multicouche sera monophasée, la valeur pour n correspondra à la valeur globale d'indice de réfraction de toute la multicouche et sera par voie de conséquence différente des valeurs d'indice de réfraction généralement observées pour les couches minces stoechiométriques de BFO. Il est important de souligner que la valeur de champ électrique à partir de laquelle l'émission Poole-Frenkel peut correspondre au mécanisme de conduction dominant dans les multicouches déposées selon le procédé A est $E = 45 \text{ kV/cm}$ [$E > 45 \text{ kV/cm}$ ou $E^{1/2} > 2133 \text{ (V/m)}^{1/2}$]. Cette valeur est identique à celle observée par Yang et al.¹⁵⁴ lors de leur étude d'hétérostructures Pt/BiFeO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ (001), ainsi qu'à celles observées Figure 3.23(c) et Figure 3.22(c) pour des couches minces individuelles de 200nm de BFO respectivement, monophasées et déposées selon le procédé A sur SRO/STO(111) ou, déposées sur SRO/STO(001) selon le procédé B (et possédant une très faible quantité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Compte tenu de la très faible quantité de phase secondaire détectable au sein des couches minces de BFO des multicouches déposées selon le procédé A, cette valeur de champ électrique est possiblement intrinsèque aux couches minces de BiFeO₃ et constitue un indicateur précieux de la qualité minimale de la phase BFO, c. à d. pour laquelle la quantité de phase(s) secondaire(s) développée(s) au sein des couches minces de BFO ont une influence négligeable sur les mécanismes de conduction.

Bien qu'il soit délicat de déterminer lequel des deux mécanismes de conduction possible domine (SCLC ou émission de Poole-Frenkel) dans ces multicouches, nous pouvons toutefois conclure qu'il s'agit d'un mécanisme de conduction dans le matériau massif et non d'interface. Puisqu'il est délicat de distinguer le mécanisme de conduction dominant et que les valeurs d'indice de réfraction estimées à partir des représentations $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ ne permettent pas, dans le cas des multicouches, de caractériser uniquement la couche de BFO, seules les représentations $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ seront utilisées ultérieurement pour caractériser la nature du transport électrique au sein de nos multicouches.

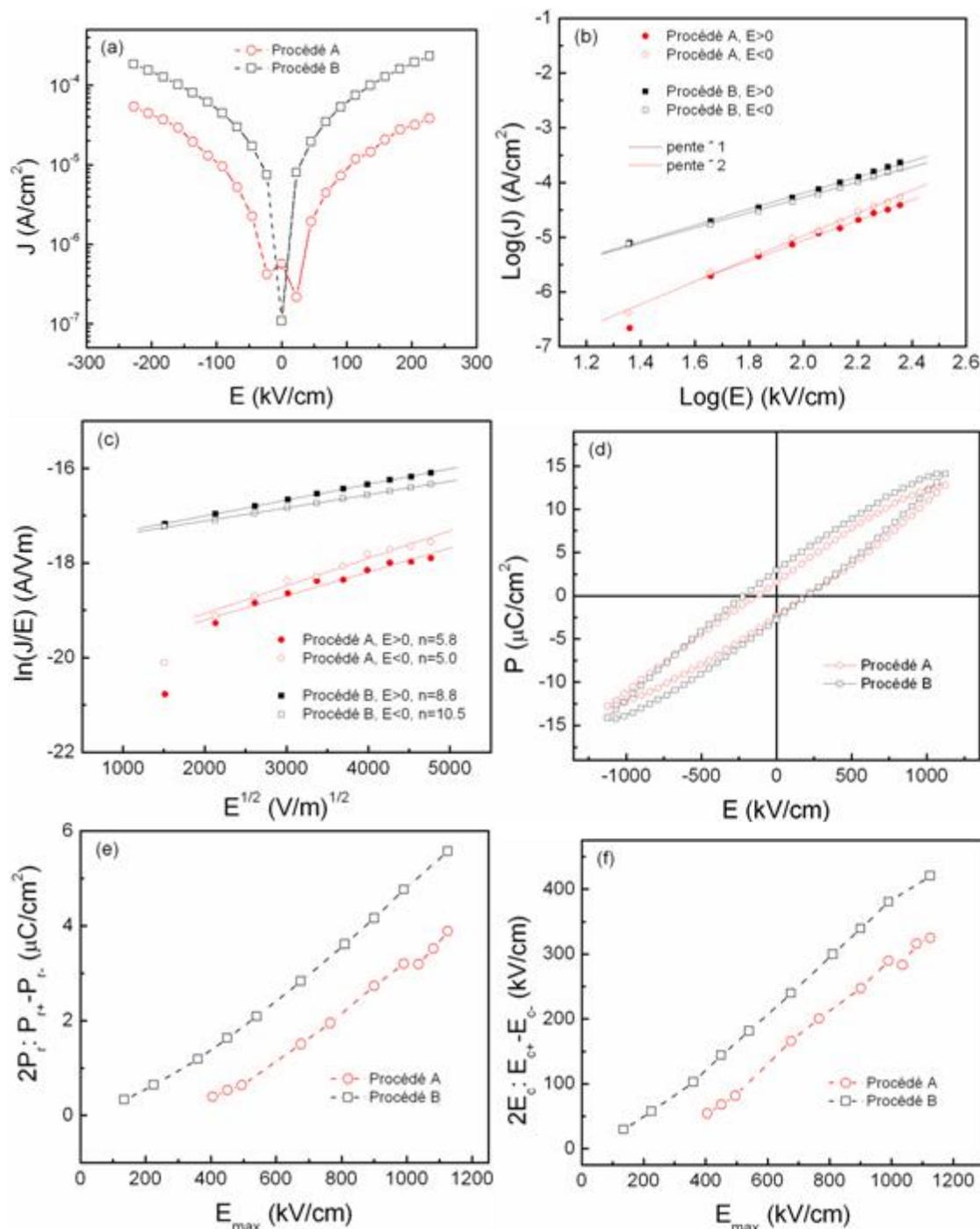


Figure 4.11: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E , (b) $\text{Log}(J)$ vs $\text{Log}(E)$, (c) $\text{Ln}(J/E)$ vs $E^{1/2}$, (d) cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 2 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_{r+} - P_{r-}$ (e), et du champ coercitif $2E_c = E_{c+} - E_{c-}$ (f), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} - pour des multicouches de (100nm)BFO/(120nm)BLT, déposées sur substrat SrTiO₃ (001) recouvert de SrRuO₃ épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon les procédés A et B (respectivement: cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent; et cible Bi_{1.1}FeO₃, 8 mTorr O₂, refroidissement rapide, cf. annexe C). Pour (e) et (f), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 2 kHz.

Les caractéristiques ferroélectriques de ces multicouches sont présentées Figure 4.11(d)-(f). Nous observons que les valeurs de polarisations rémanentes sont faibles par rapport à celles des couches minces individuelles de BFO déposées sur SRO/STO(001) présentées au paragraphe 3.3.2 et que les cycles d'hystérésis possèdent les caractéristiques typiques de cycles mineurs. La dépendance quasi-linéaire de la coercivité en fonction du champ maximal appliqué semble indiquer que les champs maximum appliqués restent très inférieurs aux champs de saturation respectifs de ces multicouches, et même inférieurs aux champs coercitifs respectifs de ces multicouches, ce qui est consistant avec l'observation de tels cycles mineurs. D'autre part, nous rappelons que pour ces multicouches, la structure de la phase de BFO est proche d'une structure relaxée du BFO, ce qui suggère que la phase de BFO de ces multicouches possède une structure similaire à la structure rhomboédrique de référence du BFO massif. Il semble donc plausible que la proportion de domaines ferroélectriques à 71° et 109° par rapport au nombre total de domaines ferroélectriques soit importante au sein des couches de BFO de ces multicouches et leur confère ainsi une coercivité importante.

De plus, bien que la quantité de phase secondaire de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ soit plus importante pour les films déposés selon le procédé B et donc que la quantité de défauts structuraux soit plus importante, l'amplitude du champ coercitif est plus forte que celle pour les multicouches déposées selon le procédé A. Cette observation suggère que l'augmentation de la polarisation rémanente des multicouches déposées selon le procédé B par rapport à celles déposées selon le procédé A, est principalement due à la plus importante quantité de courant de fuite, plutôt qu'à une amélioration de la germination et de la croissance des domaines ferroélectriques aux interfaces, dus à la présence de charges liées aux défauts structuraux (défauts chargés).

Indépendamment du fait que les paramètres cristallographiques de la phase de BFO de ces multicouches puisse modifier la coercivité et par voie de conséquence conférer un caractère de type cycle mineur aux cycles d'hystérésis mesurés, la configuration hétérostructure bicouche à base de deux matériaux ferroélectriques différents induit également des modifications sur les cycles d'hystérésis mesurés par rapport aux propriétés individuelles de commutations de chacun des matériaux ferroélectriques utilisés. Roytburd, Zhong et Alpay ont modélisé le comportement de la polarisation de bicouches (et multicouches) constituées de deux matériaux ferroélectriques différents, à partir d'un modèle thermodynamique simple considérant entre autre, les caractéristiques de commutations individuelles de chacun des matériaux ferroélectriques composant la bicouche, la fraction volumique de chacun des matériaux au sein de la bicouche, ainsi que l'état de contrainte de chacun des matériaux.¹⁸⁰

Brièvement, lorsqu'un matériau ferroélectrique A possède une polarisation intrinsèque P_{0A} supérieure à celle P_{0B} d'un matériau ferroélectrique B, l'assemblage de couches minces de chacun de ces matériaux en une bicouche réduit la polarisation au sein de la couche A et augmente la polarisation au sein de la couche B mais aussi, plus les structures cristallines des deux matériaux relaxent rapidement, plus l'effet de réduction (resp. augmentation) de polarisation dans la couche de matériau A (resp. B) est importante.

Nous rappelons que les couches minces de BLT déposées sur SRO/STO(001) ont un comportement de type diélectrique parfait et ne possède aucune polarisation rémanente dans la direction [001] (cf. paragraphe 3.2.2), et que les couches minces de 100 nm de BFO déposées selon le procédé B (pour lesquelles la structure du BFO est contrainte) possèdent une polarisation rémanente avoisinant les $23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour un champ électrique maximal appliqué de 700 kV/cm (cf. Figure 3.26). Compte tenu du fait que les couches minces de BFO des multicouches (100nm)BFO/(120nm)BLT déposées SRO/STO(001) sont relaxées, que la couche de BLT possède une polarisation rémanente nulle et représente une fraction volumique de plus de 50% de la bicouche BFO/BLT, l'importante réduction de polarisation de ces multicouches ($P_r < 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à 700 kV/cm) par rapport au couches individuelles de BFO est en accord avec le modèle proposé par Roytburd, Zhong et Alpay.¹⁸⁰

4.2.2 Propriétés ferroélectriques de multicouches BiFeO_3 - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sur SrRuO_3 / SrTiO_3 (111)

Le paragraphe 4.1.2 nous a permis de constater que l'introduction d'une couche mince de BLT procurait systématiquement le développement d'inclusions épitaxiales de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lors de la relaxation de la phase de BFO au sein de multicouches BFO-BLT épitaxiales sur SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 épitaxié. Le présent paragraphe traite de la caractérisation des propriétés ferroélectriques de telles multicouches et discute les influences de la couche de BLT et de la présence d'inclusions de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur la modification des propriétés ferroélectriques de couches minces de BFO.

A) Influence d'une couche de BLT (104) sur les propriétés de transport et sur les propriétés ferroélectriques

Les propriétés de transport de multicouches (100nm)[γ -Fe₂O₃ – BiFeO₃] / BLT possédant différentes épaisseurs de la couche de BLT sont présentées Figure 4.12(a)-(c) et comparées avec les propriétés de transport de couches minces de 200nm de BLT et de couches minces de 200nm de BFO déposées dans les mêmes conditions.

La première observation flagrante est que l'introduction d'une couche de BLT réduit la densité de courant de fuite au sein des multicouches [cf. Figure 4.12 (a)]. Lorsque l'épaisseur de la couche mince de BLT augmente, la densité de courant de fuite diminue et pour 120 nm de BLT, l'ordre de grandeur de l'amplitude des courants de fuite est aussi faible que celui des couches minces de BLT et plus de 3 ordres de grandeur inférieur à celui des couches de BFO. Cette observation confirme l'intérêt de l'utilisation du pouvoir isolant des couches de BLT pour l'augmentation de la résistivité d'hétérostructures à base de BFO. Les représentations $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(E)$ Figure 4.11(b) permettent de visualiser les dépendances de la densité de courant pour des champs appliqués positifs et négatifs. Contrairement à l'hématite α -Fe₂O₃ présentant des propriétés de transport électrique semi-conducteurs de type N (c. à d., densité de courant pour des valeurs positives de la tension appliquée supérieure à celles pour des valeurs négatives de la tension appliquée), la maghémite γ -Fe₂O₃ est un composé isolant.^{181,182} C'est pourquoi, contrairement à la couche individuelle de 200nm de BFO présentant de l'hématite, et conformément à l'absence d'hématite détectée au sein de nos multicouches [γ -Fe₂O₃ – BFO] / BLT, l'amplitude de la densité de courant pour des valeurs positives et négatives du champ appliqué est identique à fort champ.

Les caractéristiques ferroélectriques de ces hétérostructures sont présentées Figure 4.12(c) – (g).

La Figure 4.12(c) représente les cycles d'hystérésis de ces hétérostructures mesurés à 20 kHz et à des champs maximums appliqués correspondant:

- (i) soit au champ maximal avant claquage de l'hétérostructure (par ex. pour les hétérostructures 215nmBFO et 110nmBFO/30nmBLT),
- (ii) soit au champ maximal applicable correspondant à la tension maximale de 25V pouvant être délivrée par le dispositif expérimental de mesures des propriétés ferroélectriques (par ex. pour les hétérostructures 110nmBFO/60nmBLT, 110nmBFO/120nmBLT et 230nmBLT).

Les Figure 4.12(d)-(e) présentent les caractéristiques $2P_r$ ($P_{r+} - P_{r-}$) [Figure 4.12(d)] et $2E_c$ ($E_{c+} - E_{c-}$) [Figure 4.12(e)] de ces hétérostructures, extraits à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz, en fonction du champ maximal appliqué E_{max} .

À partir de ces caractéristiques, nous constatons que chacune des multicouches BFO/BLT possède une polarisation rémanente P_r supérieure à celle des couches minces individuelles de BLT (pour $E_{max} > 550$ kV/cm) et inférieure à celle des couches minces individuelles de BFO; et que la polarisation rémanente des couches individuelles de BFO est supérieure à celle des couches minces individuelles de BLT (pour $E_{max} > 350$ kV/cm). Cette première observation est en accord avec le modèle de caractéristiques de commutation de bicouches proposé par Roytburd, Zhong et Alpay¹⁸⁰ puisque les couches individuelles de BFO possèdent une polarisation supérieure à celle des couches minces individuelles de BLT et que l'assemblage du BFO avec le BLT induit une réduction de la polarisation par rapport à celle du BFO et une augmentation de la polarisation par rapport à celle du BLT.

D'autre part, nous avons vu précédemment que la polarisation rémanente P_r de multicouches (110nm)BFO/(120nm)BLT déposées sur STO (001) recouvert de SRO où la fraction volumique de BLT dans la multicouche BFO/BLT était de 52% [c. à d. $120 \text{ nm} / (110 \text{ nm} + 120 \text{ nm}) \approx 52\%$] était $\leq 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour un champ maximal appliqué $E_{max} = 700$ kV/cm et que les couches minces individuelles de BLT et de BFO déposées sur STO (001) recouvert de SRO présentaient respectivement des polarisations rémanentes $P_r = 0$ et $23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $E_{max} = 700$ kV/cm. Pour une orientation (111) du substrat STO recouvert de SRO, à 700 kV/cm, les couches minces individuelles de BLT et de BFO ainsi que les multicouches (110nm)BFO/(130nm)BLT (fraction volumique de BLT = 52%) présentent respectivement des polarisations rémanentes $P_r = 9, 57$ et $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Les réductions de polarisation rémanente des multicouches BFO/BLT par rapport à la polarisation rémanente des couches minces individuelles de BFO, dans le cas où la fraction volumique de

BLT est 52%, valent ainsi respectivement $\frac{P_{r,BFO} - P_{r,BFO/BLT}}{P_{r,BFO}} = 87$ et 77 % pour les orientations

(001) et (111) du substrat. Dans les deux cas d'orientation du substrat, nous avons également constaté au paragraphe 4.1 que la structure cristalline de la phase de BFO des multicouches BFO/BLT était proche de la relaxation.

Les amplitudes relatives de la réduction de la polarisation pour les multicouches BFO/BLT déposées sur substrats orientés (001) et (111) sont elles aussi en accord avec le modèle de Roytburd, Zhong et Alpay.¹⁸⁰ En effet, pour des conditions équivalentes d'état de contrainte de la phase de BFO et de fraction volumique de BLT dans la bicouche, la différence des polarisations

entre BFO et BLT est plus forte dans le cas de l'orientation (001) du substrat que dans le cas de l'orientation (111) [bicouches de type matériau ferroélectrique 1 (FE_1)-matériau paraélectrique 2 (PE_2) par rapport aux bicouches de type FE_1 - FE_2] et conduit à une réduction plus forte de la polarisation des multicouches BFO/BLT par rapport aux couches individuelles de BFO dans le cas de l'orientation (001) du substrat que dans le cas de l'orientation (111).

Il est également important de souligner que pour des champs $E_{max} > 370$ kV/cm lorsque l'épaisseur de la couche de BLT des multicouches BFO/BLT augmente, l'amplitude de la tension maximale applicable avant claquage augmente et l'amplitude de la coercivité $2E_c$ diminue. Ce qui est consistant avec la réduction des courants de fuite observée Figure 4.12(a)-(b).

Toutefois, l'amplitude de la polarisation rémanente des multicouches 110nmBFO/30nmBLT (fraction volumique de BLT = 21%) semble en désaccord avec le modèle de Roytburd, Zhong et Alpay.¹⁸⁰ En effet, bien que la fraction volumique de BLT dans cette multicouche soit inférieure à celle des multicouches 110nmBFO/60nmBLT (fraction volumique de BLT = 35%) et 110nmBFO/120nmBLT (fraction volumique de BLT = 52%), l'amplitude de la polarisation est inférieure à celle des multicouches 110nmBFO/60nmBLT pour $E_{max} > 600$ kV/cm. Nous attribuons une telle réduction de polarisation au fait qu'une plus importante amplitude de courant de fuite dans les multicouches 110nmBFO/30nmBLT par rapport aux multicouches 110nmBFO/60nmBLT [cf. Figure 4.12(a) et (b)] introduit une plus importante quantité de charges susceptibles d'écranter l'accroissement des domaines ferroélectriques et donc de réduire la valeur de polarisation rémanente.

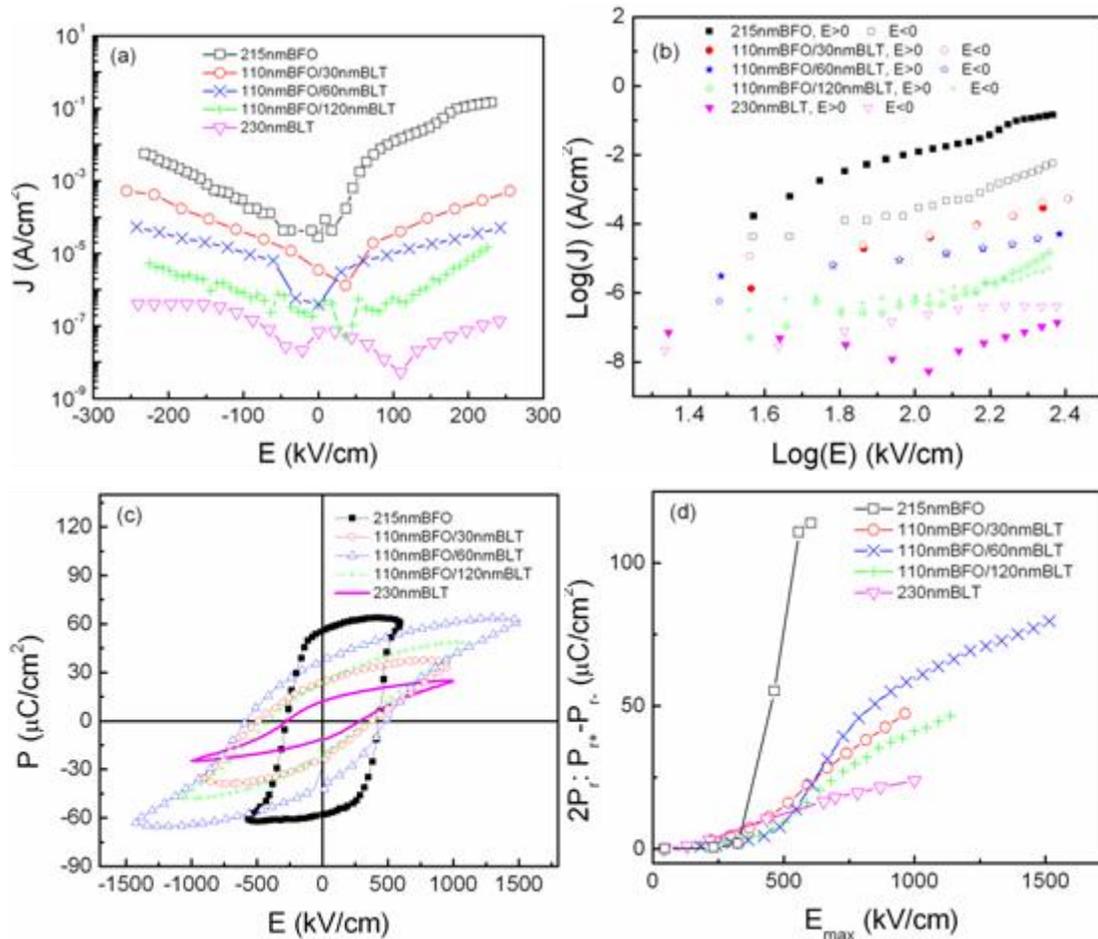
En tenant compte de cette hypothèse, il y a donc un compromis forte résistivité/forte polarisation rémanente à considérer, lors du choix de la fraction volumique de BLT au sein des multicouches BFO/BLT.

La caractérisation de l'endurance à la fatigue ferroélectrique de ces hétérostructures est présentée sur la Figure 4.12(f). Le rôle fondamental de la couche isolante de BLT dans l'amélioration de la résistance à la fatigue ferroélectrique est explicitement indiqué par:

- (i) l'augmentation du nombre de cycles de commutations applicables avant claquage de l'hétérostructure lorsque l'épaisseur de la couche de BLT augmente (aucun claquage après 10^{11} cycles de commutations appliqués aux multicouches 110nmBFO/120nmBLT par rapport au claquage après 1.1×10^7 cycles de commutations appliqués aux couches individuelles de BFO);
- (ii) l'amélioration de l'uniformité de l'amplitude de la polarisation en fonction du nombre de cycles appliqués lorsque l'épaisseur de la couche de BLT augmente (variation d'amplitude inférieure à 4% jusqu'à 10^{10} cycles de commutations appliqués aux multicouches

110nmBFO/120nmBLT par rapport à la dégradation d'amplitude $> 4\%$ à 1.1×10^7 cycles de commutations appliqués aux couches individuelles de BFO).

La quasi parfaite superposition des courbes de courants de fuite de faible amplitude [Figure 4.12(g)] mesurées pour une multicouche 110nmBFO/120nmBLT avant et après 10^{11} cycles de commutations appliqués indique qu'aucune augmentation de courant de fuite n'est réellement détectable après sollicitation pendant 10^{11} cycles de commutation, et souligne de nouveau la remarquable performance de ces multicouches en termes de fiabilité des propriétés ferroélectriques.



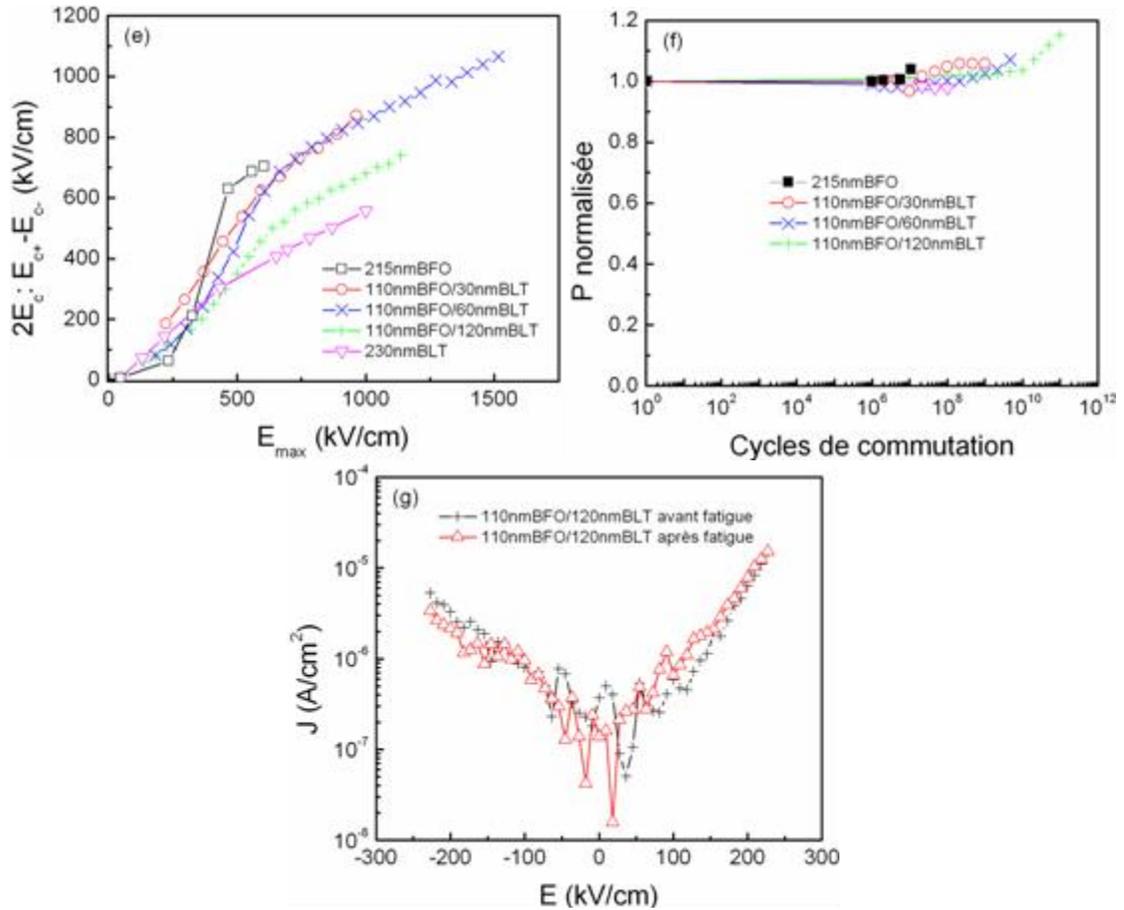


Figure 4.12: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E , (b) $\text{Log}(J)$ vs $\text{Log}(E)$, (c) cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_{r+} - P_{r-}$ (d) et du champ coercitif $2E_c = E_{c+} - E_{c-}$ (e), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} - de multicouches (110nm)[$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$] / BLT pour différentes épaisseurs de la couche de BLT: 30, 60 et 120nm ainsi que pour des couches minces de 230nm de BLT et de couches minces de 215nm de BFO déposées dans les mêmes conditions (c. à d. selon le procédé B avec cible $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$, 8 mTorr O_2 , refroidissement rapide, cf. annexe C) sur STO(111) recouvert de SRO épitaxié. Pour (d) et (e), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz. (f) Caractérisation de la fatigue ferroélectrique des hétérostructures discutées (a) - (e). (g) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E avant et après test de fatigue ferroélectrique pour des multicouches (110nm)[$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$] / (120nm)BLT.

B) Influence de la séquence de dépôt des multicouches sur les propriétés de transport et sur les propriétés ferroélectriques

Nous avons vu au paragraphe précédent que la microstructure et les phases en présence diffèrent selon l'ordre des dépôts des couches de BFO et de BLT dans les multicouches de BFO – BLT déposés sur STO (111) recouvert de SRO épitaxié.

La caractérisation de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué [Figure 4.13(a)] indique que la résistivité des multicouches de type BLT/BFO est plus forte que celle des multicouches BFO/BLT. Cette observation peut être corrélée au fait que la couche mince des multicouches de type BLT/BFO possède une quantité plus faible d'inclusions de maghémite au sein de la couche de BFO et donc une quantité plus faible de défauts structuraux facilitant le transport électrique à travers l'hétérostructure. Toutefois, les caractéristiques de commutations présentées Figure 4.13(c) à (d) indiquent que les multicouches de type BFO/BLT possèdent des propriétés ferroélectriques bien plus performantes que celles des multicouches de type BLT/BFO. En effet, la polarisation rémanente des multicouches de type BLT/BFO est très faible et cela même pour une amplitude du champ électrique maximal appliqué supérieure à 500 kV/cm. De plus, le cycle d'hystérésis des multicouches BLT/BFO [Figure 4.13(b)] présente un phénomène 'd'imprint' indiqué par le décalage du cycle vers des valeurs positives du champ électrique. Cette faible valeur de la polarisation rémanente cumulée au phénomène d'imprint observé sont attribués à la non uniformité de la microstructure de la phase de BFO dans l'épaisseur de la couche de BFO observée Figure 4.10. De tels phénomènes d'imprint peuvent avoir pour origine(s):

- (i) des états de contrainte,
- (ii) un écrantage de domaines induit par les défauts d'alignements des dipôles et/ou
- (iii) la présence de couche de surface de nature différente (variation graduelle de composition, de structure, et/ou de propriétés fonctionnelles aux interfaces, différentes de celle du matériau massif);¹⁸³

fort probablement présente(s) au sein de la couche de BFO compte tenu de la distorsion de microstructure observée.

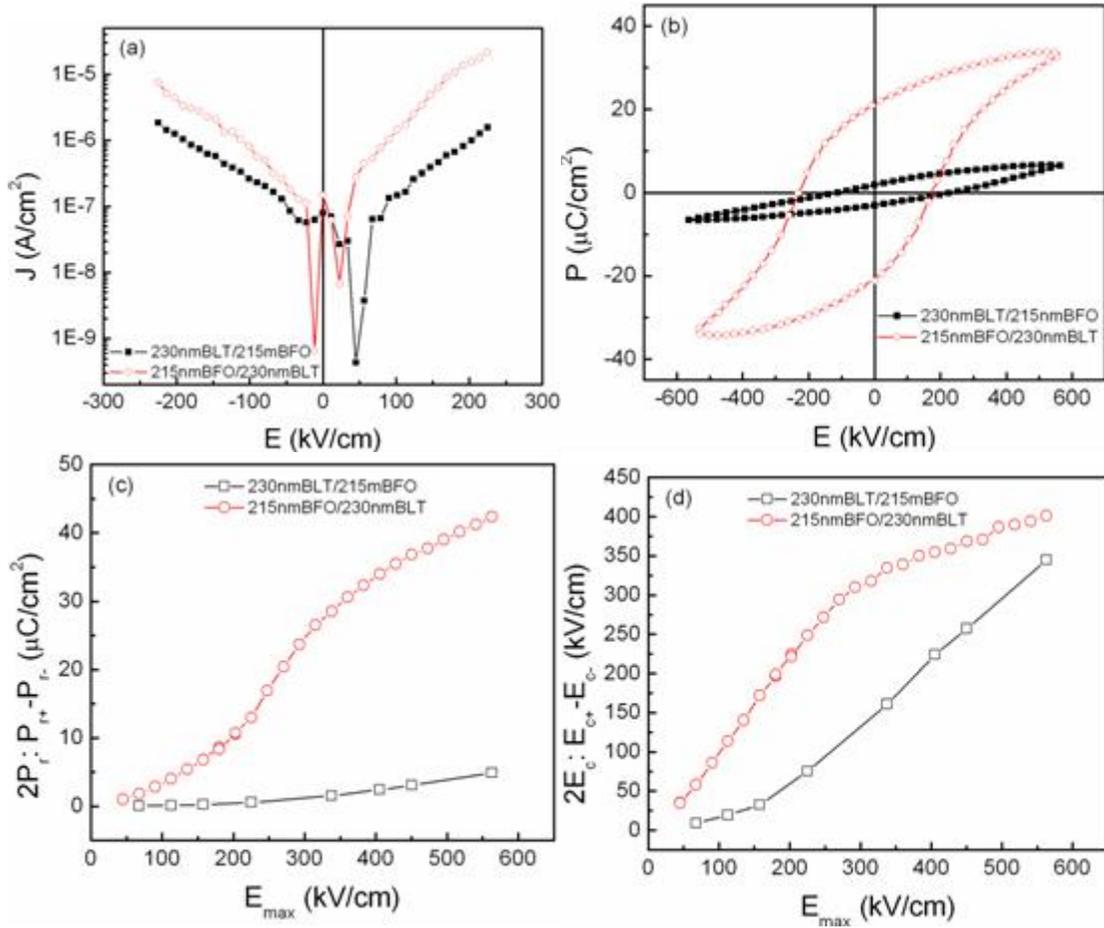


Figure 4.13: (a) Densité de courant de fuite J en fonction du champ électrique appliqué E , (b) cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés à 20 kHz – dépendance de la polarisation rémanente $2P_r = P_{r+} - P_{r-}$ (c) et du champ coercitif $2E_c = E_{c+} - E_{c-}$ (d), en fonction du champ électrique maximum appliqué E_{max} pour des multicouches (210nm)BFO/(230nm)BLT et (230nm)BLT/(210nm)BFO déposées sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ à une température de synthèse de $\sim 700^\circ C$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). Pour (c), et (d), les valeurs ont été estimées à partir de cycles d'hystérésis mesurés à 20 kHz.

4.2.3 Bilan des propriétés ferroélectriques de multicouches BiFeO_3 - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

- (i) L'introduction de la couche de *BLT* réduit considérablement la densité de courant de fuite par rapport à celle des couches individuelles de BFO (de 1 à 3 ordres de grandeur pour des fractions volumiques de BLT comprises entre 20 et 50%) permettant d'augmenter l'amplitude du champ électrique maximal applicable (900 - 1500 kV/cm contre 700 kV/cm pour les couches individuelles de BFO) et de réduire la coercivité (de 15 - 35 %).
- (ii) Compte tenu de la configuration de type: *bi-couche* de matériaux ferroélectriques de nature différente de nos multicouches BFO-BLT, l'anisotropie ferroélectrique des matériaux (*BLT* en particulier) et leur fraction volumique respective dans la multicouche modifient les caractéristiques de commutation des cycles d'hystérésis. Ainsi, pour une orientation (001) du substrat la polarisation rémanente des multicouches BFO/BLT est réduite à de faibles valeurs par rapport à celles des couches individuelles de BFO, tandis que pour une orientation (111) du substrat l'amplitude de polarisation rémanente des multicouches BFO/BLT reste très intéressante (au moins deux fois plus importante que celle du BLT avec $P_r = 20 - 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour des fractions volumiques de BFO dans la multicouche de 50 - 80 %).
- (iii) L'insertion d'une couche de *BLT* augmente également de manière spectaculaire la résistance à la fatigue ferroélectrique des multicouches par rapport aux couches individuelles de BFO (aucune fatigue ressentie après $10^7 - 10^{10}$ cycles de commutations pour des fractions volumique de BLT dans la multicouche de 20 - 50% contre un claquage après $\sim 10^7$ cycles appliqués pour les couches individuelles de BFO).
- (iv) Pour un substrat d'orientation (111), la qualité cristalline supérieure des couches minces de BFO des multicouches de type *BLT/BFO* par rapport à celle de type BFO/BLT (c. à d. une quantité de phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ inférieure), procure une isolation électrique plus importante; toutefois la non uniformité de la microstructure de la phase de BFO au sein de son épaisseur réduit l'amplitude de la polarisation rémanente et introduit un phénomène d'imprint sur le cycle d'hystérésis.

4.3 Propriétés magnétiques de multicouches (nanocomposite) [γ - Fe_2O_3 - BiFeO_3] - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Ce paragraphe présente les mesures de propriétés magnétiques des couches nanocomposites [γ - Fe_2O_3 – BiFeO_3] du système multicouches nanocomposite [γ - Fe_2O_3 – BiFeO_3] - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ déposées sur SrTiO_3 (111) recouvert de SRO(111) discutées au paragraphe précédent, et pour lesquelles la couche mince de BFO fut déposée dans les mêmes conditions de synthèse que la couche mince de BFO individuelle déposée sur STO (111) recouvert de SRO épitaxié (c. à d. selon le procédé A avec cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C) dont les propriétés magnétiques ont été discutées auparavant au paragraphe 3.3.3. Cette partie de l'étude a également été réalisée en collaboration avec François Normandin et le Dr. Teodor Veres à l'Institut des Matériaux Industriel du Conseil National de la Recherche du Canada (IMI NRC-CNRC, Boucherville, Québec, Canada) ainsi que du Dr. Mangala Prasad Singh et du Prof Patrick Fournier du département de physique de l'Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Québec, Canada).

Les caractéristiques des cycles d'hystérésis magnétiques des couches nanocomposites [γ - Fe_2O_3 – BiFeO_3] et des couches minces de BFO individuelles sont récapitulées dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Caractéristiques des cycles d'hystérésis magnétiques des couches nanocomposites [γ - Fe_2O_3 – BiFeO_3].

Configuration		H_C (Oe)	M_R (emu/cc)	M_s (emu/cc)	M_R/M_S
(210nm)BFO procédé A	H longitudinal	~ 0	~ 0	14	~ 0
	H transverse	200	3	14	0.21
(210nm) [$\text{BFO}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$] procédé A	H longitudinal	110	11	55	0.20
	\in au système <u>[$\text{BFO}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$]/BLT</u>	H transverse	110	3	16
(210nm) [$\text{BFO}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$] procédé A	H longitudinal	75	1	16	0.06
	\in au système <u>BLT/[$\text{BFO}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$]</u>	H transverse	75	4	24

La comparaison des cycles d'hystérésis pour un champ magnétique H appliqué dans le plan de la surface du substrat (longitudinal) et perpendiculaire à la surface du substrat (transverse) des couches nanocomposites $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]$ possédant la plus grande proportions d'inclusions de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c. à d., les couches nanocomposites des multicouches $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]/\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, indique que l'aimantation longitudinale de la couche est la plus facile (Figure 4.14). Ceci peut être expliqué par le fait que les propriétés magnétiques de la couche nanocomposite sont similaires à celles des propriétés magnétiques de couches continues qui possèdent généralement un axe facile longitudinal.

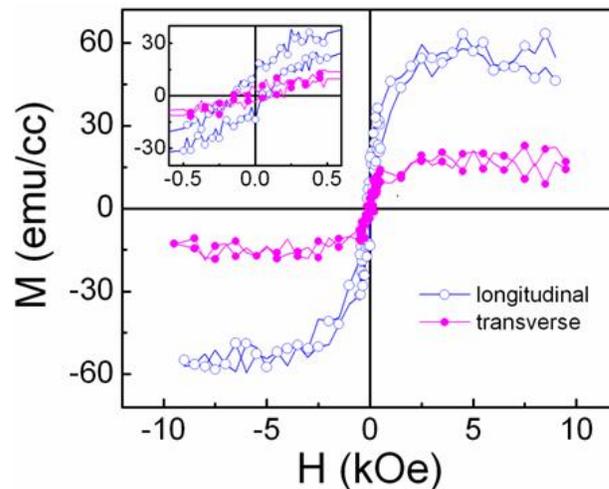


Figure 4.14: Cycles d'hystérésis magnétiques (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) en réponses longitudinale et transverse d'une multicouche (210nm) $[\text{BFO} - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ / (230nm) BLT déposée sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 (111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C).

Pour les couches nanocomposites $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]$ possédant la plus faible quantité de maghémite, c. à d. les couches nanocomposites des multicouches $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}/[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]$, les propriétés des couches sont plutôt déterminées par l'aimantation des colonnes individuelles de maghémite (Figure 4.15). La direction d'aimantation facile dépend dans ce cas, du rapport géométrique hauteur/diamètre des colonnes ferrimagnétiques. Pour un rapport géométrique plus important la direction facile de l'aimantation se situe en principe le long de l'axe des colonnes, c. à d. dans le cas présent, selon la direction $[111]$. Cependant, compte tenu de l'effet contraire des contraintes de compression provenant de la matrice ferroélectrique, cette direction peut être modifiée en une aimantation longitudinale lorsque rapport géométrique hauteur/diamètre des colonnes ferrimagnétiques est faible. Nos expériences confirment cette conclusion. Pour les couches nanocomposites des multicouches $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]/\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pour lesquelles le diamètre des colonnes de maghémite était $\sim 90\text{nm}$

correspondant à un rapport géométrique ~ 1.56 , la direction d'aimantation facile est longitudinale (cf. Figure 4.14), tandis que pour les couches nanocomposites des multicouches $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}/[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]$ pour lesquelles le diamètre des colonnes de maghémite était $\sim 30\text{nm}$ correspondant à un rapport géométrique ~ 5 , l'axe facile d'aimantation de la couche est transverse (Figure 4.15).

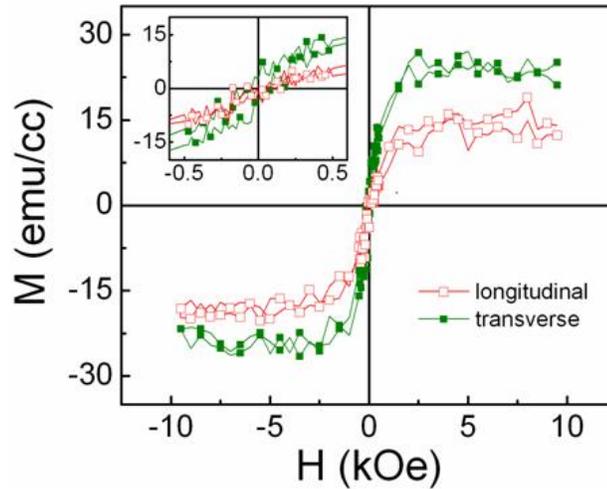


Figure 4.15: Cycles d'hystérésis magnétiques (aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H) en réponses longitudinale et transverse d'une multicouche (230nm) BLT / (210nm) $[\text{BFO} - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ déposée sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 (111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C).

Pour les deux configurations, c. à d. les deux séquences de dépôt, du système multicouches nanocomposite $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3] - \text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, l'aimantation à saturation est inférieure à celle d'une couche mince de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en couche mince) qui est de $\sim 370 \text{ emu/cm}^3$.¹⁸⁴ Cette réduction d'aimantation à saturation est due aux contraintes subies par la phase magnétique de maghémite causées par la phase matrice ferroélectrique de BFO. Cette réduction souligne par la même occasion que la réponse fonctionnelle - et par la même occasion le couplage magnétoélectrique - des multicouches nanocomposites dépendent fortement des interactions élastiques entre phases. D'autre part, l'amplitude de l'aimantation le long de l'axe facile (c. à d. longitudinale pour $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3] / \text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et transverse pour $[\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12} / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]$) est plus importante dans le cas des multicouches $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3] / \text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ puisque la proportion de phase magnétique de maghémite est plus importante.

Nous remarquerons également que l'amplitude de l'aimantation à saturation dans une direction perpendiculaire à l'axe facile $\sim 15 \text{ emu/cc}$ (c. à d. transverse pour $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3] /$

$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et longitudinale pour [$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12} / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$]) correspond à celle de l'aimantation à saturation des couches minces individuelles de BFO déposées dans les mêmes conditions sur STO(111) recouvert de SRO(111). Cette dernière observation ainsi que le caractère faiblement anisotrope du magnétisme au sein des couches minces individuelles de BFO nous suggèrent que $\sim 15\text{emu/cc}$ correspond, dans le cas de nos hétérostructures, à l'amplitude d'aimantation à saturation intrinsèque de couches minces de BiFeO_3 de $\sim 200\text{nm}$.

Nous observons donc que les inclusions de maghémite au sein des couches minces de BFO permettent une amélioration des propriétés magnétiques et que rapport géométrique hauteur/diamètre des colonnes ferrimagnétiques de maghémite contrôle l'anisotropie magnétique des couches nanocomposites [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$].

4.4 Propriétés multiferroïques à l'échelle nanométriques de multicouches (nanocomposite) [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$] - $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Ce paragraphe présente l'analyse des propriétés multiferroïques (c. à d. ferroélectriques et ferrimagnétiques) à l'échelle nanométrique du système multicouches nanocomposite [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$] / $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ déposées sur SrTiO_3 (111) recouvert de SRO (111) discutées au paragraphe précédent. Nous pourrions ainsi observer la configuration des domaines ferroélectriques et magnétiques à la surface des multicouches et visualiser la nature des commutations de la polarisation électrique et de l'aimantation pour confirmer si le caractère multiferroïque de nos multicouches observé précédemment à l'échelle macroscopique peut être contrôlé localement à l'échelle nanométrique.

4.4.1 Réponse piézoélectrique à l'échelle nanométrique

Afin de déterminer les propriétés ferroélectriques à l'échelle nanométrique de nos multicouches [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$] / $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, nous avons caractérisé par microscopie à force piézoélectrique (PFM) la réponse piézoélectrique de multicouches (210nm) [BFO - γ -

Fe_2O_3] / (230nm) BLT déposées sur substrat SrTiO_3 (111) recouvert de SrRuO_3 (111) épitaxiés à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO_3 , 20 mTorr O_2 , refroidissement lent, cf. annexe C). La Figure 4.16 en présente les caractéristiques mesurées.

Les excellentes propriétés ferroélectriques macroscopiques obtenus précédemment et discutés au paragraphe 4.2.2 furent confirmées à l'échelle nanométrique comme l'indiquent les mesures PFM obtenus à partir de grains de BiFeO_3 (Figure 4.16). La surface fut dans un premier temps polarisée sous une tension de -10V selon une superficie de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. À l'intérieur de cette région, une polarisation de direction opposée fut appliquée au sein d'une région de plus petite surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ par une tension de +10V. Les domaines négatifs et positifs de surfaces respectives $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ et $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, sont clairement distinguables sur la Figure 4.16(b), ainsi que la surface non polarisée extérieure à ces régions. L'image PFM indique que la composante de la polarisation perpendiculaire à la surface a bien été commutée d'un état stable à un autre état stable (contrastes clair et sombre à l'intérieur et à l'extérieur de la superficie carrée de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$). Certaines régions ne présentent pas de contraste PFM (en revanche, elles présentent un fort contraste en imagerie MFM cf. Figure 4.18 du paragraphe 4.4.2). Nous considérons que la majorité de ces grains sont des inclusions de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au sein de la couche de BiFeO_3 .

Les cycles d'hystérésis des coefficients piézoélectriques inverses en fonction du champ électrique appliqué des réponses dans le plan de la surface *x-PFM* et hors du plan de la surface *z-PFM* (c. à d. perpendiculaire à la surface) d'un grain de BiFeO_3 , sont illustrés dans la Figure 4.16(c). L'apparente différence de champ coercitif entre la réponse piézoélectrique dans le plan et celle hors plan provient de la complexité du tenseur piézoélectrique pour une symétrie rhomboédrique, comme celle de la phase de BiFeO_3 relaxée de nos multicouches. Ce qui se traduit par la non proportionnalité entre le coefficient piézoélectrique mesuré et la composante de la polarisation le long de la direction de détection (cf. référence [124]). Selon ce scénario, lorsque la polarisation commute, le signe de la réponse dans le plan varie, tandis que pour la réponse hors plan il ne varie pas.¹²⁴ Cependant, nous pouvons tout de même observer une corrélation entre les deux cycles: le signal dans le plan devient maximal (en valeur absolue) lorsque le signal hors plan s'annule.

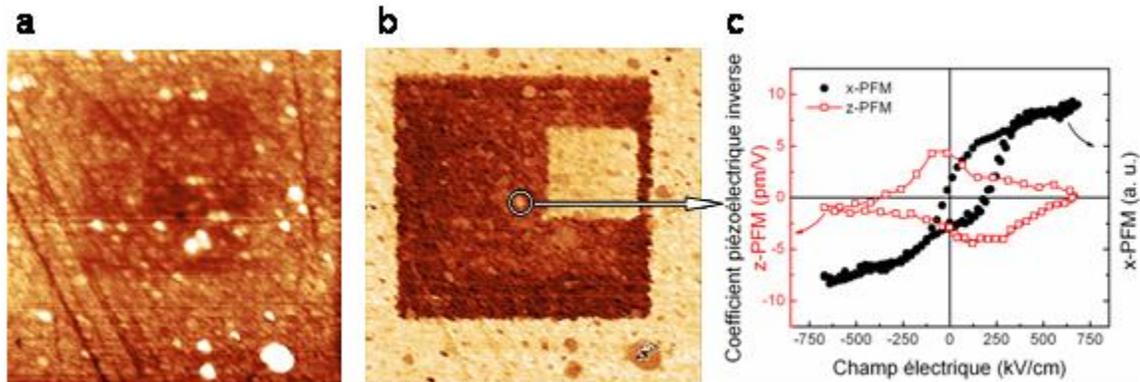


Figure 4.16: Caractérisation par microscopie à force piézoélectrique (PFM) d'une multicouche (210nm) [BFO - γ -Fe₂O₃] / (230nm) BLT déposée sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃(111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$ selon le procédé A (c. à d. cible BiFeO₃, 20 mTorr O₂, refroidissement lent, cf. annexe C). (a) Image topographique AFM ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) et (b) image de la réponse piézoélectrique PFM hors plan ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) après polarisation de la surface sous -10V (aire carrée sombre, $15 \times 15 \mu\text{m}^2$), puis sous +10V pour une région interne de plus faible surface (aire carrée de contraste clair, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). (c) Cycles d'hystérésis du coefficient piézoélectrique en fonction du champ électrique appliqué des réponses dans le plan (x-PFM) et hors plan (z-PFM) d'une région isolée autour d'un grain dont la polarisation fut commutée [région encerclée dans (b)].

4.4.2 Observation des domaines magnétiques et commutation de l'aimantation à l'échelle nanométrique

Comme nous l'avons vu précédemment à la section 4.3 lors de la caractérisation des propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique de nos multicouches [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃] - Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂, l'origine du fort moment magnétique mesuré dans nos multicouches est attribuée principalement aux inclusions épitaxiales de γ -Fe₂O₃. Cette section présente la caractérisation à l'échelle nanométrique de la disposition des domaines magnétiques en surface et de la commutation de l'aimantation par microscopie à force magnétique (MFM) de la même multicouche [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃] / Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂ dont les propriétés ont été présentées au paragraphe précédent. L'analyse des résultats de cette caractérisation nous permettra à la fois de localiser et de déterminer la nature et la configuration des différents domaines magnétiques ainsi que de déterminer le caractère multiferroïque à l'échelle nanométrique de nos multicouches.

A) Réponse magnétique intrinsèque

La **Figure 4.17**, présente la caractérisation magnétique de la surface de la multicouche discutée à la **Figure 4.16** (endroit différent) vierge de toute excitation électrique ou magnétique. Cette caractérisation nous permet de déterminer les propriétés magnétiques intrinsèques de la surface de nos multicouches.

Nous remarquons ici que l'image MFM [Figure 4.17(b)] présente une certaine correspondance avec le contraste de topographie [Figure 4.17(a)]. Toutefois, à l'échelle micronique, différents niveaux de contraste sont clairement distinguables et peuvent être associés à un champ magnétique émergent de la surface. La phase de maghémite se compose donc de domaines magnétiques. Quelques gros grains sortant de la surface, dont le diamètre est compris entre 300 et 400 nm, présentent ainsi un fort contraste magnétique. Nous attribuons ceci au fait que le contraste MFM est sensible aux gradients de champ magnétique, qui sont plus importantes autour des régions topographiques abruptes d'un matériau magnétique. Nous signalons également que, puisque nous observons un contraste pour la composante selon z du gradient de champ magnétique, l'aimantation est orientée perpendiculairement à la surface ce qui suggère que les grains présentent une anisotropie magnétique perpendiculaire consistante avec la configuration colonnaire des inclusions de maghémite au sein des couches minces de BFO de nos multicouches.

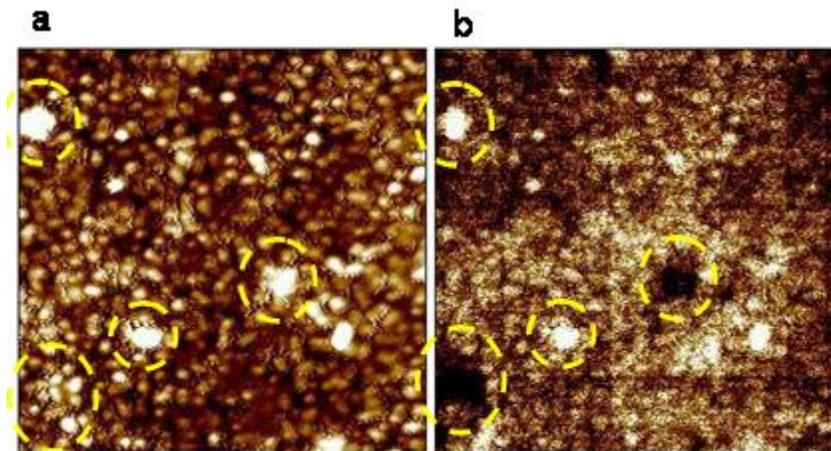


Figure 4.17: Caractérisation par microscopie à force magnétique (MFM) de la surface vierge (non soumise à un champ magnétique) d'une multicouche (210nm) [BFO - γ -Fe₂O₃] / (230nm) BLT déposée sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ (111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$. Topographie AFM (a) et signal MFM (b) (taille des images: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$).

B) Réponse sous champ magnétique appliqué

La réponse sous champ magnétique de la surface de nos multicouches fut déterminée par microscopie à force magnétique à partir de la même surface de la multicouche [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃] / Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂ dont la caractérisation par PFM est présentée Figure 4.16. Ces mesures MFM furent réalisées sous champs magnétiques d'amplitudes opposées de ± 2860 Oe [cf. Figure 4.18(a) et (b)]. L'aimantation de la pointe sonde est telle qu'un contraste clair (différence de phase positive, interaction répulsive) correspond à un gradient de champ magnétique positif (associé à une aimantation sous la pointe de l'AFM orientée vers le haut pour une réponse d'orientation hors du plan de la surface), et vice versa pour un contraste sombre. En conséquence, l'aimantation des inclusions magnétiques pointe majoritairement vers le bas dans la Figure 4.18(a) et vers le haut dans la Figure 4.18(b). Les images MFM montrent que la direction d'aimantation des inclusions de γ -Fe₂O₃ a été commutée de bas en haut (contraste sombre puis clair) lorsque la direction du champ magnétique appliqué fut inversée [Figure 4.18(a) et (b)]. L'uniformité du contraste magnétique provenant de la plupart des inclusions de γ -Fe₂O₃ indique que ces inclusions s'orientent fidèlement au champ magnétique appliqué, bien que certains polydomaines magnétiques peuvent parfois être observés. La région carrée de contraste sombre observée en Figure 4.18(b) correspond à la surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ précédemment polarisée électriquement, et son observation provient des interactions électrostatiques entre la pointe MFM et les charges de surface et/ou les domaines ferroélectriques. Comme nous l'avons mentionné dans la section des dispositifs de caractérisation, la variation de la fréquence présumée provenir uniquement des interactions magnétiques dans la technique MFM, est également sensible au gradient de champ électrique qui est de très forte amplitude en surface des matériaux non-conducteurs tels que les multiferroïques. Ceci produit une superposition des contrastes de contributions magnétique et électrostatique. Cependant, nous ne pouvons pas totalement exclure la possibilité que le couplage magnétoélectrique entre la polarisation du BFO et l'aimantation de la maghémite soit responsable de la non-commutation de l'aimantation dans cette région (ainsi, le contraste serait dans ce cas réellement de nature magnétique).

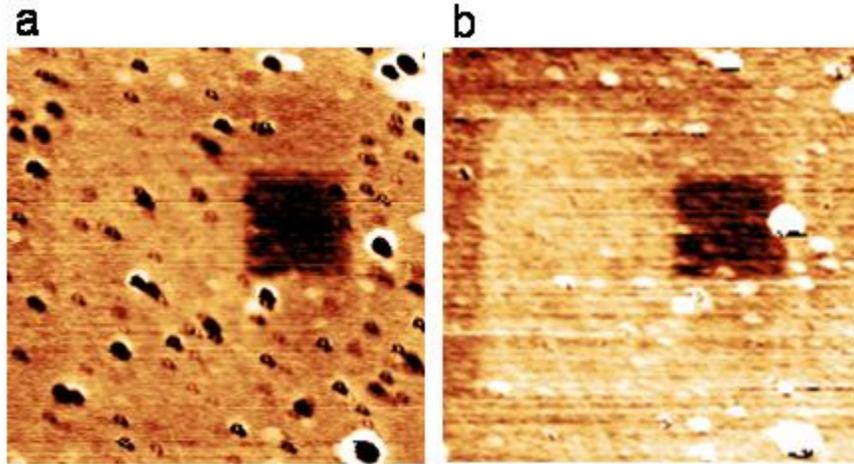


Figure 4.18: Observation de la commutation de l'aimantation par microscopie à force magnétique (MFM) de la surface d'une multicouche (210nm) [BFO - γ -Fe₂O₃] / (230nm) BLT déposée sur substrat SrTiO₃ (111) recouvert de SrRuO₃ (111) épitaxié à une température de synthèse de $\sim 700^\circ\text{C}$. Images MFM ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) après application d'un champ magnétique d'amplitude 2860 Oe (Nord); l'aimantation de la phase magnétique pointe vers le bas et procure un contraste sombre (a), puis après application d'un champ magnétique de direction opposée (Sud) et d'amplitude 2860 Oe, l'aimantation de la phase magnétique pointe vers le haut, et procure un contraste clair (b).

Conclusion

Au cours de cette étude, la croissance épitaxiale d'hétérostructures multicouches multiferroïques à base de couches minces de BiFeO_3 et de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT), en particulier de multicouches $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]$ (nanocomposite auto-assemblé)/BLT, a été réalisée pour la première fois en utilisant l'ablation laser comme technique de dépôt des couches minces. Des substrats de SrTiO_3 recouverts de SrRuO_3 et orientés (001) et (111) furent utilisés pour contrôler l'orientation des couches minces déposées et caractériser les propriétés physiques de ces dernières. Les propriétés structurales, électriques, ferroélectriques et magnétiques furent mesurées et comparées à celles de couches minces épitaxiales individuelles de BLT et de BiFeO_3 .

Les principales conclusions peuvent être résumées comme suit:

En ce qui concerne les couches minces individuelles de BLT:

- (i) La croissance épitaxiales a été obtenue avec succès pour les deux types d'orientations (001) et (111) des substrats avec pour particularité une meilleure qualité cristalline des couches BLT(001) déposées sur $\text{SrRuO}_3(001)/\text{SrTiO}_3(001)$ par rapport à celle des couches BLT(104) déposées sur $\text{SrRuO}_3(111)/\text{SrTiO}_3(111)$ compte tenu de la plus grande complexité du mode de croissance des couches BLT(104) qui s'effectue selon trois variantes de domaines azimutaux.
- (ii) Les propriétés isolantes et ferroélectriques de nos couches minces de BLT correspondent à celles des meilleurs résultats reportés dans la littérature pour ce composé, à savoir une anisotropie très marquée: comportement de type diélectrique pur pour les couches minces BLT(001) et polarisation rémanente de $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ avec forte résistance à la fatigue ferroélectrique pour les couches minces BLT(104).

Pour les couches minces individuelles de BiFeO_3 :

- (i) La synthèse des couches épitaxiales de BiFeO_3 monophasées est délicate et la phase stoechiométrique n'est obtenue que pour une gamme restreinte des conditions de synthèse en dehors de laquelle des phases secondaires telles que Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et/ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se développent lors de la relaxation des contraintes épitaxiales de la phase BiFeO_3 . Une épaisseur restreinte permet cependant de maintenir les contraintes épitaxiales et de stabiliser la phase de BiFeO_3 .

- (ii) Pour les deux type d'orientation du substrat, la polarisation spontanée est orientée selon la direction [111] fidèle à la configuration de la structure cristalline du BiFeO_3 , et de fortes valeurs de polarisations rémanentes sont obtenues lorsque l'épaisseur des couches est suffisante pour s'affranchir des contributions aux interfaces couche mince/électrodes. Cependant, la résistivité ainsi que la résistance à la fatigue ferroélectrique obtenues restent relativement faible compte tenu de la présence de défauts cristallins dans la microstructure (phases secondaires). Réciproquement, les couches minces stoechiométriques de BiFeO_3 , présentent une résistivité plus forte mais aussi une forte coercivité empêchant la complète saturation de la polarisation procurant et ainsi de faibles valeurs de polarisation rémanente.
- (iii) Le comportement magnétique des couches minces épitaxiales de BiFeO_3 est différent de celui antiferromagnétique des monocristaux massifs: la réponse magnétique en fonction du champ magnétique appliqué décrit un cycle d'hystérésis bien défini avec une faible aimantation à saturation $\sim 14 \text{ emu/cm}^3$ cohérente avec la présence de ferromagnétisme faible. Aucune direction facile d'aimantation ne semble être définie.

Enfin, pour nos multicouches à base de couches minces de BiFeO_3 et de BLT:

- (i) L'insertion d'une couche mince de BLT, qui possède un important désaccord de maille avec le BiFeO_3 , favorise la relaxation de la phase de BiFeO_3 des couches minces de BiFeO_3 de nos multicouches, qui s'accompagne du développement de phase(s) secondaire(s).
- (ii) Selon l'ordre de croissance des couches BiFeO_3 et BLT, et l'orientation cristallographique du substrat, la nature et la quantité de phase secondaire développée diffèrent. Pour une orientation (001) du substrat, le mode de croissance des couches de BLT est simple et leur qualité cristalline excellente. C'est pourquoi le paramètre principal dictant à la fois la nature et la quantité de phase secondaire développée au sein des couches minces de BiFeO_3 est la durée pour laquelle la couche de BiFeO_3 est soumise à haute température (dictant la quantité de Bi évaporé au sein de la couche de BiFeO_3). Une configuration BLT/ BiFeO_3 procure alors une importante quantité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ contre une faible quantité de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pour $\text{BiFeO}_3/\text{BLT}$. Pour une orientation (111) du substrat, le mode de croissance des couches de BLT est complexe et affecte le mode de croissance et la qualité cristalline de chaque couche composant l'hétérostructure. De plus, la qualité cristalline (dictant la quantité de site de germination de phase secondaire) semble être le facteur de sélection entre la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (magnérite) déterminant également la quantité de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui se stabilise sous contrainte au sein des couches minces de BiFeO_3 . C'est pourquoi pour cette orientation du

- substrat pour les deux configurations BiFeO₃/BLT et BLT/BiFeO₃, γ -Fe₂O₃ se développe au sein des couches de BiFeO₃, avec une plus importante quantité de γ -Fe₂O₃ pour la configuration BiFeO₃/BLT.
- (iii) L'état de contrainte de la phase de maghémite (contrainte de compression selon la direction de croissance) est dicté par la relation épitaxiale entre la maghémite et la phase de BiFeO₃ et non par la relation épitaxiale avec la couche support de croissance de la couche composite [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃]. Ce qui confère à nos couches composites [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃] un caractère épitaxial en 3 dimensions, c. à d., épitaxie latérale entre les phases de BiFeO₃ et γ -Fe₂O₃ et épitaxie de chacune des phase avec la couche support de croissance de la couche composite [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃].
 - (iv) L'introduction de la couche de BLT réduit considérablement la densité de courant de fuite par rapport à celle des couches individuelles de BiFeO₃ permettant ainsi d'augmenter l'amplitude du champ électrique maximal applicable, ainsi que de réduire la coercivité, et de disposer d'une forte résistance à la fatigue ferroélectrique.
 - (v) Compte tenu de la configuration de type: bicouche de deux matériaux ferroélectriques différents, l'anisotropie ferroélectrique du BLT et/ou sa fraction volumique dans la multicouche, modifient les caractéristiques de commutation des cycles d'hystérésis. Ainsi, pour une orientation (001) du substrat la polarisation rémanente des multicouches BiFeO₃/BLT est faible, tandis que pour une orientation (111) du substrat elle est très intéressante : $P_r \geq 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Toutefois pour cette même orientation du substrat, la non uniformité de la microstructure de la phase de BiFeO₃ des multicouches BLT/BiFeO₃ réduit l'amplitude de la polarisation rémanente et introduit un phénomène d'imprint sur le cycle d'hystérésis.
 - (vi) Les inclusions de maghémite au sein des couches minces de BiFeO₃ permettent une amélioration des propriétés magnétiques et le rapport géométrique hauteur/diamètre des colonnes ferrimagnétiques de maghémite contrôle l'anisotropie magnétique des couches nanocomposites [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃]. Ainsi, pour les multicouches BLT/[γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃] possédant un rapport géométrique hauteur/diamètre des colonnes ferrimagnétiques important, la direction facile d'aimantation se situe le long de l'axe des colonnes (c. à d. selon [111]) et l'aimantation à saturation selon l'axe facile est $24 \text{ emu}/\text{cm}^3$, tandis que pour les multicouches [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃]/BLT, pour lesquelles ce rapport est réduit, la direction facile est de même nature que celle de couches minces magnétiques monophasées uniformes et se situe dans le plan de la surface des films avec une aimantation à saturation selon l'axe facile de 55

emu/cm³. Compte tenu de l'état contraint de la phase de maghémite, l'aimantation à saturation est inférieure à celle d'une couche mince de maghémite pure.

- (vii) Par l'intermédiaire des techniques de microscopies à forces piézoélectrique et magnétique nous avons prouvé que les propriétés ferroïques, respectivement la ferroélectricité du BiFeO₃ et le ferrimagnétisme de γ -Fe₂O₃, coexistent simultanément au sein des couches nanocomposites [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃] de nos multicouches à l'échelle nanométrique. Ces résultats indiquent que nos multicouches conservent un caractère multiferroïque contrôlable même à une échelle aussi restreinte.

Perspectives

La possibilité de fabriquer des hétérostructures multiferroïques épitaxiales [γ -Fe₂O₃ – BiFeO₃] (nanocomposite auto-assemblé)/BLT de haute qualité possédant une haute résistivité, une forte polarisation rémanente, une haute résistance à la fatigue ferroélectrique et une amplitude d'aimantation à saturation intéressante laisse envisager de nombreuses opportunités.

- (i) La haute résistivité, la forte amplitude de polarisation rémanente et la haute résistance à la fatigue ferroélectrique de telles hétérostructures constituent une alternative très intéressante en tant que système ferroélectrique pour le remplacement de l'actuel et populaire PZT, puisque ces hétérostructures ne comportent pas de Pb et sont donc préférables pour l'environnement. Cependant afin de disposer de telles propriétés ferroélectriques pour nos hétérostructures, l'orientation du substrat utilisable est restreinte compte tenu de l'anisotropie ferroélectrique du BLT. Toutefois, des couches minces épitaxiales de BLT(104) possédant les propriétés ferroélectriques des couches BLT(104) déposées sur SrRuO₃/SrTiO₃(111), peuvent être synthétisée à partir de Si(100) en utilisant une hétérostructure SrRuO₃/Pt/YSZ/Si(100) comme support de croissance.³⁵ Ceci permet d'envisager la possibilité d'intégrer nos multicouches aux technologies silicium pour des applications en microélectroniques.
- (ii) Les restrictions d'orientation et de nature du substrat concernent également la formation de la couche nanocomposite épitaxiale [γ -Fe₂O₃ – BiFeO₃] procurant le caractère multiferroïque intéressant de nos multicouches. Cette dernière nécessite un substrat possédant une structure cristalline ainsi qu'une orientation cristallographique particulière pour que la croissance du BLT puisse être épitaxiale et selon un mode de croissance complexe. Cependant, la croissance épitaxiales de couches BLT(104) sur SrRuO₃/Pt/YSZ/Si(100)³⁵ évoquée précédemment, se réalise selon de multiples variantes

azimutales traduisant un mode de croissance encore plus complexe que celui des couches BLT(104) déposées sur $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$. Ces observations laissent cependant penser qu'il est possible de réaliser la complète fonctionnalité des multicouches $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]/\text{BLT}$ évoquée dans notre étude pour les technologies silicium.

- (iii) La modification des réponses magnétique et piézoélectrique des couches composites $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3]$ de nos multicouches par rapport à celles des composantes monophasées considérées individuellement (respectivement, le magnétisme pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la piézoélectricité/ferroélectricité pour BiFeO_3) témoigne du rôle des contraintes épitaxiales entre les deux phases. Cette modification indique que des fortes interactions élastiques existent entre ces phases et suggère la présence d'un fort *couplage magnétoélectrique* au sein de la couche composite. Nos résultats préliminaires sur l'observation de la variation de la constante diélectrique (exprimé en termes de capacité) lors de la variation de l'orientation du champ magnétique appliqué indiquent qu'un changement de la réponse électrique peut être induit par une excitation magnétique (figure 5.1). Le caractère peu reproductible des résultats, c. à d. large distribution de la valeur de la constante diélectrique sans champ appliqué (que nous attribuons à la faible amplitude de champ magnétique fournie par notre aimant ≤ 2860 Oe), nécessite une étude plus approfondie.

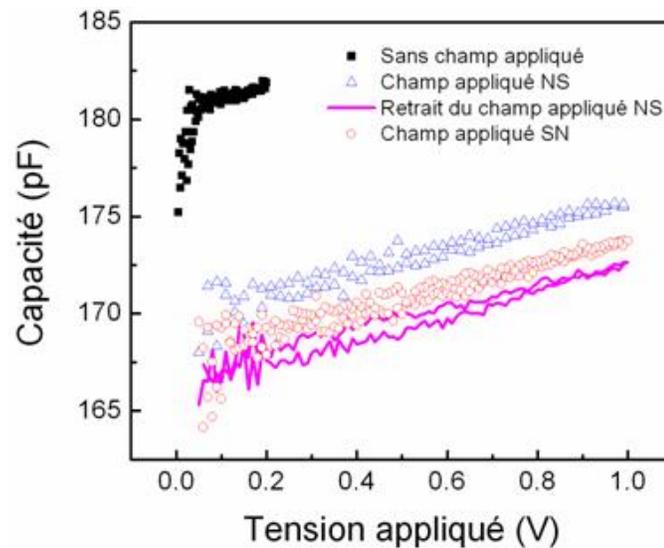


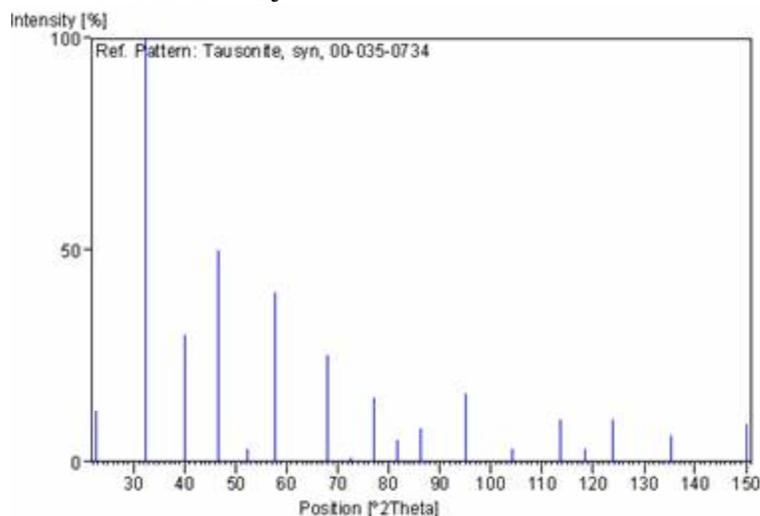
Figure 5.1: Capacités en fonction de la tension (alternative) appliquée d'une multicouche $[\text{BFO} - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3](111)/\text{BLT}(104)$ déposée sur substrat $\text{SrTiO}_3(111)$ recouvert de $\text{SrRuO}_3(111)$ pour une succession d'excitations magnétiques de différentes natures. Ordre chronologique des excitations magnétiques: aucun champ appliqué; application d'un champ magnétique d'amplitude ~ 2860 Oe de direction Nord vers Sud NS dans le plan de la surface du substrat; retrait du champ appliqué; application d'un champ magnétique d'amplitude ~ 2860 Oe de direction Sud vers Nord SN dans le plan de la surface du substrat.

Annexes

- **Annexe A : Spectrogrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)**
- **Annexe B : Estimation de la température de synthèse**
- **Annexe C : Synthèse par PLD des hétérostructures à base de BiFeO_3**
- **Annexe D : Distinction entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 par Spectroscopie de photoélectrons (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)**

Annexe A - Spectrogrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)**SrTiO₃**Code de référence de fichier PDF: 00-035-0734; groupe ponctuel: cubique Pm-3m; $a = 3.905 \text{ \AA}$.**Liste des réflexions du SrTiO₃**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	1	0	0	3.9	22.783	12
2	1	1	0	2.759	32.424	100
3	1	1	1	2.253	39.985	30
4	2	0	0	1.952	46.485	50
5	2	1	0	1.746	52.358	3
6	2	1	1	1.594	57.796	40
7	2	2	0	1.381	67.805	25
8	3	0	0	1.302	72.545	1
9	3	1	0	1.235	77.177	15
10	3	1	1	1.1774	81.724	5
11	2	2	2	1.1273	86.206	8
12	3	2	1	1.0437	95.131	16
13	4	0	0	0.9765	104.154	3
14	4	1	1	0.9205	113.613	10
15	3	3	1	0.8959	118.59	3
16	4	2	0	0.8731	123.832	10
17	3	3	2	0.8325	135.423	6
18	4	2	2	0.7972	150.147	9

Spectrogramme XRD θ - 2θ du SrTiO_3  SrRuO_3

- (i) Code de référence de fichier PDF: 01-079-0735; groupe ponctuel: orthorhombique Pbnm; $a = 5.567 \text{ \AA}$, $b = 5.5304 \text{ \AA}$, et $c = 7.844 \text{ \AA}$.
- (ii) Code de référence de fichier PDF: 01-087-1243; groupe ponctuel: cubique Pm-3m; $a = 3.954 \text{ \AA}$.

Liste des réflexions du SrRuO_3

Système orthorhombique (01-079-735)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	1	0	1	4.53997	19.537	0.1
2	1	1	0	3.92346	22.645	7.1
3	1	1	1	3.50904	25.362	0.4
4	2	0	0	2.7835	32.131	31.7
5	1	1	2	2.77389	32.246	100
6	0	2	0	2.7652	32.35	73.8
7	0	2	1	2.60792	34.359	0.3
8	2	1	0	2.48634	36.096	0.1
9	1	2	0	2.47652	36.244	0.1
10	2	1	1	2.37014	37.931	0.5
11	1	2	1	2.36163	38.073	0.4
12	2	0	2	2.26998	39.674	0.5
13	0	2	2	2.26002	39.856	0.6
14	1	1	3	2.1759	41.466	0.2
15	2	1	2	2.09997	43.039	0.1
16	1	2	2	2.09404	43.167	0.2
17	2	2	0	1.96173	46.241	36.5
18	2	2	1	1.90312	47.752	0.4
19	0	2	3	1.89991	47.837	0.3
20	3	0	1	1.80583	50.499	0.1

Annexe 1. Spectorgrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)

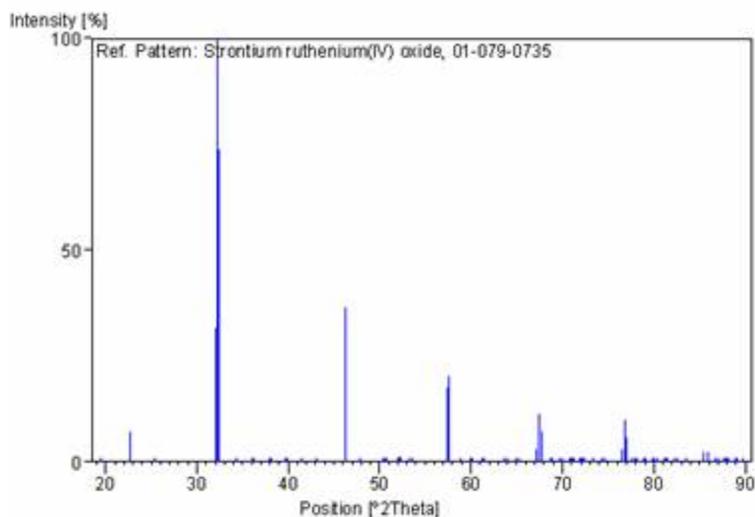
21	2	1	3	1.80183	50.619	0.1
22	1	2	3	1.79808	50.732	0.1
23	3	1	0	1.75927	51.934	0.3
24	2	2	2	1.75452	52.085	1.3
25	1	3	0	1.75001	52.229	1.1
26	3	1	1	1.71663	53.324	0.1
27	1	3	1	1.70803	53.614	0.4
28	3	1	2	1.6052	57.355	17.4
29	0	2	4	1.59816	57.631	20.2
30	2	2	3	1.56922	58.797	0.1
31	3	2	0	1.54086	59.989	0.1
32	1	2	4	1.53746	60.135	0.1
33	3	0	3	1.51332	61.196	0.1
34	1	0	5	1.5101	61.341	0.1
35	2	3	1	1.50828	61.423	0.1
36	3	1	3	1.45966	63.704	0.1
37	1	3	3	1.45436	63.963	0.2
38	3	2	2	1.43417	64.974	0.1
39	2	3	2	1.43102	65.134	0.1
40	4	0	0	1.39175	67.212	3.2
41	2	2	4	1.38695	67.475	11.3
42	0	4	0	1.3826	67.716	7.3
43	0	2	5	1.36458	68.735	0.1
44	0	4	1	1.36161	68.906	0.2
45	4	1	0	1.34967	69.603	0.1
46	1	4	0	1.34184	70.068	0.1
47	4	1	1	1.33013	70.777	0.1
48	3	2	3	1.32684	70.979	0.1
49	1	2	5	1.32534	71.071	0.1
50	1	4	1	1.32263	71.239	0.1
51	4	0	2	1.31163	71.929	0.1
52	3	1	4	1.30957	72.06	0.2
53	3	3	0	1.30782	72.172	0.1
54	1	3	4	1.30574	72.305	0.3
55	0	4	2	1.30396	72.419	0.2
56	3	3	1	1.29002	73.328	0.1
57	4	1	2	1.27623	74.253	0.1
58	1	4	2	1.2696	74.706	0.1
59	4	2	0	1.24317	76.578	2.9
60	3	3	2	1.24067	76.76	9.8
61	2	4	0	1.23826	76.937	5.8
62	4	2	1	1.22785	77.711	0.1
63	2	2	5	1.22526	77.906	0.1
64	2	4	1	1.22311	78.069	0.2
65	3	2	4	1.21162	78.953	0.1
66	2	3	4	1.20972	79.101	0.1
67	4	1	3	1.19933	79.923	0.1
68	3	0	5	1.19809	80.023	0.1
69	1	4	3	1.19383	80.366	0.1
70	4	2	2	1.18507	81.084	0.1

Annexe 1. Spectorgrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)

71	2	0	6	1.18339	81.223	0.1
72	0	2	6	1.18197	81.341	0.1
73	2	4	2	1.18081	81.438	0.1
74	3	3	3	1.16968	82.38	0.1
75	1	3	5	1.16819	82.508	0.1
76	2	1	6	1.1572	83.466	0.1
77	1	2	6	1.1562	83.554	0.1
78	4	0	4	1.13499	85.482	2.2
79	0	4	4	1.13001	85.949	2.4
80	4	2	3	1.12274	86.643	0.1
81	2	4	3	1.11912	86.993	0.2
82	4	1	4	1.11182	87.709	0.1
83	4	3	0	1.11075	87.815	0.1
84	3	4	0	1.1087	88.019	0.1
85	1	4	4	1.10743	88.146	0.1
86	4	3	1	1.09978	88.92	0.1
87	2	3	5	1.09792	89.111	0.1
88	5	1	0	1.0915	89.776	0.1

Système cubique (01-087-1243)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	1	0	0	3.954	22.468	5.7
2	1	1	0	2.7959	31.985	100
3	1	1	1	2.28284	39.441	0.8
4	2	0	0	1.977	45.863	27.4
5	2	1	0	1.76828	51.65	1.4
6	2	1	1	1.61421	57.005	30.8
7	2	2	0	1.39795	66.874	12.6
8	2	2	1	1.318	71.528	0.5
9	3	1	0	1.25036	76.058	11.1
10	3	1	1	1.19218	80.5	0.1
11	2	2	2	1.14142	84.887	3.4
12	3	2	0	1.09664	89.243	0.2

Spectrogramme XRD 0-20 du SrRuO₃**Bi₄Ti₃O₁₂**

Code de référence de fichier PDF: 00-035-0795; groupe ponctuel: orthorhombique C^{***}; $a = 5.4489 \text{ \AA}$, $b = 5.4100 \text{ \AA}$, et $c = 32.8150 \text{ \AA}$.

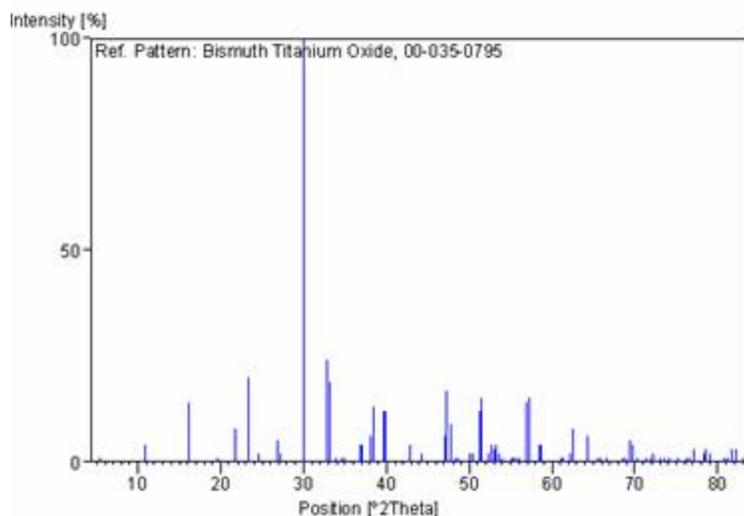
Liste des réflexions du Bi₄Ti₃O₁₂

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	0	2	0	16.4773	5.359	1
2	0	4	0	8.20569	10.773	4
3	0	6	0	5.46862	16.195	14
4	0	4	1	4.51943	19.627	1
5	0	8	0	4.1013	21.651	8
6	1	1	1	3.8135	23.307	20
7	1	3	1	3.62273	24.553	2
8	1	5	1	3.31137	26.903	5
9	0	10	0	3.2811	27.156	2
10	1	7	1	2.9706	30.058	100
11	0	12	0	2.73433	32.725	14
12	2	0	0	2.72478	32.843	24
13	0	0	2	2.70461	33.095	19
14	1	9	1	2.6447	33.867	1
15	2	4	0	2.5854	34.668	1
16	0	4	2	2.56982	34.885	1
17	2	6	0	2.43832	36.832	4
18	0	6	2	2.42472	37.046	4
19	1	11	1	2.35658	38.158	6
20	0	14	0	2.34358	38.378	13
21	2	8	0	2.26968	39.679	12
22	0	8	2	2.25811	39.891	12
23	1	13	1	2.10896	42.846	4
24	0	16	0	2.05044	44.132	2
25	2	12	0	1.9307	47.028	6
26	2	0	2	1.91928	47.325	17

Annexe 1. Spectorgrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)

27	1	15	1	1.90071	47.816	9
28	1	11	2	1.88154	48.334	1
29	2	4	2	1.8684	48.696	1
30	0	18	0	1.82292	49.993	2
31	2	6	2	1.8112	50.339	2
32	2	14	0	1.77708	51.375	12
33	0	14	2	1.77159	51.546	15
34	1	13	2	1.74787	52.298	2
35	2	8	2	1.73861	52.598	4
36	1	17	1	1.72461	53.058	3
37	3	1	1	1.71968	53.222	4
38	1	1	3	1.70936	53.569	2
39	3	3	1	1.70116	53.848	1
40	3	5	1	1.66473	55.125	1
41	1	5	3	1.65643	55.425	1
42	0	8	3	1.65035	55.647	1
43	0	20	0	1.64038	56.015	1
44	3	7	1	1.61609	56.933	14
45	1	7	3	1.60802	57.245	15
46	1	19	1	1.5749	58.564	4
47	2	12	2	1.57087	58.729	4
48	2	18	0	1.51505	61.119	1
49	0	18	2	1.51178	61.265	1
50	3	11	1	1.49137	62.196	2
51	1	11	3	1.48485	62.5	8
52	1	21	1	1.44742	64.307	6
53	3	13	1	1.42281	65.557	1
54	1	13	3	1.41679	65.871	1
55	0	20	2	1.40235	66.637	1
56	2	10	3	1.3671	68.59	1
57	4	0	0	1.36193	68.887	1
58	3	15	1	1.35298	69.408	5
59	1	15	3	1.34838	69.679	4
60	1	23	1	1.33743	70.333	1
61	4	6	0	1.32178	71.292	1
62	0	6	4	1.31255	71.871	1
63	2	22	0	1.30837	72.136	2
64	0	22	2	1.30651	72.255	2
65	4	8	0	1.29289	73.139	1
66	3	17	1	1.28483	73.673	1
67	3	1	3	1.27875	74.082	1
68	0	26	0	1.26193	75.239	1
69	2	20	2	1.24743	76.269	1
70	1	25	1	1.24206	76.658	1
71	3	7	3	1.23471	77.199	3
72	3	19	1	1.2195	78.344	2
73	1	19	3	1.2159	78.621	3
74	2	0	4	1.21154	78.959	2
75	4	6	2	1.18772	80.865	1
76	3	21	0	1.18452	81.129	1

77	2	6	4	1.18282	81.27	1
78	4	14	0	1.17769	81.699	3
79	0	28	0	1.17173	82.204	3
80	2	8	4	1.16184	83.058	1

Spectrogramme XRD θ - 2θ du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  BiFeO_3

- (i) Code de référence de fichier PDF: 01-086-1518; groupe ponctuel: rhomboédrique R3c; $a = b = 5.5775 \text{ \AA}$, $c = 13.8616 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.
- (ii) Code de référence de fichier PDF: 01-074-2016; groupe ponctuel: rhomboédrique (pseudo-cubique) R3m; $a = 3.9620 \text{ \AA}$ et $\alpha = 89.4^\circ$.

Liste des réflexions du BiFeO_3

Système rhomboédrique (01-086-1518)

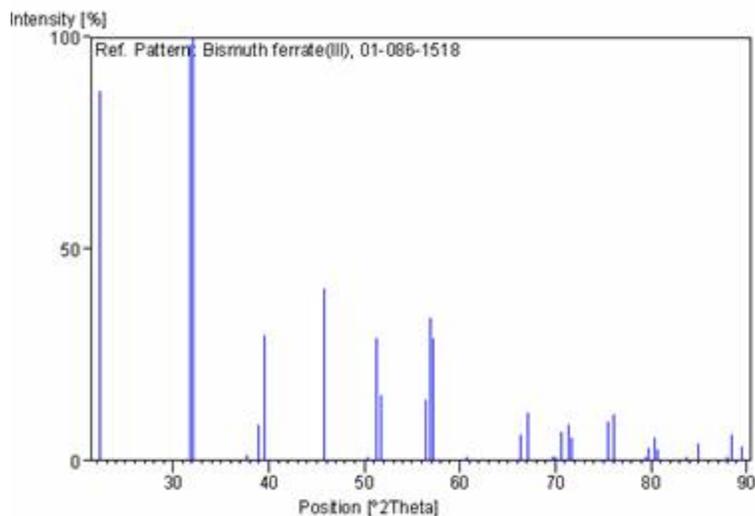
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	0	1	2	3.96281	22.417	87.2
2	1	0	4	2.81571	31.754	98.4
3	1	1	0	2.78875	32.069	100
4	1	1	3	2.38758	37.644	1.3
5	0	0	6	2.31027	38.953	8.7
6	2	0	2	2.28063	39.481	29.5
7	0	2	4	1.98141	45.755	40.8
8	2	1	1	1.81003	50.374	0.4
9	1	1	6	1.77908	51.313	28.8
10	1	2	2	1.76544	51.739	15.5
11	0	1	8	1.63094	56.368	14.4
12	2	1	4	1.61522	56.966	33.9
13	3	0	0	1.61009	57.165	28.9
14	1	2	5	1.52474	60.689	0.1
15	2	0	8	1.40786	66.342	6.3
16	2	2	0	1.39437	67.069	11.4

Annexe 1. Spectorgrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)

17	1	1	9	1.34823	69.688	0.1
18	2	1	7	1.34226	70.043	0.1
19	1	3	1	1.33238	70.639	7
20	0	3	6	1.32094	71.344	8.4
21	3	1	2	1.31533	71.695	5.6
22	1	2	8	1.25678	75.601	9.3
23	1	3	4	1.24955	76.116	10.9
24	3	1	5	1.20622	79.376	0.2
25	0	2	10	1.20222	79.693	3.2
26	2	2	6	1.19379	80.37	5.4
27	0	4	2	1.18964	80.708	2.8
28	0	0	12	1.15513	83.649	0.5
29	4	0	4	1.14031	84.989	4
30	1	3	7	1.1096	87.929	0.1
31	3	2	1	1.104	88.491	6.3
32	2	3	2	1.09424	89.491	3.3

Système pseudo-cubique (01-074-2016)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	1	0	0	3.96157	22.424	72.1
2	1	1	0	2.81588	31.752	98.9
3	1	-1	0	2.78685	32.092	100
4	1	1	1	2.31129	38.936	11.6
5	1	-1	1	2.27935	39.504	33.5
6	2	0	0	1.98078	45.771	47.8
7	2	1	0	1.77906	51.314	23
8	2	-1	0	1.76437	51.773	15
9	2	1	1	1.63145	56.349	13.6
10	2	-1	1	1.61452	56.993	15.5
11	1	-2	1	1.60899	57.207	18.7
12	2	2	0	1.40794	66.338	9.3
13	2	-2	0	1.39342	67.12	13.2
14	2	2	1	1.33286	70.61	6.1
15	3	0	0	1.32052	71.37	7.6
16	2	-2	1	1.31448	71.749	2.7
17	3	1	0	1.25667	75.609	10.3
18	3	-1	0	1.24888	76.165	11.3
19	3	1	1	1.20241	79.678	3.3
20	3	-1	1	1.19333	80.407	3
21	1	-3	1	1.18887	80.771	3
22	2	2	2	1.15565	83.603	0.8
23	2	-2	2	1.13968	85.047	5.2
24	3	2	0	1.10404	88.487	5.5
25	3	-2	0	1.09352	89.566	2.4

Spectrogramme XRD 0-20 du BiFeO₃Bi₂O₃

Code de référence de fichier PDF: 00-041-1449; groupe ponctuel: monoclinique P21/c; $a = 5.8499 \text{ \AA}$, $b = 8.1698 \text{ \AA}$, $c = 7.5123 \text{ \AA}$ et $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112.988^\circ$.

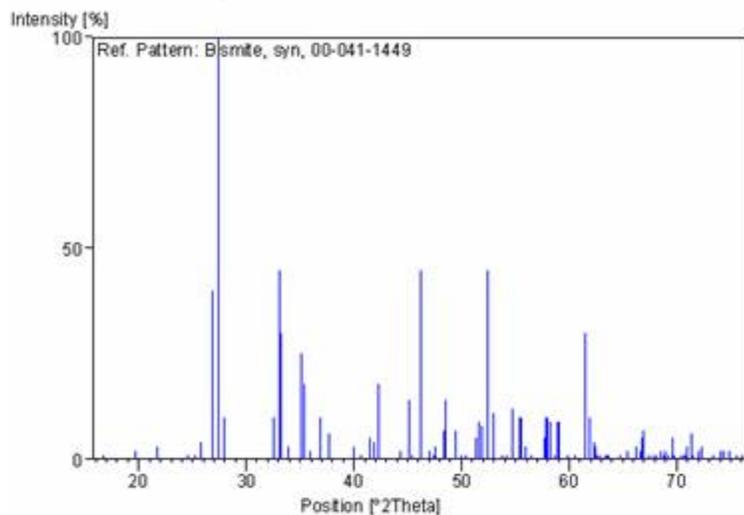
Liste des réflexions du Bi₂O₃

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	0	1	1	5.279	16.781	1
2	-1	1	1	4.5	19.713	2
3	0	2	0	4.088	21.722	3
4	-1	0	2	3.622	24.558	1
5	0	2	1	3.517	25.303	1
6	0	0	2	3.456	25.757	4
7	1	1	1	3.309	26.923	40
8	1	2	0	3.255	27.378	100
9	0	1	2	3.184	28.001	10
10	-2	1	1	2.754	32.485	10
11	-1	2	2	2.709	33.04	45
12	2	0	0	2.693	33.242	30
13	0	2	2	2.639	33.942	3
14	-2	1	2	2.5586	35.043	25
15	0	3	1	2.5331	35.407	18
16	1	0	2	2.499	35.907	2
17	1	3	0	2.43	36.963	10
18	1	1	2	2.3905	37.596	6
19	-2	2	2	2.2493	40.054	3
20	0	1	3	2.219	40.625	1
21	1	3	1	2.1761	41.462	5
22	-2	1	3	2.1551	41.885	4
23	1	2	2	2.1323	42.354	18

Annexe 1. Spectorgrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)

24	0	4	0	2.0433	44.295	2
25	0	2	3	2.0079	45.118	14
26	-2	3	1	1.9933	45.467	1
27	0	4	1	1.9591	46.306	45
28	-3	0	2	1.9321	46.992	2
29	-2	3	2	1.9152	47.432	1
30	1	4	0	1.9097	47.577	3
31	-3	1	2	1.8792	48.398	7
32	-1	0	4	1.8727	48.577	14
33	-1	3	3	1.8421	49.437	7
34	1	1	3	1.8241	49.959	1
35	2	0	2	1.8094	50.393	1
36	-1	4	2	1.7794	51.303	5
37	-2	1	4	1.7687	51.636	2
38	2	1	2	1.7665	51.706	9
39	0	3	3	1.7597	51.92	8
40	-3	2	1	1.7455	52.375	45
41	2	3	1	1.7264	52.999	11
42	-1	2	4	1.7023	53.809	1
43	0	1	4	1.6918	54.17	1
44	-2	4	1	1.6746	54.773	12
45	-2	2	4	1.6561	55.437	10
46	2	2	2	1.6545	55.495	10
47	3	2	0	1.6433	55.907	3
48	-2	4	2	1.628	56.479	1
49	-3	0	4	1.595	57.756	5
50	0	2	4	1.5922	57.867	10
51	0	5	1	1.5903	57.943	10
52	-1	4	3	1.5822	58.268	9
53	-3	3	1	1.5749	58.564	1
54	-3	1	4	1.565	58.971	9
55	1	5	0	1.5635	59.033	9
56	-1	3	4	1.5431	59.893	1
57	0	4	3	1.5289	60.507	1
58	2	3	2	1.5068	61.49	30
59	-3	3	3	1.4995	61.822	10
60	1	5	1	1.4893	62.292	4
61	1	0	4	1.486	62.446	3
62	3	2	1	1.4839	62.544	1
63	0	5	2	1.4775	62.846	1
64	-2	1	5	1.4652	63.435	1
65	-4	0	2	1.4626	63.561	1
66	0	3	4	1.4598	63.697	1
67	-4	1	2	1.4394	64.709	1
68	-2	5	1	1.4263	65.377	2
69	-4	1	1	1.4093	66.266	3
70	-3	4	2	1.4031	66.597	2
71	-2	2	5	1.3991	66.812	5
72	-2	5	2	1.3974	66.904	7
73	3	0	2	1.3871	67.467	1

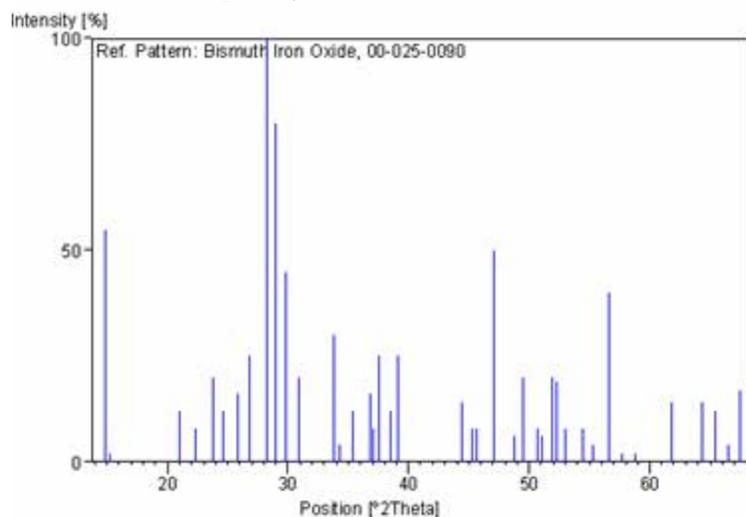
74	1	4	3	1.3798	67.872	1
75	3	3	1	1.375	68.142	1
76	3	1	2	1.3674	68.573	2
77	0	1	5	1.3636	68.791	1
78	0	6	0	1.3614	68.918	2
79	-2	4	4	1.3552	69.278	1
80	-4	2	1	1.3503	69.565	2
81	-3	4	3	1.3488	69.654	5
82	4	0	0	1.3463	69.802	1
83	0	6	1	1.336	70.42	1
84	0	5	3	1.3329	70.608	1
85	-4	1	4	1.3298	70.797	1
86	4	1	0	1.3284	70.883	3
87	-1	6	1	1.3202	71.39	6
88	-2	5	3	1.3187	71.484	1
89	0	2	5	1.31	72.033	2
90	2	3	3	1.3055	72.32	3
91	1	3	4	1.3043	72.397	1
92	-4	3	2	1.2885	73.429	1
93	-4	2	4	1.2795	74.031	2
94	1	6	1	1.2743	74.384	2
95	-4	3	1	1.2665	74.921	2
96	-3	4	4	1.2568	75.6	1
97	2	0	4	1.2497	76.106	1

Spectrogramme XRD 0-20 du Bi_2O_3  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Code de référence de fichier PDF: 00-025-0090; groupe ponctuel: orthorhombique Pbam; $a = 7.9650 \text{ \AA}$, $b = 8.4400 \text{ \AA}$, $c = 5.9940 \text{ \AA}$.

Liste des réflexions du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	0	0	1	5.99	14.777	55
2	1	1	0	5.83	15.185	2
3	0	2	0	4.22	21.035	12
4	2	0	0	3.98	22.319	8
5	1	2	0	3.73	23.836	20
6	2	1	0	3.6	24.71	12
7	0	2	1	3.45	25.803	16
8	2	0	1	3.319	26.84	25
9	1	2	1	3.162	28.2	100
10	2	1	1	3.083	28.938	80
11	0	0	2	2.996	29.797	45
12	2	2	0	2.895	30.862	20
13	1	3	0	2.654	33.745	30
14	2	2	1	2.612	34.304	4
15	3	1	0	2.532	35.423	12
16	0	2	2	2.443	36.759	16
17	1	3	1	2.426	37.026	8
18	2	0	2	2.395	37.523	25
19	1	2	2	2.336	38.507	12
20	2	1	2	2.305	39.046	25
21	1	4	0	2.0394	44.384	14
22	0	0	3	1.9993	45.323	8
23	1	3	2	1.9877	45.602	8
24	1	4	1	1.9309	47.023	50
25	2	4	0	1.8638	48.824	6
26	4	1	1	1.8419	49.443	20
27	4	2	0	1.7997	50.683	8
28	2	0	3	1.7885	51.023	6
29	1	2	3	1.7615	51.863	20
30	2	1	3	1.7496	52.242	19
31	0	4	2	1.7256	53.025	8
32	1	4	2	1.6862	54.365	8
33	4	0	2	1.6598	55.303	4
34	3	3	2	1.6236	56.646	40
35	1	3	3	1.5983	57.626	2
36	4	3	1	1.569	58.806	2
37	0	0	4	1.5003	61.785	14
38	3	4	2	1.4471	64.323	14
39	1	4	3	1.4265	65.366	12
40	0	6	0	1.4056	66.463	4
41	5	3	0	1.3868	67.484	17

Spectrogramme XRD 0-20 du $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- (i) Code de référence de fichier PDF: 00-033-0664; groupe ponctuel: rhomboédrique R-3c (hexagonal); $a = b = 5.0356 \text{ \AA}$, $c = 13.7489 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.
- (ii) Référence ¹⁸⁵; groupe ponctuel: rhomboédrique R-3c (trigonal); $a = 5.42 \text{ \AA}$ et $\alpha = 55.28^\circ$.

Liste des réflexions du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Système rhomboédrique
(hexagonal, 00-033-0664)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	0	1	2	3.684	24.138	30
2	1	0	4	2.7	33.153	100
3	1	1	0	2.519	35.612	70
4	0	0	6	2.292	39.277	3
5	1	1	3	2.207	40.855	20
6	2	0	2	2.0779	43.519	3
7	0	2	4	1.8406	49.48	40
8	1	1	6	1.6941	54.091	45
9	2	1	1	1.6367	56.152	1
10	1	2	2	1.6033	57.429	5
11	0	1	8	1.5992	57.59	10
12	2	1	4	1.4859	62.451	30
13	3	0	0	1.4538	63.991	30
14	1	2	5	1.4138	66.028	1
15	2	0	8	1.3497	69.601	3
16	1	0	10	1.3115	71.937	10
17	1	1	9	1.3064	72.262	6
18	2	2	0	1.2592	75.431	8
19	3	0	6	1.2276	77.73	4
20	2	2	3	1.2141	78.76	2
21	1	2	8	1.1896	80.711	5

Annexe 1. Spectorgrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)

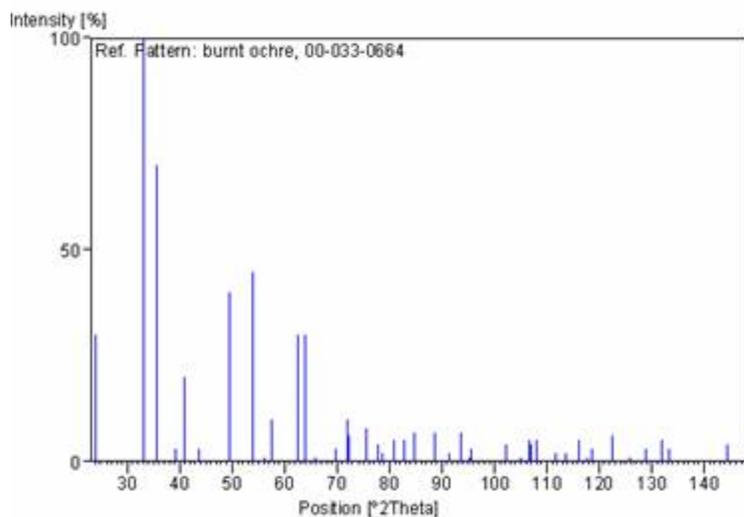
22	0	2	10	1.1632	82.94	5
23	1	3	4	1.1411	84.916	7
24	2	2	6	1.1035	88.542	7
25	0	4	2	1.0768	91.345	2
26	2	1	10	1.0557	93.715	7
27	1	1	12	1.0428	95.239	1
28	4	0	4	1.0393	95.663	3
29	3	1	8	0.9892	102.285	4
30	2	2	9	0.9715	104.914	1
31	3	2	4	0.9606	106.623	5
32	0	1	14	0.9581	107.025	4
33	4	1	0	0.9516	108.09	5
34	4	1	3	0.9318	111.518	2
35	0	4	8	0.9206	113.594	2
36	1	3	10	0.9081	116.045	5
37	3	0	12	0.8998	117.758	1
38	2	0	14	0.8954	118.697	3
39	4	1	6	0.8789	122.431	6
40	2	3	8	0.8648	125.929	1
41	4	0	10	0.8543	128.758	3
42	1	2	14	0.8436	131.878	5
43	3	3	0	0.8392	133.241	3
44	3	2	10	0.8089	144.457	4
45	2	4	4	0.8014	147.971	4

Système rhomboédrique (trigonal) - spectre obtenu par simulation de la structure ¹⁸⁵
(logiciel CaRIne Crystallography v3.1)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	1	1	0	3.678	24.2	37.74
2	2	1	1	2.696	33.23	100.00
3	1	0	-1	2.514	35.71	80.31
4	2	2	2	2.288	39.38	2.30
5	2	1	0	2.204	40.95	17.57
6	2	0	0	2.076	43.61	1.53
7	2	2	0	1.839	49.58	40.18
8	3	2	1	1.692	54.2	45.57
9	2	0	-1	1.634	56.29	1.08
10	2	1	-1	1.601	57.58	1.98
11	3	3	2	1.597	57.74	8.70
12	3	1	0	1.484	62.59	31.28
13	2	-1	-1	1.452	64.15	27.29
14	3	2	0	1.412	66.19	0.52
15	4	2	2	1.348	69.77	2.51
16	4	3	3	1.309	72.13	10.81
17	4	3	2	1.304	72.47	1.52
18	4	2	1	1.261	75.38	0.29
19	2	0	-2	1.257	75.64	6.75
20	4	1	1	1.226	77.94	1.45

21	3	3	0	1.226	77.94	1.45
22	3	1	-1	1.212	78.98	0.63
23	2	1	-2	1.203	79.69	0.06
24	3	0	-1	1.19	80.79	1.75
25	4	3	1	1.188	80.92	3.44
26	4	4	2	1.161	83.18	4.96
27	4	4	4	1.144	84.72	0.13
28	3	2	-1	1.139	85.16	7.27
29	4	1	0	1.106	88.42	0.04
30	4	2	0	1.102	88.8	7.02
-	-	-	-	-	-	-

Spectrogramme XRD θ - 2θ du α -Fe₂O₃



γ -Fe₂O₃

Code de référence de fichier PDF: 00-039-1346; groupe ponctuel: cubique P4132; $a = 8.3515 \text{ \AA}$.

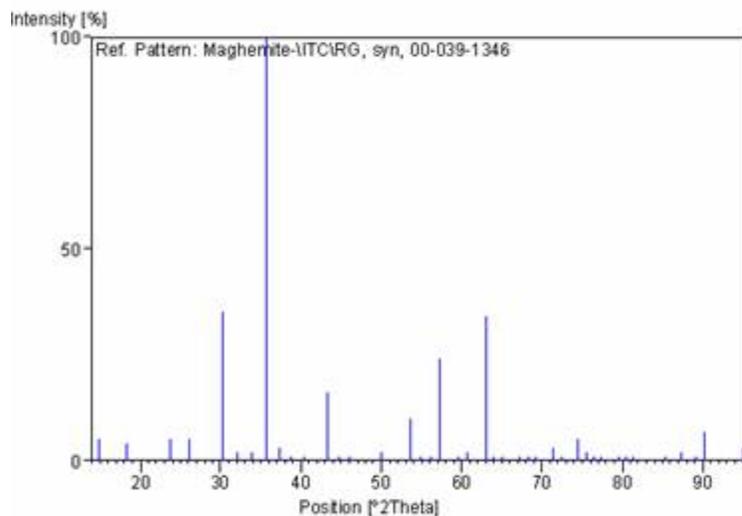
Liste des réflexions du γ -Fe₂O₃

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[°]	I [%]
1	1	1	0	5.918	14.958	5
2	1	1	1	4.822	18.384	4
3	2	1	0	3.74	23.772	5
4	2	1	1	3.411	26.103	5
5	2	2	0	2.953	30.241	35
6	2	2	1	2.784	32.125	2
7	3	1	0	2.6435	33.883	2
8	3	1	1	2.5177	35.631	100
9	2	2	2	2.4119	37.25	3
10	3	2	0	2.3163	38.848	1
11	3	2	1	2.232	40.378	1
12	4	0	0	2.0886	43.285	16
13	4	1	0	2.0255	44.705	1
14	3	3	0	1.9685	46.072	1
15	4	2	1	1.8224	50.008	2

Annexe 1. Spectorgrammes de référence PDF (Powder Diffraction File)

16	4	2	2	1.7045	53.734	10
17	4	3	0	1.6703	54.926	1
18	5	1	0	1.6379	56.107	1
19	5	1	1	1.6073	57.273	24
20	5	2	0	1.5507	59.57	1
21	5	2	1	1.5248	60.687	2
22	4	4	0	1.4758	62.927	34
23	4	4	1	1.4537	63.996	1
24	5	3	0	1.4322	65.074	1
25	4	4	2	1.3919	67.203	1
26	6	1	0	1.373	68.255	1
27	6	1	1	1.3547	69.307	1
28	6	2	0	1.3204	71.378	3
29	5	4	0	1.3042	72.403	1
30	5	3	3	1.273	74.473	5
31	6	2	2	1.259	75.445	2
32	6	3	0	1.245	76.445	1
33	6	3	1	1.2314	77.445	1
34	4	4	4	1.2053	79.449	1
35	6	3	2	1.1931	80.426	1
36	7	1	0	1.181	81.422	1
37	7	2	1	1.1365	85.341	1
38	6	4	2	1.1159	87.307	2
39	7	3	0	1.0966	89.247	1
40	7	3	1	1.0872	90.229	7
41	8	0	0	1.0439	95.107	3

Spectrogramme XRD 0-20 du γ -Fe₂O₃



Annexe B - Estimation de la température de synthèse

Les valeurs de températures de synthèse T mentionnées dans le texte de ce mémoire pour les études réalisées dans nos laboratoires, ont été estimées à partir de la lecture de la température mesurée par un thermocouple positionné sur le porte substrat T_{thermo} et quelques mesures de références de la température réelle du substrat effectuées au pyromètre T_{pyro} . La température mesurée par le thermocouple est inférieure à la température du substrat car le thermocouple est positionné sur le côté du porte substrat (cf. figure 6.1) assez loin du substrat, en un endroit où le flux de chaleur est moindre par rapport à celui transmis au substrat.

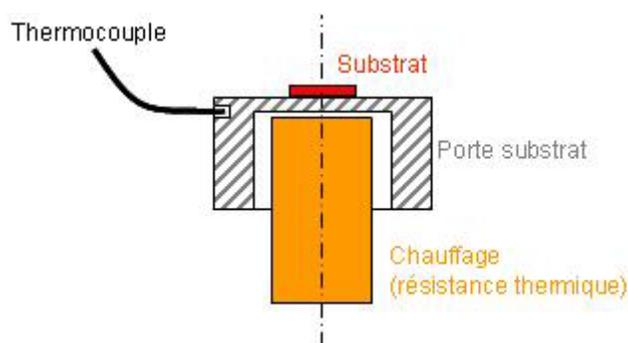


Figure 6.1: Schéma des positions relatives du substrat, du porte substrat, de la résistance thermique et du thermocouple.

La gamme de température pour laquelle le pyromètre utilisé donne une valeur précise de la température se situe au-delà de 750°C , autrement dit pour $T > 750^{\circ}\text{C}$, $T = T_{\text{pyro}}$. Les températures T inférieures à 750°C ont été estimées par extrapolation de la tendance observée pour les points de mesures à haute température. Plus précisément, puisque la résistance thermique évolue temporellement, la valeur de la température de synthèse T a été estimée à partir de la valeur de la température mesurée par le thermocouple T_{thermo} et l'extrapolation de l'écart à haute température (i.e. pour $T > 750^{\circ}\text{C}$) entre la température mesurée par le thermocouple et la température mesurée au pyromètre (cf. figure 6.2):

$$\text{Pour } T < 750^{\circ}\text{C}, T = T_{\text{thermo}} + \Delta T_{\text{extra}},$$

$$\text{Pour } T > 750^{\circ}\text{C}, T = T_{\text{pyro}} \ \& \ \Delta T = T_{\text{pyro}} - T_{\text{thermo}}.$$

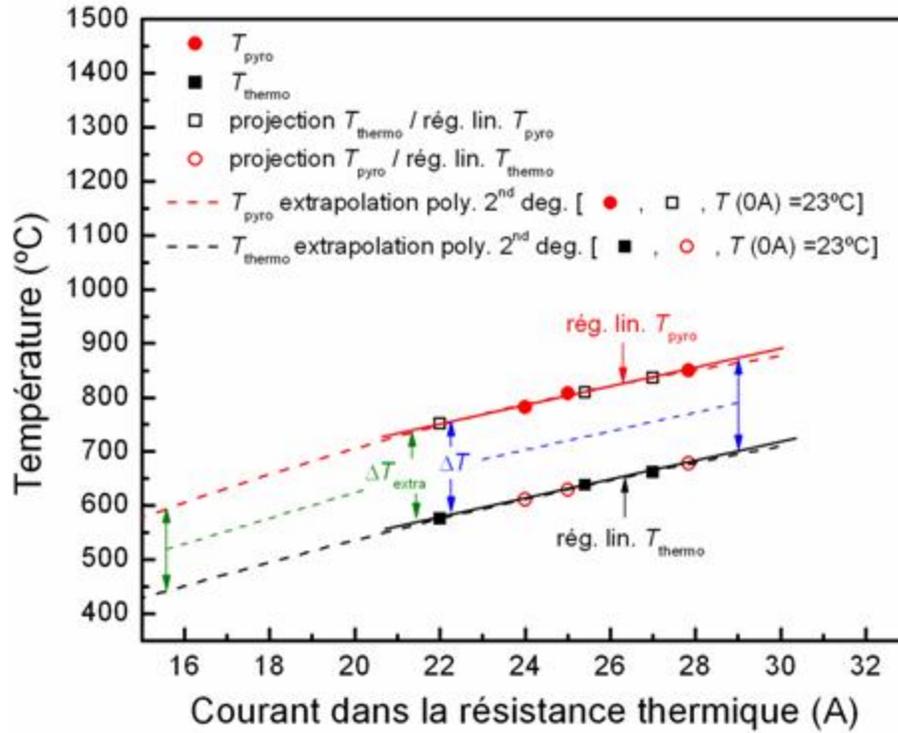


Figure 6.2: Estimation de la température du substrat T_{pyro} à partir de mesures de références réalisées au pyromètre et de la température mesurée par le thermocouple T_{thermo} .

Annexe C - Synthèse par PLD des hétérostructures à base de BiFeO₃

Pour toutes les dépositions par PLD, les cibles furent situées à une distance de ~ 5 cm du substrat, la chambre de dépôt pompée jusqu'à un vide proche de 4×10^{-2} mTorr, et la densité d'énergie du laser sur la cible ajustée pour être proche de 2 J/cm^2 . Pour le procédé A, on tente d'éviter les pertes de bismuth du BiFeO₃ (BFO) en effectuant un refroidissement sous haute pression partielle d'oxygène, tandis que pour le procédé B, cette les pertes sont compensées par l'utilisation d'une cible riche en Bi.

Procédé A

Pour ce procédé, les hétérostructures de couches minces à base de BFO, i.e., couches individuelles de BFO ou bi-couches de BFO - BLT, furent synthétisées sur substrats SrTiO₃ recouvert de SrRuO₃ selon les conditions de déposition expérimentalement optimisées présentées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1: paramètres de synthèse des films déposés selon le procédé A.

Couche	Cible	Température du substrat (°C)	P _{oxygène} (mTorr)	Fréquence de tir (Hz)
SRO	SrRuO ₃	640 - 730	100	5
BFO	BiFeO ₃	595 - 725	20	10
BLT	Bi _{3.25} La _{0.75} Ti ₃ O ₁₂	700 - 715	300	7

Après dépôt(s) (cf. figure 6.3), la chambre fut remplie d'oxygène à une pression d'environ 1300 mTorr et les substrats refroidis à une vitesse proche de 5 °C/minute jusqu'à $\sim 400 \text{ °C}$, puis maintenus pendant une heure à cette température. Après recuit *in situ* à 400 °C , les substrats furent refroidis à une vitesse proche de 20 °C/min . jusqu'à température ambiante, en remplissant la chambre de dépôt avec de l'azote jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit atteinte.

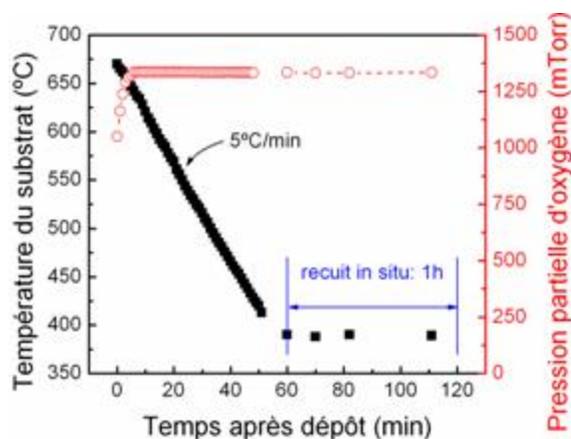


Figure 6.3: Histogramme après dépôt, de la température du substrat et de la pression partielle d'O₂ du(des) film(s) lors du procédé A.

Procédé B

Pour ce procédé, les hétérostructures de couches minces à base de BFO, i.e., couches individuelles de BFO ou bi-couches de BFO/BLT, furent synthétisées sur substrats SrTiO₃ recouvert de SrRuO₃ selon les conditions optimisées présentées dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2: paramètres de synthèse des films déposés selon le procédé B.

Couche	Cible	Température du substrat (°C)	P _{oxygène} (mTorr)	Fréquence de tir (Hz)
SRO	SrRuO ₃	630 - 780	100	5
BFO	Bi _{1,1} FeO ₃	600 - 765	8	10
BLT	Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂	630 - 705	300	7

Après dépôt(s) (cf. figure 6.4), le flux d'oxygène fut interrompu et les substrats refroidis sous vide à une vitesse proche de 20 °C/min jusqu'à ~ 200°C. À ~ 200°C les substrats furent refroidis à une vitesse proche de 20°C/min. jusqu'à température ambiante, en remplissant la chambre de dépôt avec de l'azote jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit atteinte.

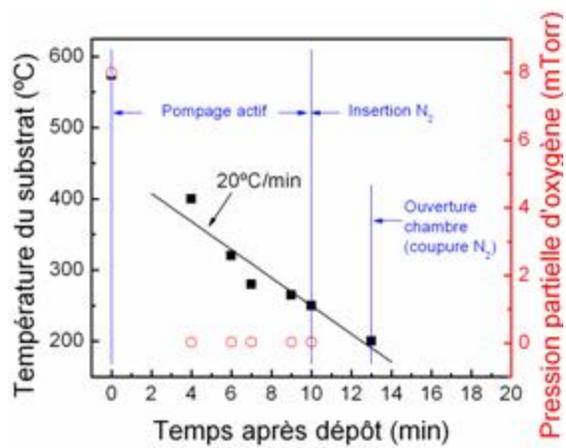


Figure 6.4: Histogramme après dépôt, de la température du substrat et de la pression partielle d'O₂ du(des) film(s) lors du procédé B.

Annexe D - Distinction entre α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ et Fe₃O₄ par Spectroscopie de photoélectrons (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

L'état d'oxydation du Fe de la couche Bi-Fe-O fut analysé par spectroscopie de photoélectrons (XPS) au voisinage de la raie Fe 2p (cf. figure 6.5). Cette partie de l'étude a été réalisée en collaboration avec Christophe Chabanier de l'INRS-EMT. Pour des degrés d'oxydation 2+ et 3+ du Fe, les positions respectives des raies fondamentales se situent à 709.5 eV et 711 eV, et les positions des raies satellites à 716 eV et 719 eV (pour respectivement 2+ et 3+).¹⁸⁶ La déconvolution du spectre fut réalisée après soustraction du spectre de fond selon la procédure spécifique aux oxydes de Fe décrite en détail dans la référence¹⁸⁷. Le meilleur spectre simulé possède la forme caractéristique du spectre de Fe₂O₃ publié dans la référence¹⁸⁸ et diffère de celle du Fe₃O₄ de la même référence. Le degré d'oxydation du Fe est uniquement 3+ pour BiFeO₃ et Fe₂O₃⁷⁸ tandis que pour Fe₃O₄, 1/3 des ions Fe possède un degré 2+.^{187,188} Comme aucune signature de Fe²⁺ n'est présente dans nos spectres, nous excluons donc la possibilité qu'une quantité de phase Fe₃O₄ soit présente dans les couches Bi-Fe-O de nos bicouches. Nous remarquons également la présence de contributions spectrales additionnelles ne correspondant pas au spectre simulé. Ces contributions sont localisées aux régions de faibles énergies des épaules des réflexions Fe 2p_{3/2} et Fe 2p_{1/2} et correspondent à la présence de Fe³⁺ en site tétraédrique. Or, puisque dans γ -Fe₂O₃ les ions Fe³⁺ occupent à la fois des sites octaédrique et tétraédrique, le spectre mesuré indique que γ -Fe₂O₃ est la phase d'oxyde de Fe la plus susceptible d'être présente au sein des couches Bi-Fe-O de nos bicouches.

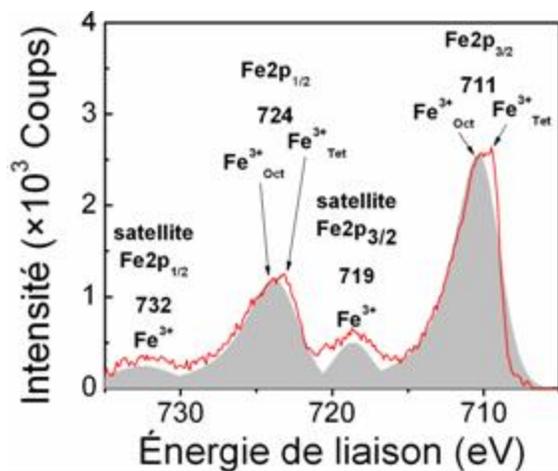


Figure 6.5: Spectre des photoélectrons de la raie Fe 2p d'une multicouche nanocomposite [γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃]/Bi_{1.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (trait plein rouge: spectre mesuré, aire grise: spectre simulé).

Publications personnelles

- Harnagea, Catalin, Cristian-Victor Cojocaru, Olivier Gautreau, Riad Nechache, François Normandin, Teodor Veres et Alain Pignolet. 2006. « Piezoresponse Force Microscopy of PLD grown Multiferroic BiFeO₃ Films and Mesostructures ». *Integrated Ferroelectrics* 83 (1) : 1-12.
- Harnagea, Catalin, Cristian Victor Cojocaru, Olivier Gautreau, Federico Rosei et Alain Pignolet. 2007. « Ferroelectric mesoscopic structures by room temperature PLD ». *Journal of Physics: Conference Series* 59 - Eighth International Conference on Laser Ablation : 636-639.
- Gautreau, Olivier, Catalin Harnagea, François Normandin, Teodor Veres et Alain Pignolet. 2007. « Structural and electrical properties of room temperature pulsed laser deposited and post-annealed thin SrRuO₃ films ». *Thin Solid Films* 515 (11) : 4580-4587.
- Gautreau, Olivier, Catalin Harnagea et Alain Pignolet. 2007. « Epitaxial BFO and BLT thin film bi-layers for applications in ferroic and multiferroic systems ». *Proceedings of 10th Cansmart Workshop 2007* (Montréal, QC, 6-10 Oct.): 6 p.
- Harnagea, Catalin, Cristian-Victor Cojocaru, Riad Nechache, Olivier Gautreau, Federico Rosei et Alain Pignolet. 2008. « Towards ferroelectric and multiferroic nanostructures and their characterisation ». *International Journal of Nanotechnology* 5 (9-12) : 930-962.
- Gautreau, Olivier, Catalin Harnagea, Lina Gunawan, Gianluigi A. Botton, François Normandin, Teodor Veres, Lucian Pintilie, Marin Alexe et Alain Pignolet. 2008. « Structural and multiferroic properties of epitaxial γ -Fe₂O₃-BiFeO₃/Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ composite bi-layers ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (11) : 112002, 6p.
- Gunawan, Lina, Olivier Gautreau, Catalin Harnagea, Alain Pignolet et Gianluigi A. Botton. 2008. « Direct Structural Investigation of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin films on SrRuO₃/(111) SrTiO₃ ». *Microscopy and Microanalysis* 14 (Suppl. 2) : 428-429.
- Nechache, Riad, Catalin Harnagea, Louis-Philippe Carignan, Olivier Gautreau, Lucian Pintilie, Mangala P. Singh, David Ménard, Patrick Fournier, Marin Alexe et Alain Pignolet. « Pressure-temperature phase diagram for thin films of the Bi-Fe-Cr-O system: Epitaxial films of the pure Bi₂FeCrO₆ double perovskite phase ». Accepté pour publication à *Journal of Applied Physics* "ISIF2008 Special Issue".
- Gautreau, Olivier, Riad Nechache, Catalin Harnagea et Alain Pignolet. 2008. « 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.
- Gautreau, Olivier, Catalin Harnagea, Lina Gunawan, Riad Nechache, Mangala P. Singh, Patrick Fournier, Gianluigi A. Botton, et Alain Pignolet. « Piezoresponse Force Microscopy and Magnetic Force Microscopy Characterization of γ -Fe₂O₃ - BiFeO₃ Nanocomposite / Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ Multiferroic Bilayers ». Accepté pour publication à *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* le 12 novembre 2008.

Références

- ¹ Béa, Hélène et al. 2006. « Investigation on the origin of the magnetic moment of BiFeO₃ thin films by advanced x-ray characterizations ». *Physical Review B* 74 (2) : 020101 (R), 4p.
- ² Zheng, Haimei et al. 2004. « Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures ». *Science* 303 (5658) : 661-663.
- ³ Bao, Dinghua et al. 2002. « Ferroelectric properties of sandwich structured (Bi, La)₄Ti₃O₁₂/Pb(Zr,Ti)O₃/ (Bi, La)₄Ti₃O₁₂ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 35 (3) : L1-L5.
- ⁴ Bao, Dinghua et al. 2005. « Microstructure and ferroelectric properties of low-fatigue epitaxial, all (001)-oriented (Bi,La)₄Ti₃O₁₂/Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ / (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ trilayered thin films on (001)SrTiO₃ substrates ». *Journal of Applied Physics* 98 (1) : 014101, 6p.
- ⁵ Scott, James Floyd and Carlos A. Paz de Araujo. 1989. « Ferroelectric Memories ». *Science* 246 (4936) : 1400-1405.
- ⁶ Duiker, H. M. et al. 1990. « Fatigue and switching in ferroelectric memories: Theory and experiment ». *Journal of Applied Physics* 68 (11) : 5783-5791.
- ⁷ Sudhama, C. et al. 1994. « A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin-film capacitors ». *Journal Applied Physics* 75 (2) : 1014-1022.
- ⁸ Chen, Hong-ming et Joseph Ya-min Lee. 1997. « The temperature dependence of the transient current in ferroelectric Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films for memory devices applications ». *Journal of Applied Physics* 82 (7) : 3478-3481.
- ⁹ Arlt, G. et N. A. Pertsev. 1991. « Force constant and effective mass of 90° domain walls in ferroelectric ceramics ». *Journal of Applied Physics* 70 (4) : 2283-2289.
- ¹⁰ Robels, U. et G. Arlt. 1993. « Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects ». *Journal of Applied Physics* 73 (7) : 3454-3460.
- ¹¹ Auciello, Orlando, Ken D. Gifford et Angus I. Kingon. 1994. « Control of structure and electrical properties of lead-zirconium-titanate-based ferroelectric capacitors produced using a layer-by-layer ion beam sputter-deposition technique ». *Applied Physics Letters* 64 (21) : 2873-2875.
- ¹² Al-Shareef, Husam N. et al. 1995. « Influence of platinum interlayers on the electrical properties of RuO₂/Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃/RuO₂ capacitor heterostructures ». *Applied Physics Letters* 66 (2) : 239-241.
- ¹³ Nakamura, Takashi et al. 1994. « Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on electrodes including IrO₂ ». *Applied Physics Letters* 65 (12) : 1522-1524.
- ¹⁴ Ramesh, Ramamoorthy et al. 1992. « Fatigue and retention in ferroelectric Y-Ba-Cu-O/Pb-Zr-Ti-O/Y-Ba-Cu-O heterostructures ». *Applied Physics Letters* 61 (13) : 1537-1539.
- ¹⁵ Ramesh, Ramamoorthy et al. 1993. « Ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O heterostructures on silicon via template growth ». *Applied Physics Letters* 63 (26) : 3592-3594.
- ¹⁶ Dat, Rovindra et al. 1994. « Polycrystalline La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃/PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃/ La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ ferroelectric capacitors on platinized silicon with no polarization fatigue ». *Applied Physics Letters* 64 (20) : 2673-2675.
- ¹⁷ Ramesh, Ramamoorthy et al. 1994. « Oriented ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-La-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O heterostructures on [001] Pt/SiO₂ Si substrates using a bismuth titanate template layer ». *Applied Physics Letters* 64 (19) : 2511-2513.
- ¹⁸ Auciello, Orlando et Ramamoorthy Ramesh. 1996. « Laser-ablation deposition and characterization of ferroelectric capacitors for nonvolatile memories ». *MRS Bulletin* 21 (7) : 31-36.

-
- ¹⁹ Paz de Araujo, C. A. et al. 1995. « Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes ». *Nature* 374 (6523) : 627-629.
- ²⁰ Amanuma, Kazushi, Takashi Hase, et Yoichi Miyasaka. 1995. « Preparation and ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films ». *Applied Physics Letters* 66 (2) : 221-223.
- ²¹ Dat, Rovindra et al. 1995. « Pulsed laser ablation synthesis and characterization of layered Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt ferroelectric capacitors with practically no polarization fatigue ». *Applied Physics Letters* 67 (4) : 572-574.
- ²² Li, Tingkai et al. 1996. «Metalorganic chemical vapor deposition of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films ». *Applied Physics Letters* 68 (5) : 616-618.
- ²³ Aurivillius, Bengt. 1949. « Mixed bismuth oxides with layer lattices II. Structure of Bi₄Ti₃O₁₂ ». *Arkiv for Kemi* 1 (58) : 499-512.
- ²⁴ Hervoche, Charles H. et Philip Lightfoot. 2000. « Cation Disorder in Three-Layer Aurivillius Phases: Structural Studies of Bi_{2-x}Sr_{2+x}Ti_{1-x}Nb_{2+x}O₁₂ (0<x<0.8) and Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂ (x=1 and 2) ». *Journal of Solid State Chemistry* 153 (1): 66-73.
- ²⁵ Rae, A. David, John G. Thompson, et Ray L. Withers. 1992. « Structure refinement of commensurately modulated bismuth strontium tantalate, Bi₂SrTa₂O₉ ». *Acta Crystallographica Section B : Structural science* 48 (4) : 418-428.
- ²⁶ Kim, Yong-Il et Min Ku Jeon. 2004. « Combined structural refinement of Bi₄Ti₃O₁₂ using X-ray and neutron powder diffraction data ». *Materials Letters* 58 (12-13) : 1889 - 1893.
- ²⁷ Cummins, S. E. et L. E. Cross. 1968. « Electrical and Optical Properties of Ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ Single Crystals ». *Journal Applied Physics* 39 (5) : 2268-2274.
- ²⁸ Joshi, P. C., S. B. Krupanidhi, et Abhai Mansingh. 1992. « Rapid thermally processed ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films ». *Journal Applied Physics* 72 (11) : 5517-5519.
- ²⁹ Joshi, P. C. et S. B. Krupanidhi. 1993. « Switching, fatigue, and retention in ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films ». *Applied Physics Letters* 62 (16) : 1928-1930.
- ³⁰ Kijima, Takeshi, Maho Ushikubo et Hironori Matsunaga. 1999. « New Low-Temperature Processing of Metalorganic Chemical Vapor Deposition-Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films Using BiO_x Buffer Layer ». *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (Part 1, No 1A): 127-130.
- ³¹ Park, B. H. et al. 1999. « Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories ». *Nature* 401 (6754) : 682-684.
- ³² Wolfe, R. W. et R. E. Newnham. 1969. « Rare Earth Bismuth Titanates ». *Journal of The Electrochemical Society* 116 (6) : 832-835.
- ³³ Takenaka, Tadashi et Koichiro Sakata. 1981. « Electrical properties of grain-oriented ferroelectric ceramics in some lanthanum modified layer-structure oxides ». *Ferroelectrics* 38 (1er octobre) : 769-772.
- ³⁴ Shimakawa, Y. et al. 2001. « Crystal and electronic structures of Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂ ferroelectric materials ». *Applied Physics Letters* 79 (17) 2791-2793.
- ³⁵ Lee, Sung Kyun, Dietrich Hesse et Ulrich Gösele. 2006. « Epitaxial growth of non-c-axis-oriented ferroelectric rare-earth element-substituted bismuth titanate thin films on Si(100) ». *Journal of Applied Physics* 100 (4) : 044108, 10p.
- ³⁶ Chon, Uong et al. 2001. « Fatigue-free samarium-modified bismuth titanate (Bi_{4-x}Sm_xTi₃O₁₂) film capacitors having large spontaneous polarizations ». *Applied Physics Letters* 79 (19) : 3137-3139.
- ³⁷ Chon, Uong, Gyu-Chul Yi et Hyun M. Jang. 2001. « Fatigue-free behavior of highly oriented Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) by metalorganic solution decomposition ». *Applied Physics Letters* 78 (5) 658-660.
- ³⁸ Chon, Uong et al. 2002. « Layered Perovskites with Giant Spontaneous Polarizations for Nonvolatile Memories ». *Physical Review Letters* 89 (8) : 087601, 4p.
-

- ³⁹ Chon, Uong, Jeong Seob Shim et Hyun M. Jang. 2003. « Ferroelectric properties and crystal structure of praseodymium-modified bismuth titanate ». *Journal Applied Physics* 93 (8) : 4769-4775.
- ⁴⁰ Lines, M. E. et A. M. Glass. 1977. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press, 688p.
- ⁴¹ Schmid, Hans. 1994. « Multi-ferroic magnetoelectrics ». *Ferroelectrics* 162 (1er janvier) : 317-338.
- ⁴² Hill, Nicola A. 2000. « Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? ». *Journal of Physical Chemistry B* 104 (29) : 6694-6709.
- ⁴³ Fiebig, Manfred et al. 2002. « Observation of coupled magnetic and electric domains ». *Nature* 419 (6909) : 818-820.
- ⁴⁴ Fiebig, Manfred. 2005. « Revival of the magnetoelectric effect ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (8) : R123-R152.
- ⁴⁵ Spaldin, Nicola A. et Manfred Fiebig. 2005 « The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics ». *Science* 309 (5733) : 391-392.
- ⁴⁶ Ramesh, Ramamoorthy et Nicola A. Spaldin. 2007. « Multiferroics: progress and prospects in thin films ». *Nature Materials* 6 (1) : 21-29.
- ⁴⁷ Yoshimura, Takeshi, Norifumi Fujimura et Taichiro Ito. 1998. « Ferroelectric properties of c-oriented YMnO₃ films deposited on Si substrates ». *Applied Physics Letters* 73 (3) : 414-416.
- ⁴⁸ Imada, Shogo et al. 1998. « Epitaxial Growth of Ferroelectric YMnO₃ Thin Films on Si (111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy ». *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (Part 1, No 12A) : 6497-6501.
- ⁴⁹ Lee, Ho Nyung, Yong Tae Kim et Young K. Park. 1999. « Memory window of highly c-axis oriented ferroelectric YMnO₃ thin films ». *Applied Physics Letters* 74 (25) : 3887-3889.
- ⁵⁰ Palkar, Vaijayanti Raghunath, Jesudasan John et Richard Pinto. 2002. « Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films ». *Applied Physics Letters* 80 (9) : 1628-1630.
- ⁵¹ Wang, Junling et al. 2003. « Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures ». *Science* 299 (5613) : 1719-1722.
- ⁵² Son, J. Y. et al. 2004. « Writing polarization bits on the multiferroic BiMnO₃ thin film using Kelvin probe force microscope ». *Applied Physics Letters* 84 (24) : 4971-4973.
- ⁵³ Sharan, Alok et al. 2004. « Bismuth manganite: A multiferroic with a large nonlinear optical response ». *Physical Review B* 69 (21) : 214109, 7p.
- ⁵⁴ Neaton, J. B. et al. 2005. « First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃ ». *Physical Review B* 71 (1) : 014113, 8p.
- ⁵⁵ Royen, P. et K. Swars. 1957. « Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd ». *Angewandte Chemie* 69 (24) : 779.
- ⁵⁶ Michel, Christian et al. 1969. « The atomic structure of BiFeO₃ ». *Solid State Communications* 7 (9) : 701-704.
- ⁵⁷ Ruetter, Benjamin et al. 2004. « Magnetic-field-induced phase transition in BiFeO₃ observed by high-field electron spin resonance: Cycloidal to homogeneous spin order ». *Physical Review B* 69 (6) : 064114, 7p.
- ⁵⁸ Ederer, Claude et Nicola A. Spaldin. 2005. « Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite ». *Physical Review B* 71 (6) : 060401, 4p.
- ⁵⁹ Bucci, J. D., B. K. Robertson et W. J. James. 1972. « The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO₃ ». *Journal of Applied Crystallography* 5 (3) : 187-191.
- ⁶⁰ Jacobson, A. J. et B. E. F. Fender. 1975. « A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of BiFeO₃ ». *Journal of Physics C: Solid State Physics* 8 (6) : 844-850.

- ⁶¹ Fischer, P. Et al. 1980. « Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ ». *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13 (10) : 1931-1940.
- ⁶² Kubel, Frank et Hans Schmid. 1990. « Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃ ». *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 46 (6) : 698-702.
- ⁶³ Teague, James R., Robert Gerson et W. J. James. 1970. « Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃ ». *Solid State Communications* 8 (13) : 1073-1074.
- ⁶⁴ Sosnowska, I., T. Peterlin-Neumaier et E. Steichele. 1982. « Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite ». *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15 (23) : 4835-4846.
- ⁶⁵ Tehranchi, M. M., N. F. Kubrakov et A. K. Zvezdin. 1997. « Spin-flop and incommensurate structures in magnetic ferroelectrics ». *Ferroelectrics* 204 (1er décembre) : 181-188.
- ⁶⁶ Lebeugle, Delphine et al. 2007. « Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields ». *Applied Physics Letters* 91 (2) : 022907, 3p.
- ⁶⁷ Ueda, Kenji, Hitoshi Tabata et Tomoji Kawai. 1999. « Coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in BiFeO₃-BaTiO₃ thin films at room temperature ». *Applied Physics Letters* 75 (4) : 555-557.
- ⁶⁸ Polomska, M., W. Kaczmarek et Z. Pajak. 1974. « Electric and magnetic properties of (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ solid solutions ». *physica status solidi (a) - applications and materials science* 23 (2) 567-574.
- ⁶⁹ Thery, Jessica. 2006. « Élaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de Fer et de BiFeO₃ ». Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 223 p.
- ⁷⁰ Moriya, Tôru. 1960. « Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism ». *Physical Review* 120 (1) : 91-98.
- ⁷¹ Lebeugle, D. et al. 2008. « Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO₃ Single Crystals at Room Temperature ». *Physical Review Letters* 100 (22) : 227602, 4p.
- ⁷² Imry, Yoseph et Shang-Keng Ma. 1975. « Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry ». *Physical Review Letters* 35 (21) : 1399-1401.
- ⁷³ Palme, W. et al. 1996. « Hysteresis in the Incommensurate Phase of the Spin-Peierls Compound CuGeO₃: Electron Spin Resonance in High Field ». *Physical Review Letters* 76 (25) : 4817-4820.
- ⁷⁴ Popov, Yu F. et al. 1993. « Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite, BiFeO₃ ». *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 57 (1) : 69-73.
- ⁷⁵ Kadomtseva, A. M. et al. 1995. « Spin density wave and field induced phase transitions in magnetoelectric antiferromagnets ». *Physica B: Condensed Matter* 211 (1-4) : 327-330.
- ⁷⁶ Qi, Xiaoding et al. 2005. « High-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy of multiferroic BiFeO₃ films ». *Applied Physics Letters* 86 (7) : 071913, 3p.
- ⁷⁷ Xu, Guangyong et al. 2005. « Low symmetry phase in (001) BiFeO₃ epitaxial constrained thin films ». *Applied Physics Letters* 86 (18) : 182905, 3p.
- ⁷⁸ Eerenstein, W. et al. 2005. « Comment on ‘‘Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures’’ ». *Science* 307 (5713) : 1303a, 2p.
- ⁷⁹ Van Suchtelen, J. 1972. « Product properties: a new application of composite materials ». *Philips Research Reports* 27 (1) : 28-37.
- ⁸⁰ Ryu, Jungho et al. 2001. « Piezoelectric and Magnetoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate/Ni-Ferrite Particulate Composites ». *Journal of Electroceramics* 7 (1) : 17-24.
- ⁸¹ Mahajan, R. P. et al. 2002. « Magnetoelectric effect in cobalt ferrite-barium titanate composites and their electrical properties ». *Pramana - Journal of Physics* 58 (5-6) : 1115-1124.
- ⁸² Cong, B. T. et al. 2003. « Study of La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.96}Co_{0.04}O₃, La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ and BaTiO₃ composites ». *Physica B: Condensed Matter* 327 (2-4) : 370-373.

- ⁸³ Baettig, Pio et Nicola A. Spaldin. 2005. « Ab initio prediction of a multiferroic with large polarization and magnetization ». *Applied Physics Letters* 86 (1) : 012505, 3p.
- ⁸⁴ Stein, Simon et al. 2005. « Magnetoelectric effect in sputtered composites ». *Journal of Applied Physics* 97 (10) : 10Q301, 3p.
- ⁸⁵ Chang, K. S. et al. 2004. « Exploration of artificial multiferroic thin-film heterostructures using composition spreads ». *Applied Physics Letters* 84 (16) : 3091-3093.
- ⁸⁶ Murakami, Makoto et al. 2005. « Tunable multiferroic properties in nanocomposite PbTiO₃-CoFe₂O₄ epitaxial thin films ». *Applied Physics Letters* 87 (11) : 112901, 3p.
- ⁸⁷ Murugavel, Pettukanu et al. 2004. « Tailoring of ferromagnetic Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO₃/ferroelectric Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ superlattices for multiferroic properties ». *Applied Physics Letters* 85 (19) : 4424-4426.
- ⁸⁸ Murugavel Pettukanu, Prahallad Padhan et Wilfrid Prellier. 2004. « Enhanced magnetoresistance in ferromagnetic Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO₃/ferroelectric Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ superlattice films ». *Applied Physics Letters* 85 (21) : 4992-4994.
- ⁸⁹ Murugavel Pettukanu et al. 2005. « The role of ferroelectric-ferromagnetic layers on the properties of superlattice-based multiferroics ». *Journal of Applied Physics* 97 (10) : 103914, 4p.
- ⁹⁰ Huang, Fengzhen et al. 2006. « Effect of Nd dopant on magnetic and electric properties of BiFeO₃ thin films prepared by metal organic deposition method ». *Applied Physics Letters* 89 (24) : 242914, 3p.
- ⁹¹ Lee, Yi-Hsien, Jenn-Ming Wu, et Chih-Huang Lai. 2006. « Influence of La doping in multiferroic properties of BiFeO₃ thin films ». *Applied Physics Letters* 88 (4) : 042903, 3p.
- ⁹² Wang, D. H., et al. 2006. « Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO₃ at room temperature ». *Applied Physics Letters* 88 (21) : 212907.
- ⁹³ Hongri, Liu, Zuli Liu et Kailun Yao. 2007. « Improved electric properties in BiFeO₃ films by the doping of Ti ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 41 (2) : 123-128.
- ⁹⁴ Cheng, Z. et al. 2006. « Enhanced electrical polarization and ferromagnetic moment in a multiferroic BiFeO₃/Bi_{3.25}Sm_{0.75}Ti_{2.98}V_{0.02}O₁₂ double-layered thin film ». *Applied Physics Letters* 88 (13) : 132909, 3p.
- ⁹⁵ Huang, Fengzhen et al. 2007. « Multiferroic properties and dielectric relaxation of BiFeO₃/Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ double-layered thin films ». *Applied Physics Letters* 90 (25) : 252903, 3p.
- ⁹⁶ Smith, Howard M. et A. F. Turner. 1965. « Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser ». *Applied Optics* 4 (1) : 147-148.
- ⁹⁷ Saenger, K. L. 1993. « Pulsed Laser Deposition. I. A Review of Process Characteristics and Capabilities ». *Processing of Advanced Materials* 3 (1) : 1-24.
- ⁹⁸ Dijkkamp, D. et al. 1987. « Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material ». *Applied Physics Letters* 51 (8) : 619-621.
- ⁹⁹ Pertsev, N. A., A. G. Zembilgotov, et A. K. Tagantsev. 1998. « Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films ». *Physical Review Letters* 80 (9) : 1988-1991.
- ¹⁰⁰ Haeni, J. H. et al. 2004. « Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃ ». *Nature* 430 (7001) : 758-761.
- ¹⁰¹ Choi, K. J. et al. 2004. « Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films ». *Science* 306 (5698) : 1005-1009.
- ¹⁰² Zheng, Haimei et al. 2007. « Heteroepitaxially enhanced magnetic anisotropy in BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures ». *Applied Physics Letters* 90 (11) : 11313, 3p.

-
- ¹⁰³ Vrejoiu, Ionela et al. 2008. « Interfacial strain effects in epitaxial multiferroic heterostructures of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ grown by pulsed-laser deposition ». *Applied Physics Letters* 92 (15) : 15206, 3p.
- ¹⁰⁴ Jiang, Q. et J. H. Qiu. 2006. « The thickness dependence of ferroelectric and magnetic properties in epitaxial BiFeO_3 thin films ». *Journal of Applied Physics* 99 (10) : 103901, 6p.
- ¹⁰⁵ Zhang, J. X. et al. 2007. « Effect of substrate-induced strains on the spontaneous polarization of epitaxial BiFeO_3 thin films ». *Journal of Applied Physics* 101 (11) : 114105, 6p.
- ¹⁰⁶ Jiang Q. D. et al. 1998. « Nucleation and surface morphology evolution of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ films studied by atomic force microscopy ». *Surface Science Letters* 405 (2-3) : L554-L560.
- ¹⁰⁷ Kim, Chang-Hoon et al. 2002. « Substrate Temperature Dependence of Phase and Orientation of Pulsed Laser Deposited Bi-La-Ti-O Thin Films ». *Japanese Journal of Applied Physics* 41 (Part 1, No 3A) : 1495-1499.
- ¹⁰⁸ Kim, Sang Sub, Tae Soo Kang et Jung Ho Je. 2001. « Structural evolution of epitaxial SrRuO_3 thin films grown on SrTiO_3 (001) ». *Journal of Applied Physics* 90 (9) : 4407-4410.
- ¹⁰⁹ Herranz, G. et al. 2003. « Impact of microstructure on transport properties of nanometric epitaxial SrRuO_3 films ». *Applied Physics Letters* 82 (1) : 85-87.
- ¹¹⁰ Rundqvist, P. et al. 2003. « dc and microwave resistivities of SrRuO_3 films deposited on SrTiO_3 ». *Journal of Applied Physics* 93 (2) : 1291-1297.
- ¹¹¹ Choe, Han Cheol et al. 2005. « Early stage heteroepitaxial growth of SrRuO_3 films on SrTiO_3 (001) depending on the growth temperature during pulsed laser deposition ». *Thin Solid Films* 474 (1-2) : 44-49.
- ¹¹² Yoo, Y. Z. et al. 2005. « Contribution of oxygen partial pressures investigated over a wide range to SrRuO_3 thin-film properties in laser deposition processing ». *Journal of Applied Physics* 97 (10) : 103525, 6p.
- ¹¹³ Lee, Ho Nyung et Dietrich Hesse. 2002. « Anisotropic ferroelectric properties of epitaxially twinned $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films grown with three different orientations ». *Applied Physics Letters* 80 (6) : 1040-1042.
- ¹¹⁴ Lee, Sung Kyun et al. 2005. « Well-ordered large-area arrays of epitaxial ferroelectric $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanostructures fabricated by gold nanotube-membrane lithography ». *Applied Physics Letters* 86 (15) : 152906, 3p.
- ¹¹⁵ Bao, Dinghua et al. 2005. « All-Epitaxial Trilayered Ferroelectric $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3/(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films on SrTiO_3 Substrates by Pulsed Laser Deposition ». *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (Part 1, No 9B) : 6910-6913.
- ¹¹⁶ Kim, Dae Ho et al. 2008. « Effect of epitaxial strain on ferroelectric polarization in multiferroic BiFeO_3 films ». *Applied Physics Letters* 92 (1) : 012911, 3p.
- ¹¹⁷ Lee, Ho Nyung et al. 2003. « Growth of uniformly a-axis-oriented ferroelectric lanthanum-substituted bismuth titanate films on silicon substrates ». *Journal of Applied Physics* 93 (9) : 5592-5601.
- ¹¹⁸ Lee, Ho Nyung, et al. 2002. « Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Films of Uniform a-Axis Orientation on Silicon Substrates ». *Science* 296 (5575) : 2006-2009.
- ¹¹⁹ Zhu, X. H. et al. 2005 « Morphology and microstructure of all-epitaxial ferroelectric trilayered $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3/(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on $\text{SrTiO}_3(011)$ ». *Applied Physics A –Materials Science & Processing* 80 (4) : 739-742.
- ¹²⁰ Lee, Sung Kyun. 2005. « Growth, microstructure and ferroelectric properties of non-c-axis-oriented rare-earth-substituted bismuth titanate thin films and nanostructures ». Thèse de doctorat, Université de Halle, 108 p.
- ¹²¹ Hesse, Dietrich, Sung Kyun Lee, et Ulrich Gösele. 2005. « Microstructure of (104)-oriented $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{3.54}\text{Nd}_{0.46}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films on multiply twinned
-

- SrRuO₃/Pt(111) electrodes on YSZ(100)-buffered Si(100) ». *Physica Status Solidi (a)* 202 (12) : 2287-2298.
- ¹²² Lee, Sung Kyun et al. 2006. « Influence of miscut Y₂O₃-stabilized ZrO₂ substrates on the azimuthal domain structure and ferroelectric properties of epitaxial La-substituted Bi₄Ti₃O₁₂ films ». 100 (6) : 064101, 7p.
- ¹²³ Harnagea, Catalin et al. 2000. « Quantitative ferroelectric characterization of single submicron grains in Bi-layered perovskite thin films ». *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 70 (3) : 261-267.
- ¹²⁴ Harnagea, Catalin et al. 2002. « Piezoresponse Scanning Force Microscopy: What Quantitative Information Can We Really Get Out of Piezoresponse Measurements on Ferroelectric Thin Films ». *Integrated Ferroelectrics* 44 (1) : 113-124.
- ¹²⁵ Harnagea, Catalin et al. 2003. « Contact resonances in voltage-modulated force microscopy ». *Applied Physics Letters* 83 (2) : 338-340.
- ¹²⁶ Harnagea, Catalin et al. 2006. « Piezoresponse Force Microscopy of PLD-Grown Multiferroic BiFeO₃ Films and Mesostuctures ». *Integrated Ferroelectrics* 83 (1) : 1-12.
- ¹²⁷ Harnagea, Catalin et al. 2007. « Magnetic and ferroelectric domain structures in BaTiO₃–(Ni_{0.5}Zn_{0.5})Fe₂O₄ multiferroic ceramics ». *Journal of the European Ceramic Society* 27 (13-15): 3947-3950.
- ¹²⁸ Zakharov, N. D. et al. 1999. « Substrate temperature dependence of structure and resistivity of SrRuO₃ thin films grown by pulsed laser deposition on (100) SrTiO₃ ». *Journal of Materials Research* 14 (11) : 4385-4394.
- ¹²⁹ Eom, Chang-Beom et al. 1992. « Single-Crystal Epitaxial Thin Films of the Isotropic Metallic Oxides Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ (0 ≤ x ≤ 1) ». *Science* 258 (5059) : 1766-1769.
- ¹³⁰ Gautreau, Olivier et al. 2007. « Structural and electrical properties of room temperature pulsed laser deposited and post-annealed thin SrRuO₃ films ». *Thin Solid Films* 515 (11) : 4580-4587.
- ¹³¹ Klein, Lior et al. 1996. « Anomalous Spin Scattering Effects in the Badly Metallic Itinerant Ferromagnet SrRuO₃ ». *Physical Review Letters* 77 (13) : 2774-2777.
- ¹³² Cao, Gang et al. 1997. « Thermal, magnetic, and transport properties of single-crystal Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ (0 < x < 1.0) ». *Physical Review B* 56 (1) : 321-329.
- ¹³³ Capogna, L. et al. 2002. « Sensitivity to Disorder of the Metallic State in the Ruthenates ». *Physical Review Letters* 88 (7): 076602-076605.
- ¹³⁴ Rao, Rajesh A., Qing Gan, et Chang-Beom Eom. 1997. « Growth mechanisms of epitaxial metallic oxide SrRuO₃ thin films studied by scanning tunneling microscopy ». *Applied Physics Letters* 71 (9) : 1171-1173.
- ¹³⁵ Wang, Junling et al. 2003. « Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures ». *Science* 299 (5613) : 1719-1722.
- ¹³⁶ Scott, J.F. 1996. « Models for the frequency dependence of coercive field and the size dependence of remanent polarization in ferroelectric thin films ». *Integrated Ferroelectrics* 12 (2-4) : 71-81.
- ¹³⁷ Chen, I-Wei et Y. Wang. 1999. « Activation field and fatigue of (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ thin films ». *Applied Physics Letters* 75 (26) : 4186-4188.
- ¹³⁸ Lohse, O. et al. 2001. « Relaxation mechanism of ferroelectric switching in Pb(Zr,Ti)O₃ thin films ». *Journal of Applied Physics* 89 (4) : 2332-2336.
- ¹³⁹ Gautreau, Olivier et al. 2008. « Structural and multiferroic properties of epitaxial γ-Fe₂O₃–BiFeO₃/Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ composite bi-layers ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (11) : 112002, 6p.
- ¹⁴⁰ Ranjith, Ramadurai, Bohdan Kundys, et Wilfrid Prellier. 2007. « Periodicity dependence of the ferroelectric properties in BiFeO₃/SrTiO₃ multiferroic superlattices ». *Applied Physics Letters* 91 (22) : 222904, 3p.

-
- ¹⁴¹ Fujino, Shigehiro et al. 2007. « Ferroelectric properties of multiphase Bi–Fe–O thin films ». *Solid State Ionics* 178 (21-22) : 1257–1261.
- ¹⁴² Lim, Sung Hwan et al. 2007. « The Effects of Multiphase Formation on Strain Relaxation and Magnetization in Multiferroic BiFeO₃ Thin Films ». *Advanced Functional Materials* 17 (14) : 2594-2599.
- ¹⁴³ Luo, Wen Bo et al. 2007. « Effects of chemical fluctuations on microstructures and properties of multiferroic BiFeO₃ thin films ». *Applied Physics Letters* 91 (8) : 082501, 3p.
- ¹⁴⁴ Bose, Somenath et S. B. Krupanidhi. 2007. « Improved ferroelectric and leakage properties in symmetric BiFeO₃/SrTiO₃ superlattice ». *Applied Physics Letters* 90 (21) : 212902, 3p.
- ¹⁴⁵ Xu, Guangyong, Jiefang Li et Dwight Viehland. 2006. « Ground state monoclinic (M_b) phase in (110)_c BiFeO₃ epitaxial thin films ». *Applied Physics Letters* 89 (21) : 222901, 3p.
- ¹⁴⁶ Murakami, Makoto et al. 2006. « Microstructure and phase control in Bi–Fe–O multiferroic nanocomposite thin films ». *Applied Physics Letters* 88 (11) : 112505, 3p.
- ¹⁴⁷ Béa, Hélène et al. 2005. « Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films ». *Applied Physics Letters* 87 (7) : 072508, 3p.
- ¹⁴⁸ Yun, Kwi Young, Minoru Noda, et Masanori Okuyama. 2003. « Prominent ferroelectricity of BiFeO₃ thin films prepared by pulsed-laser deposition ». *Applied Physics Letters* 83 (19) : 3981-3983.
- ¹⁴⁹ Palai, R. et al. 2008. « β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃ ». *Physical Review B* 77 (1) : 014110, 11p.
- ¹⁵⁰ Johnson, Matthew T. et al. 1999. « Iron oxide on (001) MgO ». *Philosophical Magazine A* 79 (12) : 2887-2898.
- ¹⁵¹ Kim, Y. J., Yuanfang (ou Yan) Gao et Scott A Chambers. 1997. « Selective growth and characterization of pure, epitaxial α -Fe₂O₃(0001) and Fe₃O₄(001) films by plasma-assisted molecular beam epitaxy ». *Surface Science* 371 (2-3) : 358-370.
- ¹⁵² Bomati-Miguel, Oscar et al. 2008. « Calorimetric Study of Maghemite Nanoparticles Synthesized by Laser-Induced Pyrolysis ». *Chemistry of Materials* 20 (2) : 591-598.
- ¹⁵³ Akl, Alaa A. 2004. « Microstructure and electrical properties of iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis ». *Applied Surface Science* 221 (1-4) : 319-329.
- ¹⁵⁴ Yang, Hao et al. 2007. « Temperature-dependent leakage mechanisms of Pt/BiFeO₃ /SrRuO₃ thin film capacitors ». *Applied Physics Letters* 91 (7) : 072911, 3p.
- ¹⁵⁵ Qi, Yajun et al. 2008. « Improved ferroelectric and leakage properties in sol–gel derived BiFeO₃/Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ bi-layers deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (6) : 065407, 4p.
- ¹⁵⁶ Wang, Can et al. 2006. « Leakage current of multiferroic (Bi_{0.6}Tb_{0.3}La_{0.1})FeO₃ thin films grown at various oxygen pressures by pulsed laser deposition and annealing effect ». *Journal of Applied Physics* 99 (5) : 054104, 5p.
- ¹⁵⁷ Pabst, Gary W. et al. 2007. « Leakage mechanisms in BiFeO₃ thin films ». *Applied Physics Letters* 90 (7) : 072902, 3p.
- ¹⁵⁸ Ederer, Claude et Nicola A. Spaldin. 2005. « Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite ». *Physical Review B* 71 (22) : 224103, 9p.
- ¹⁵⁹ Ahn, Kun Ho, Sang Sub Kim et Sunggi Baik. 2002. « Change of conduction mechanism by microstructural variation in Pt/(Ba,Sr)TiO₃/Pt film capacitors ». *Journal of Applied Physics* 92 (1) : 421-425.
- ¹⁶⁰ Iakovlev, Serguei et al. 2005. « Multiferroic BiFeO₃ thin films processed via chemical solution deposition: Structural and electrical characterization ». *Journal of Applied Physics* 97 (9) : 094901, 6p.
-

- ¹⁶¹ Cheng, Jin-Rong et L. Eric Cross. 2003. « Effects of La substituent on ferroelectric rhombohedral/tetragonal morphotropic phase boundary in $(1-x)(\text{Bi,L a})(\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ piezoelectric ceramics ». *Journal of Applied Physics* 94 (8) : 5188-5192.
- ¹⁶² Yuan, G. L. et al. 2007. « Reduced ferroelectric coercivity in multiferroic $\text{Bi}_{0.825}\text{Nd}_{0.175}\text{FeO}_3$ thin film ». *Journal of Applied Physics* 101 (2) : 024106, 4p.
- ¹⁶³ Zavaliche, Florin et al. 2005. « Polarization switching in epitaxial BiFeO_3 films ». *Applied Physics Letters* 87 (25) : 252902, 3p.
- ¹⁶⁴ Zavaliche, Florin et al. 2005. « Ferroelectric domain structure in epitaxial BiFeO_3 films ». *Applied Physics Letters* 87 (18) : 182912, 3p.
- ¹⁶⁵ Uchida, Hiroshi et al. 2006. « Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO_3 thin films ». *Journal of Applied Physics* 100 (1) : 014106, 9p.
- ¹⁶⁶ Lo, Veng Cheong. 2002. « Modeling the role of oxygen vacancy on ferroelectric properties in thin films ». *Journal of Applied Physics* 92 (11) : 6778-6786.
- ¹⁶⁷ Tagantsev, Alexander K. et al. 2001. « Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features ». *Journal of Applied Physics* 90 (3) : 1387-1402.
- ¹⁶⁸ Janovec, Václav. 1958. « On the theory of the coercive field of single-domain crystals of BaTiO_3 ». *Czechoslovak Journal of Physics* 8 (1) : 3-15.
- ¹⁶⁹ Kay, H. F. et J. W. Dunn. 1962. « Thickness dependence of the nucleation field of triglycine sulphate ». *Philosophical Magazine* 7 (84) : 2027-2035.
- ¹⁷⁰ Bai, Feiming et al. 2005. « Destruction of spin cycloid in $(111)_c$ -oriented BiFeO_3 thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization ». *Applied Physics Letters* 80 (3) : 032511, 3p.
- ¹⁷¹ Choopun, Supab, Takuya Matsumoto, et Tomoji Kawai. 1995. « Low-temperature growth of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ epitaxial films on $\text{SrTiO}_3(001)$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8(001)$ single crystals by laser molecular beam epitaxy ». *Applied Physics Letters* 67 (8) : 1072-1074.
- ¹⁷² Brown, G.W. et al. 1999. « Atomic force microscopy examination of the evolution of the surface morphology of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ grown by molecular beam epitaxy ». *Thin Solid Films* 357 (1) : 13-17.
- ¹⁷³ Muralidharan, R. et al. 2008. « Synthesis, structure, and magnetic studies on self-assembled BiFeO_3 - CoFe_2O_4 nanocomposite thin films ». *Journal of Applied Physics* 103 (7) : 07E301, 3p.
- ¹⁷⁴ Ratsch, C. et al. 2002. « Level-set method for island dynamics in epitaxial growth ». *Physical Review B* 65 (19) : 195403, 13p.
- ¹⁷⁵ Ikoma, Y. et al. 1999. « Growth of $\text{Si}/3\text{C}-\text{SiC}/\text{Si}(100)$ heterostructures by pulsed supersonic free jets ». *Applied Physics Letters* 75 (25) : 3977-3979.
- ¹⁷⁶ Norton, D. P. et al. 1998. « Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films on rolled-textured metals for high-temperature superconducting applications ». *Materials Science and Engineering B* 56 (2-3) : 87-94.
- ¹⁷⁷ Goyal, A. et al. 1999. « Texture formation and grain boundary networks in rolling assisted biaxially textured substrates and in epitaxial YBCO films on such substrates ». *Micron* 30 (5) : 463-478.
- ¹⁷⁸ Zheng, Haimei et al. 2006. « Controlling Self-Assembled Perovskite-Spinel Nanostructures ». *Nano Letters* 6 (7) : 1401-1407.
- ¹⁷⁹ Bao, Dinghua. et al. 2005. « Growth, structure, and properties of all-epitaxial ferroelectric $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3/(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ trilayered thin films on SrRuO_3 -covered $\text{SrTiO}_3(011)$ substrates ». *Applied Physics Letters* 83 (8) : 082906, 3p.
- ¹⁸⁰ Roytburd, Alexander L., Shan Zhong et S. Pamir Alpay. 2005. « Dielectric anomaly due to electrostatic coupling in ferroelectric-paraelectric bilayers and multilayers ». *Applied Physics Letters* 87 (9) : 092902, 3p.

- ¹⁸¹ Voogt, F. C. et al. 1999. « NO₂-assisted molecular-beam epitaxy of Fe₃O₄, Fe_{3-δ}O₄, and γ-Fe₂O₃ thin films on MgO(100) ». *Physical Review B* 60 (15) : 11193-11206.
- ¹⁸² Hasegawa, Manabu et al. 2007. « Electrical and magnetic properties of γ-Fe₂O₃ epitaxial films ». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2) : 2283–2285.
- ¹⁸³ Zhou, Y. et al. 2005. « Mechanisms of imprint effect on ferroelectric thin films ». *Journal of Applied Physics* 98 (2): 024111, 9p.
- ¹⁸⁴ Tepper, T. et C. A. Ross. 2002. « Pulsed laser deposition of iron oxide films ». *Journal of Applied Physics* 91 (7) : 4453-4456.
- ¹⁸⁵ Pauling, Linus et Sterling B. Hendricks. 1925. « The crystal structures of hematite and corundum ». *Journal of the American Chemical Society* 47 (3) : 781-790.
- ¹⁸⁶ Schedel-Niedrig, Th., W. Weiss et R. Schlögl. 1995. « Electronic structure of ultrathin ordered iron oxide films grown onto Pt(111) ». *Physical Review B* 52 (24) : 17449-17460.
- ¹⁸⁷ Aronniemi, M., J. Sainio et J. Lahtinen. 2005. « Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: the effect of the background subtraction method ». *Surface Science* 578 (1-3) : 108-123.
- ¹⁸⁸ Fujii, T. et al. 1999. « *In situ* XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy ». *Physical Review B* 59 (4) : 3195-3202.