



UNIVERSITE DE STRASBOURG

THESE DE DOCTORAT

présentée par

Morgan TRASSIN

Pour obtenir le grade de

Docteur en physique de l'université de Strasbourg

Discipline : **Physique** Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ par ablation laser pulsée : vers un matériau magnétoélectrique à température ambiante

Soutenue le 20 Octobre 2009

Membres du jury

Rapporteur externe	Pr. Bernard MERCEY	ENSICAEN Caen
Rapporteur externe	Dr. Mario MAGLIONE	ICMCB Bordeaux
Examinateur	Pr. Bernard DOUDIN	IPCMS Strasbourg
Examinatrice	Dr. Karine DUMESNIL	LPM Nancy
Examinatrice	Dr. Geneviève POURROY	IPCMS Strasbourg
Directrice de thèse	Pr. Nathalie VIART	IPCMS Strasbourg



Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) dirigé par Marc Drillon au sein du département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) sous la direction de Geneviève Pourroy et je souhaite les remercier pour leur accueil chaleureux et pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie Bernard Mercey, professeur à l'ENSICAEN et Mario Maglione, directeur de recherche à l'ICMCB à Bordeaux d'avoir bien voulu accepter d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également Karine Dumesnil, chargée de recherche au LPM à Nancy et Geneviève Pourroy, directrice de recherche à l'IPCMS d'avoir été examinatrices de ce travail et bien sûr Bernard Doudin, professeur à l'IPCMS pour avoir accepté la présidence du jury de thèse.

Je souhaite remercier ma directrice de thèse, Nathalie Viart, à qui je dois tellement. Merci de m'avoir encadré de la meilleure des façons et pour m'avoir supporté tout au long de cette thèse. Aux côtés de Nathalie, j'ai acquis toutes les notions qui m'ont permis d'en arriver ici et j'envie déjà le prochain étudiant qui aura la chance d'effectuer sa thèse sous sa direction.

J'ai eu la chance de côtoyer de nombreuses personnes de l'IPCMS au-delà des frontières des départements de l'Institut.

Au sein du département des Matériaux Inorganiques, tout d'abord j'aimerais remercier Geneviève Pourroy pour son soutien permanent pendant ces trois années et pour toujours avoir su trouver les mots justes pour me permettre de tenir bon. Je souhaite remercier aussi Aziz Dinia et Silviu Colis par qui j'ai été introduit dans le monde des couches minces par ablation laser, notamment au cours de mon stage DEA et pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues.

Je remercie Cédric Leuvrey pour avoir supporté d'innombrables séances de microscopie électronique à balayage à mes côtés, Jeannot Stoll pour la mécanique, Sylvie Mainge pour les missions et pour sa bonne humeur au quotidien, Alain Derory pour les mesures SQUID. Je pense également aux thésards qui m'ont accompagné pendant ce travail ; Herrade Bieber,

Remerciements

Reda Moubah, Matthias Pauly, Nicolas Stenger (pour son optimisme à toute épreuve), Nicolas Le Houx pour sa « formule ambiance » inoubliable et Brice Basly.

Je remercie enfin l'ensemble des membres de ce département qui a été comme une seconde famille pour moi ; Guillaume Rogez, Serge Vilminot, Pierre Rabu, Didier Burger, Sylvie Bégin, François Roulland et tous les autres !

Au sein du département Magnétisme des Objets NanoStructurés (DMONS), je remercie tout particulièrement Guy Schmerber pour m'avoir initié à de nombreuses techniques de caractérisations et pour m'avoir transmis une infime partie de son savoir. Je remercie également Corinne Ulhaq-Bouillet pour les séances inoubliables de microscopie électronique en transmission (en tout cas pour moi) et pour m'avoir enseigné de nombreuses notions de cristallographie.

Je remercie Christian Meny et Pierre Panissod pour les discussions enrichissantes au sujet du magnétisme. Et merci à Véronique Pierron-Bohnes et à Mr Henri Danan pour leur aide lors des mesures d'anisotropie magnétique. Je souhaite remercier Victor Da Costa pour les caractérisations AFM à pointe conductrice et pour m'avoir enseigné les notions de caractérisations électriques à l'aide de ce dispositif.

Au sein du département d'Optique ultrarapide et Nanophotonique (DON), je tiens à remercier Sophie Barre, Gilles Versini, Jean-Luc Loison, Jean-Pierre Vola et Gauthier Dekyndt pour leur aide précieuse pour l'élaboration des films minces par ablation laser. Je remercie aussi Laureen Mangot pour sa joie de vivre qui m'a permis de tenir bon pendant ma dernière année de thèse.

J'ai également eu la chance de pouvoir collaborer avec de nombreux instituts en France comme à l'étranger.

Je remercie tout d'abord Dominique Muller à l'InESS à Strasbourg pour les mesures de spectroscopie RBS.

Je tiens également à remercier Brice Gautier de l'INSA INL à Lyon pour les caractérisations effectuées à l'aide de l'AFM à pointe conductrice et les mesures PFM, pour sa grande disponibilité et pour avoir toujours répondu à mes nombreuses questions concernant ce type de caractérisations.

A Nancy, au LPM, je remercie Karine Dumesnil, Catherine Dufour et Sylvie Robert pour les caractérisations de texture des couches minces et pour les discussions que nous avons partagées au sujet de la cristallographie des couches minces.

Remerciements

Je remercie l'ensemble de l'équipe du professeur William Jo à l'université d'Ewha à Seoul pour leur accueil en Corée du Sud et pour les mesures électriques macroscopiques et les mesures microscopiques par EFM, merci donc à Miri Choi et Jihye Lee.

Je remercie également le professeur Sang Wook Cheong de l'université de Rutgers dans le New Jersey aux Etats-Unis pour les mesures de l'effet « resistive RAM ».

Pour finir, je tiens à remercier du fond du cœur mes parents qui ont su malgré la distance me soutenir et m'aider à tenir le cap et notamment ma mère qui a dû corriger de nombreuses fois ce manuscrit. Merci à mes deux frères Ronan et Stéphen dont l'humour m'a permis de garder le sourire en toute circonstance.

Je tiens enfin à remercier Laetitia pour m'avoir supporté au quotidien et toute sa famille pour leur accueil chaleureux.

Remerciements

Table des matières

Introduction générale.....	15
Références bibliographiques de l'introduction	21
Chapitre I : Les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques.....	23
I.1. Propriétés magnétiques des matériaux.....	25
I.1.a. Absence d'ordre	25
<i>I.1.a. i. Le diamagnétisme.....</i>	<i>25</i>
<i>I.1.a. ii. Le paramagnétisme</i>	<i>25</i>
I.1.b. Existence d'un ordre	26
<i>I.1.b. i. Le ferromagnétisme.....</i>	<i>26</i>
<i>I.1.b. ii. L'antiferromagnétisme</i>	<i>26</i>
<i>I.1.b. iii. Le ferrimagnétisme</i>	<i>27</i>
I.1.c. Les mécanismes	28
<i>I.1.c. i. Super échange</i>	<i>28</i>
<i>I.1.c. ii. Double échange.....</i>	<i>28</i>
I.2. Propriétés électriques des matériaux.....	29
I.2.a. Absence d'ordre	29
I.2.b. Existence d'un ordre	30
I.2.c. Les mécanismes de l'apparition d'une polarisation	31
<i>I. 2. c. i. Les matériaux ferroélectriques propres.....</i>	<i>31</i>
<i>I. 2. c. ii. Les matériaux ferroélectriques impropres (ferroélectriques géométriques).</i>	<i>32</i>
I.3. Les matériaux multiferroïques	33
I.3.a. Définition	33
I.3.b. Conditions d'existence.....	33
<i>I. 3. b. i. Symétrie.....</i>	<i>34</i>

I. 3. b. ii. Chimie	35
I.3.c. Origine de la coexistence des ordres.....	36
I.3.c. i. Matériaux multiferroïques ferroélectriques propres	36
I.3.c. ii. Matériaux multiferroïques ferroélectriques impropres	36
I.4. Les matériaux magnétoélectriques.....	37
I.4.a. Définition	37
I.4.b. Considérations thermodynamiques	38
I.4.c. Symétrie	40
I.4.d. Mécanismes	43
I.5 Exemples de matériaux multiferroïques.....	43
I. 5. a. Les matériaux multiferroïques ferroélectriques propres.....	43
I. 5. b. Les matériaux multiferroïques ferroélectriques impropres	45
I. 5. b. i. Les impropres géométriques	45
I. 5. b. ii. Les impropres magnétiques.....	46
I. 5. c. Les boracites	47
I.6 Exemples de matériaux magnétoélectriques	49
I. 6. a. La découverte de l'effet magnétoélectrique avec Cr₂O₃ et les boracites	49
I. 6. b. Les magnétoélectriques multiferroïques propres	51
I. 6. c. Les magnétoélectriques multiferroïques impropres	52
I. 6. d. Le composé GaFeO₃	55
I.7 Vers les applications	55
I. 7. a. Mémoires multiferroïques MF-RAM	55
I. 7. a. i. Mémoires ferroélectriques :Fe-RAM	55
I. 7. a. ii. Mémoires magnétiques :M-RAM	56
I. 7. a. iii. Mémoires multiferroïques :MF-RAM	57
I. 7. b. Mémoires Magnétoélectriques ME-RAM	58
I. 8. Conclusion du chapitre.....	59
I. 9. Références bibliographiques du chapitre.....	61

Chapitre II : Le composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.	65
II. 1. Le composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	67
II. 1. a. Structure cristalline	67
<i>II. 1. a. i. Le composé $GaFeO_3$</i>	67
<i>II. 1. a. ii. Les différentes compositions $Ga_{2-x}Fe_xO_3$</i>	68
II. 1. b. Les propriétés magnétiques	70
II. 1. c. Les propriétés électriques	71
II. 1. d. Les propriétés magnétoélectriques	72
II. 2. Le composé $GaFeO_3$ en couches minces	75
II. 3. Conclusion du chapitre	77
II. 4. Références bibliographiques du chapitre	78
Chapitre III : Dispositifs expérimentaux.	79
III. 1. Technique de dépôt des couches minces	81
III. 1. a. Principe de l'ablation laser	81
III. 1. b. Mécanisme	82
III. 1. c. Avantages et inconvénients de la technique	83
<i>III. 1. c. i. Stœchiométrie du dépôt</i>	83
<i>III. 1. c. ii. Agrégats</i>	84
<i>III. 1. c. iii. Faible surface de dépôt</i>	84
III. 1. d. Le dispositif utilisé	85
III. 2. Techniques de caractérisation structurale	87
III. 2. a. Diffraction des rayons X et réflectométrie X	87
<i>III. 2. a. i. Diffraction symétrique en mode θ-2θ</i>	87
<i>III. 2. a. ii. Rocking curve</i>	88
<i>III. 2. a. iii. Cartographie du réseau réciproque et φ-scans</i>	88
<i>III. 2. a. iv. Réflectométrie X</i>	90
III. 2. b. Microscopie électronique en transmission	91
<i>III. 2. b. i. Préparation des échantillons</i>	91

III. 2. b. ii. <i>Microscopes utilisés</i>	92
III. 2. b. iii. <i>Simulation d'images</i>	93
III. 3. Techniques de caractérisation de morphologie de surface.....	94
III. 3. a. Microscopie électronique à balayage (MEB)	94
III. 3. b. Microscopie à force atomique (AFM)	95
III. 4. Techniques d'analyse de la composition	96
III. 4. a. EDX couplée à la microscopie électronique à balayage	96
III. 4. b. EDX couplée à la microscopie électronique en transmission en mode STEM	97
III. 4. c. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	97
III. 5. Techniques de caractérisation magnétique.....	98
III. 5. a. Magnétomètre SQUID	98
III. 5. b. Mesure de couple magnétique (mesure « torque »)	99
III. 6. Techniques de caractérisation électrique.....	100
III. 6. a. Caractérisations microscopiques	100
III. 6. a. i. <i>Microscopie à force électrique (EFM)</i>	100
III. 6. a. ii. <i>Microscopie à force atomique à pointe conductrice (CAFM)</i>	101
III. 6. b. Caractérisations macroscopiques	102
III. 6. b. i. <i>TF analyser</i>	102
III. 6. b. ii. <i>Sawyer-Tower</i>	103
III. 6. b. iii. <i>PUND</i>	103
III. 7. Références bibliographiques du chapitre	105
 Chapitre IV : Réalisation et caractérisation des couches minces de GaFeO₃.....	 107
IV. 1. Sélection du substrat et de la cible	109
IV. 1. a. Le substrat	109
IV. 1. b. La cible	111
IV. 2. Caractérisation structurale et morphologique des couches minces.	112

IV. 2. a. Détermination des conditions de dépôt.....	112
<i>IV. 2. a. i. Influence de la température de dépôt.....</i>	113
<i>IV. 2. a. ii. Influence de la pression de dépôt</i>	114
IV. 2. b. Caractérisation structurale.....	115
<i>IV. 2. b. i. Diffraction des rayons X.....</i>	115
<i>IV. 2. b. ii. Microscopie électronique en transmission (MET).....</i>	121
IV. 2. c Composition et morphologie de surface.....	125
<i>IV. 2. c i. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	125
<i>IV. 2. c ii. Microscopie à force atomique (AFM).....</i>	126
IV. 3. Caractérisation magnétique.....	127
IV. 3. a. Variation de l'aimantation avec la température.....	127
IV. 3. b. Cycle d'hystérésis	129
IV. 4. Conclusion du chapitre.....	130
IV. 5. Références bibliographiques du chapitre.....	131
 Chapitre V : Modification du rapport Fe/Ga dans les couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.....	 133
V. 1. Les cibles utilisées.....	135
V. 2. Composition et caractérisation structurale des couches minces.....	136
V. 2. a. Composition des couches minces.....	137
V. 2. b. Caractérisation structurale	138
V. 2. c. Détermination des paramètres de maille.....	140
V. 3. Caractérisation magnétique	142
V. 4. Conclusion du chapitre	145
V. 5. Références bibliographiques du chapitre.....	146

Chapitre VI : Caractérisations électriques des couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ déposées sur électrodes conductrices.....	147
VI. 1. Problématique des électrodes conductrices : définition des besoins	149
VI. 2. Dépôts sur électrode conductrice d'oxyde d'indium dopé à l'étain.	150
VI. 2. a. Etat de l'art sur la réalisation de dépôts d'ITO	151
VI. 2. b. Réalisation de l'électrode	152
VI. 2. c. Dépôts de GFO sur électrode d'ITO	159
VI. 2. d. Caractérisation magnétique des couches minces de GFO/ITO.....	166
VI. 2. e. Caractérisation électrique des couches minces de GFO/ITO	168
VI. 2. e. i. Caractérisation par microscopie à force électrique (EFM)	168
VI. 2. e. ii. Caractérisation macroscopique P-E.....	171
VI. 2. e. iii. Caractérisation I-V.....	173
VI. 3. Dépôts sur électrode conductrice de Pt(111) /Ti/SiO₂/Si(001).....	175
VI. 3. a. Dépôt de GFO sur électrode Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si(001)	175
VI. 3. b. Caractérisation magnétique des couches minces sur électrode de Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si(001).....	181
VI. 3. c. Caractérisation électrique des couches minces de GFO sur électrode Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si(001).....	183
VI. 3. c. i. Caractérisation I-V	183
VI. 3. c. ii. Caractérisation macroscopique P-E.....	185
VI. 3. c. iii. Caractérisation Sawyer Tower	186
VI. 3. c. iv. Caractérisation PUND.....	187
VI. 3. c. v. Caractérisation microscopique	188
VI. 4. Dépôts sur électrode conductrice de Pt(111)/YSZ(111)	191
VI. 4. a. Etat de l'art de la réalisation de dépôts de Pt(111).....	192
VI. 4. b. Réalisation de l'électrode	193
VI. 4. c. Dépôt de GFO sur électrode de Pt(111)/YSZ(111).....	197

VI. 4. d. Caractérisation magnétique des couches minces de GFO/Pt(111)/YSZ(111)	205
VI. 4. e. Caractérisation électrique des couches minces de GFO/Pt(111)/YSZ(111)..	208
VI. 5. Conclusion du chapitre.....	214
VI. 6. Références bibliographiques du chapitre.....	216
Conclusion générale	219
Références bibliographiques de la conclusion générale	224

Introduction générale

La possibilité d'existence d'un couplage entre les propriétés électriques et magnétiques au sein d'un même matériau, c'est-à-dire la possibilité d'induire une aimantation par un champ électrique et réciproquement une polarisation électrique par un champ magnétique a été initialement mentionnée par Curie en 1894¹, ce phénomène est appelé couplage magnétoélectrique. Ainsi que présenté dans la revue que consacre Hornreich² à ce phénomène, il a été prédit par Landau et Lifshitz et a été pour la première fois observé par Astrov *et al.*³ dans des cristaux de Cr₂O₃ en 1960. La classe des matériaux magnétoélectriques est à distinguer de la classe des matériaux multiferroïques qui peuvent présenter spontanément une polarisation et une aimantation qui ne sont pas nécessairement couplées.

Les conditions d'existence des propriétés magnétique et électrique au sein d'une même phase s'excluent en général l'une l'autre, c'est pourquoi il existe très peu de matériaux multiferroïques ou magnétoélectriques. Il existe cependant des systèmes où une intime relation existe entre l'arrangement magnétique et l'apparition de propriétés électriques. Cette relation est souvent à l'origine de la coexistence des propriétés magnétiques et électriques, c'est pourquoi de nombreux matériaux magnétoélectriques sont multiferroïques.

Les matériaux magnétoélectriques ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la spintronique⁴. L'insertion de tels matériaux dans les dispositifs de type jonction tunnel (*cf.* Fig.Intro.1.), où la résistance du système est fonction de l'orientation relative de deux couches magnétiques séparées par une barrière isolante, présente un grand intérêt dans le domaine de l'enregistrement de l'information. Le couplage existant entre les propriétés électriques et les propriétés magnétiques permet un contrôle de l'aimantation par un champ électrique, ce qui autorise la combinaison des avantages des RAM ferroélectriques (Fe-RAM : Ferroelectric Random Access Memories) où le coût en énergie de l'inscription de l'information est réduit et des RAM magnétiques (M-RAM : Magnetic Random Access Memories) où aucun phénomène de fatigue ne limite le nombre de cycles d'enregistrements.

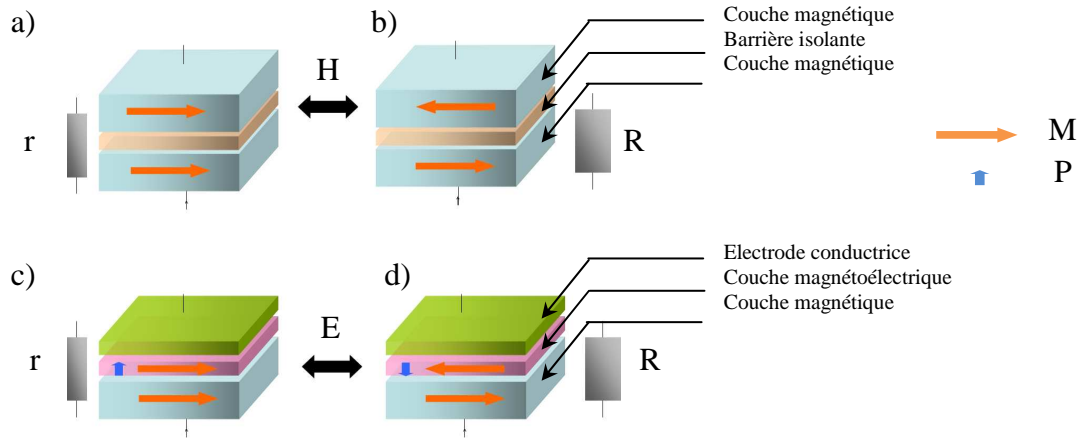


Fig.Intro.1. a),b) Dispositif de type jonction tunnel, où un champ magnétique permet le contrôle de la direction d'aimantation (M) de l'une des deux couches magnétiques, en configuration parallèle et antiparallèle, respectivement et c),d) dispositif où le matériau magnétoélectrique est inséré, dans ce cas c'est un champ électrique qui permet le contrôle de la direction de l'aimantation du matériau magnétoélectrique, en configuration parallèle et antiparallèle, respectivement.

De nombreuses recherches motivées par l'observation de Astrov *et al.*³ permettent de mettre à jour de nouveaux matériaux magnétoélectriques comme certaines boracites⁵, les ferrites BiFeO₃⁶ et GaFeO₃⁷ ou bien encore les manganites (YMnO₃, TbMnO₃, BiMnO₃...⁸). A ce jour, un seul matériau est référencé comme présentant un couplage magnétoélectrique à température ambiante : BiFeO₃. Ce matériau a permis de démontrer la possibilité de contrôler électriquement l'orientation de domaines magnétiques⁹. Malheureusement, ce matériau est un ferroélectrique antiferromagnétique. Il ne possède donc pas d'aimantation rémanente. L'utilisation concrète de ses propriétés magnétoélectriques dans des dispositifs nécessite son couplage à un matériau ferromagnétique. Cet ajout de couche magnétique supplémentaire rend les dispositifs plus complexes et introduit des problèmes d'interface. Il est donc nécessaire de trouver des matériaux magnétoélectriques à température ambiante présentant une aimantation rémanente non nulle.

Le composé Ga_{2-x}Fe_xO₃ (GFO) dont les propriétés magnétoélectriques ont été démontrées pour le monocristal^{7,10} est un matériau polaire et ferrimagnétique. La température de Néel de ce composé pouvant dépasser la température ambiante pour des rapports Fe/Ga

dans la maille supérieurs à 2,3, ce matériau nous semble être un excellent candidat pour l'observation et l'étude de propriétés magnétoélectriques à température ambiante.

Ce composé cristallise dans une structure orthorhombique dans le groupe d'espace $Pc2_1n$. Il n'a jamais été fait démonstration de sa ferroélectricité, ce qui ferait du composé considéré un multiferroïque, mais son groupe de symétrie permet d'envisager l'existence d'une telle propriété. Ce matériau présente une direction de facile aimantation le long de l'axe c et l'axe polaire est orienté le long de l'axe b.

L'insertion de ce matériau dans les dispositifs nécessite cependant sa réalisation sous forme de couches minces, ce qui n'est que très peu rapporté dans la littérature jusqu'à présent.

L'objectif de notre travail se portera donc sur la réalisation de ce composé sous forme de couches minces par ablation laser afin d'en étudier les propriétés magnétiques et électriques, ce qui constitue une étude préliminaire aux caractérisations magnétoélectriques. Dans un premier temps, le travail effectué a consisté en la détermination des conditions optimales d'élaboration des films de $GaFeO_3$ sur substrats de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) (100), puis le rapport Fe/Ga des films a été augmenté afin d'amener la température de Néel du composé à la température ambiante. Enfin, l'élaboration et l'insertion d'électrodes inférieures conductrices permettront de tendre vers les caractérisations électriques des films.

Ce manuscrit est composé de six chapitres ;

Dans le premier chapitre, une description des différents ordres magnétiques et électriques suivie de la présentation des matériaux multiferroïques où ces ordres coexistent et des matériaux magnétoélectriques où ces ordres sont couplés, sera exposée. Un état de l'art des observations réalisées sur les matériaux multiferroïques et sur les matériaux magnétoélectriques précèdera le détail des applications distinctes qu'offrent ces deux classes de matériaux.

Le second chapitre est entièrement consacré à la présentation du composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0,8 < x < 1,4$). La structure cristalline du composé sera tout d'abord présentée. Puis un état de l'art concernant les propriétés magnétique, électrique et enfin magnétoélectrique du matériau massif sera fait. Les travaux réalisés sur les couches minces seront finalement exposés.

Le troisième chapitre concerne la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées. Tout d'abord sera présentée la technique d'élaboration des couches minces, l'ablation laser. Les caractéristiques du dispositif ainsi que les paramètres influant sur le dépôt des couches seront détaillés. Un descriptif des différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique, de détermination de la composition et des propriétés magnétiques et électriques des films sera ensuite donné.

L'optimisation de l'élaboration des couches minces par ablation laser ainsi que les caractérisations des films obtenus seront présentées dans le chapitre IV. L'influence de la pression de dépôt ainsi que de la température sur la qualité cristalline des films réalisés sur substrat d'YSZ (100) sera tout d'abord étudiée. Une étude détaillée de la structure et des propriétés magnétique des films sur ce substrat sera exposée.

Dans le cinquième chapitre, le rapport Fe/Ga des films sera modifié tout en conservant la phase orthorhombique du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,8 < x < 1,4$) des films. Une étude de l'évolution des caractéristiques structurales et magnétiques des films en fonction de ce rapport sera alors exposée.

Le sixième et dernier chapitre est dédié aux caractérisations électriques des couches minces. La problématique de l'insertion d'une électrode inférieure conductrice permettant une croissance des films de bonne qualité et la conservation de l'orientation de l'axe polaire hors du plan des films sera tout d'abord abordée. La réalisation et l'insertion des électrodes inférieures conductrices envisagées à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain - (ITO)(100)/YSZ(100) - ou de platine - Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) et Pt(111)/YSZ(111) - qui présentent un bon accord de maille avec la couche de GaFeO₃ seront ensuite présentées. Une étude structurale des empilements obtenus ainsi que les caractérisations magnétiques et électriques des films sur chacune de ces électrodes seront exposées.

Des perspectives à moyen et long termes seront présentées en fin de manuscrit.

Références bibliographiques de l'introduction

- ¹ P. Curie, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **3**, 393 (1894).
- ² R.M. Hornreich, *IEEE Transaction on magnetics*, 584 (1972).
- ³ D.N. Astrov, *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics* **11**, 708 (1960).
- ⁴ M. Bibes and A. Barthelemy, *Nature Materials* **7** (6), 425 (2008).
- ⁵ E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid *et al.*, *Journal of Applied Physics* **37**, 1404 (1966).
- ⁶ S.V. Kiselev, R.P. Ozerov, and G.S. Zhanov, *Soviet Physics - Doklady* **7**, 742 (1963).
- ⁷ G.T. Rado, *Physical Review Letters* **6**, 609 (1961).
- ⁸ N. A. Spaldin and M. Fiebig, *Science* **309** (5733), 391 (2005).
- ⁹ Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb *et al.*, *Nature Materials* **7** (8), 678 (2008).
- ¹⁰ T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko *et al.*, *Physical Review B* **70** (6), 064426 (2004).

Chapitre I : Les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques.

Après un rappel concernant les propriétés magnétiques et électriques des matériaux, deux classes de matériaux seront présentées. Celles-ci sont distinctes mais ne s'excluent pas mutuellement : les matériaux multiferroïques, dans lesquels les ordres magnétiques et électriques coexistent et les matériaux magnétoélectriques, dans lesquels il existe un couplage entre les propriétés magnétiques et électriques.

Un aperçu des différents composés multiferroïques et magnétoélectriques, ainsi que des applications envisageables pour ces matériaux seront exposés.

I.1. Propriétés magnétiques des matériaux

I.1.a. Absence d'ordre

I.1.a. i. Le diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise les matériaux qui ne comportent pas d'ions magnétiques. L'aimantation de tels matériaux, induite par le champ magnétique extérieur, est opposée au champ et présente une faible amplitude.

I.1.a. ii. Le paramagnétisme

Dans les matériaux paramagnétiques, le magnétisme provient le plus souvent des moments magnétiques permanents des atomes au sein du matériau. Ces moments n'interagissent pas entre eux et s'orientent librement. Il en résulte une aimantation macroscopique nulle. L'application d'un champ magnétique modifie l'orientation moyenne de ces moments et l'aimantation macroscopique résultante est parallèle au champ. Cette aimantation diminue lorsque la température augmente du fait de l'agitation thermique qui tend à désorienter les moments magnétiques.

I.1.b. Existence d'un ordre

I.1.b. i. Le ferromagnétisme

Dans les matériaux ferromagnétiques, en dessous d'une température de transition appelée température de Curie, les moments magnétiques sont alignés parallèlement du fait d'interactions d'échange positives et une aimantation spontanée non nulle apparaît. Cette aimantation est maximale à température nulle.

Il est possible de retourner la direction de cette aimantation par l'application d'un champ magnétique.

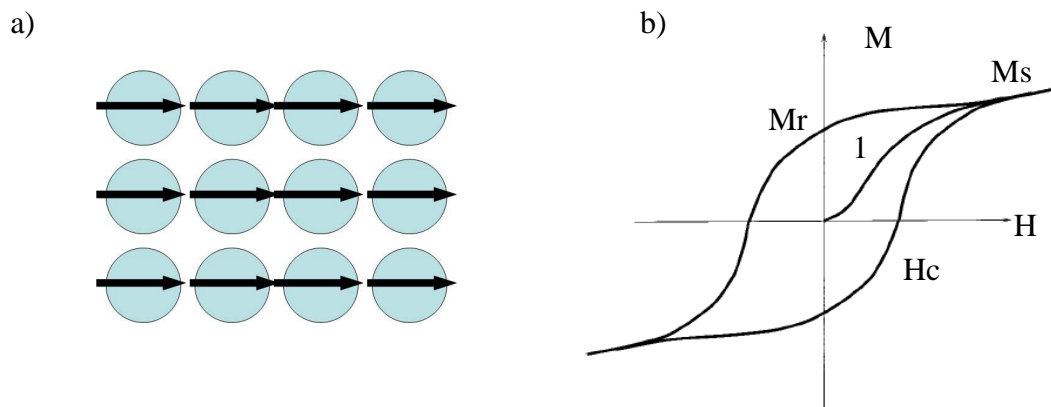


Fig. I.1. a) Schéma de l'arrangement des moments magnétiques au sein d'un matériau ferromagnétique, b) cycle d'hystérésis obtenu pour un matériau ferromagnétique, les grandeurs H_c , M_s et M_r sont le champ coercitif, l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente, respectivement. La partie notée 1 correspond à la courbe de première aimantation.

I.1.b. ii. L'antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, en dessous d'une température de transition appelée température de Néel, il y a apparition de deux sous-réseaux où les moments magnétiques sont orientés, dans les cas les plus simples, de façon antiparallèle du fait d'interactions d'échange négatives d'un sous réseau à l'autre et de façon parallèle au sein d'un même sous-réseau. Les aimantations résultantes des deux sous-réseaux sont de même amplitude et s'opposent, l'aimantation globale est donc nulle.

Au dessus de la température de Néel, le comportement est du type paramagnétique.

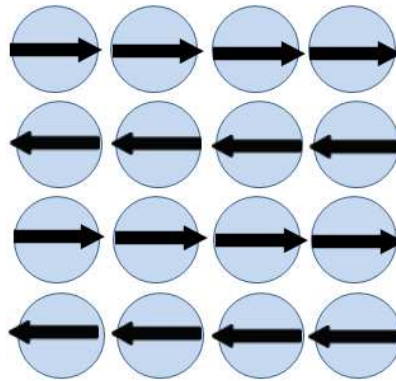


Fig. I.2. Schéma de l'arrangement des moments magnétiques au sein d'un matériau antiferromagnétique.

I.1.b. iii. Le ferrimagnétisme

Un matériau ferrimagnétique est un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les aimantations résultantes des deux sous-réseaux ne se compensent pas. Une aimantation spontanée peut alors apparaître dans ce type de matériaux.

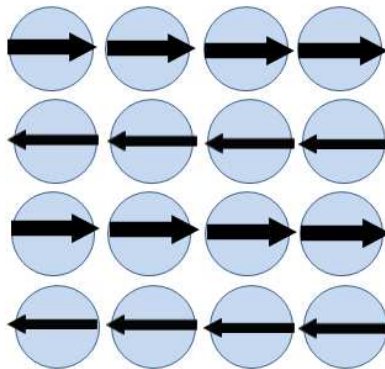


Fig. I.3. Schéma de l'arrangement des moments magnétiques au sein d'un matériau ferrimagnétique.

I.1.c. Les mécanismes

I.1.c. i. Super échange

Dans les composés magnétiques isolants, les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques tels que les ions O^{2-} dans le cas des oxydes (ou bien S^{2-} dans les sulfures, Br^- dans les bromures, Cl^- dans les chlorures ou encore F^- dans les fluorures). La distance entre les orbitales 3d des ions magnétiques ne permet pas de recouvrement direct, l'interaction d'échange entre ces ions magnétiques a lieu par l'intermédiaire de l'ion non magnétique. Le recouvrement des orbitales 3d des ions magnétiques se fait au travers des orbitales p de l'ion non magnétique, on parle d'interaction de superéchange¹.

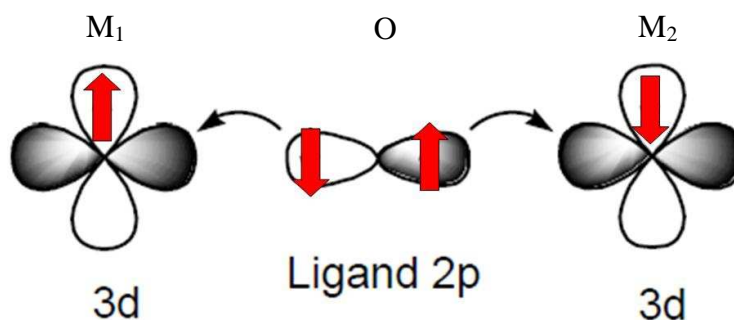


Fig. I.4. Schéma de l'interaction de super échange; cas du couplage antiferromagnétique

La valeur et le signe de cette interaction de super échange dépendent de l'angle M_1-O-M_2 et de la nature des orbitales en jeu. Souvent négative engendrant un couplage antiferromagnétique, cette interaction peut parfois être à l'origine d'un arrangement ferromagnétique comme dans le cas de l'EuO où les orbitales 4f entrent en jeu².

I.1.c. ii. Double échange

L'interaction dite de double échange³ intervient dans le cas des oxydes où l'ion de transition présente deux états de valence (comme dans le cas des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} dans $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ou Fe^{2+} et Fe^{3+} dans Fe_3O_4). Une interaction de type ferromagnétique entre ces ions peut intervenir par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales de l'oxygène. La mobilité de l'électron supplémentaire que possède la forme la moins oxydée par rapport à l'autre valence représente un gain d'énergie permettant une stabilisation de l'état. L'échange n'est possible

que dans la configuration où les spins majoritaires sont de même sens entre les cations M_1 et M_2 de valences différentes, l'état ferromagnétique est donc stabilisé.

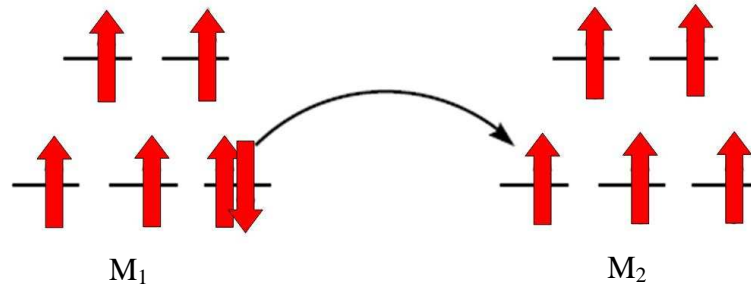


Fig. I. 5. Schéma de l'interaction de double échange aboutissant à un couplage ferromagnétique, le transfert du spin minoritaire n'est possible que dans la configuration où les spins majoritaires sont parallèles.

I.2. Propriétés électriques des matériaux

I.2.a. Absence d'ordre

Tout matériau isolant est un matériau diélectrique. Lorsqu'à champ électrique nul, aucune polarisation n'est présente, on parle de matériau paraélectrique. Dans ce type de matériau, il est possible de générer une polarisation, c'est-à-dire d'accumuler les charges au niveau des interfaces, en appliquant un champ électrique extérieur.

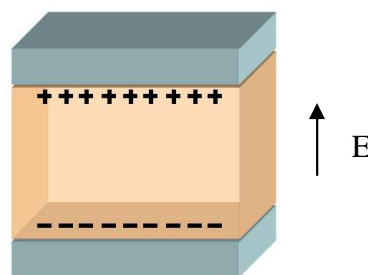


Fig. I. 6. Polarisation d'un matériau paraélectrique par application d'un champ électrique E entre deux électrodes

Le coefficient qui décrit la facilité qu'a un matériau paraélectrique à se polariser est sa constante diélectrique relative ϵ_r définie par :

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E,$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide et P la polarisation.

I.2.b. Existence d'un ordre

Par analogie avec l'ordre magnétique, on peut également, parmi les matériaux polaires, définir les matériaux ferroélectriques. Les matériaux pyroélectriques ne trouvent pas d'équivalents magnétiques.

La figure I.7. représente la hiérarchie des propriétés électriques en fonction du groupe de symétrie. Parmi les 21 groupes de symétrie non centrosymétriques, 20 sont piézoélectriques. 10 d'entre eux sont polaires et autorisent la pyroélectricité. Les matériaux pyroélectriques sont des matériaux polaires qui présentent une polarisation spontanée qui varie avec la température. Parmi ces matériaux pyroélectriques, certains possèdent une polarisation dont la direction peut être renversée sous l'application d'un champ électrique extérieur : ce sont les matériaux ferroélectriques. Il est alors possible d'observer des cycles d'hystérésis ferroélectriques avec les grandeurs de polarisation rémanente P_r , polarisation à saturation P_s et champ coercitif E_c .

Tous les matériaux ferroélectriques sont piézoélectriques, c'est-à-dire qu'une contrainte mécanique induit une polarisation et réciproquement une polarisation induit une déformation.

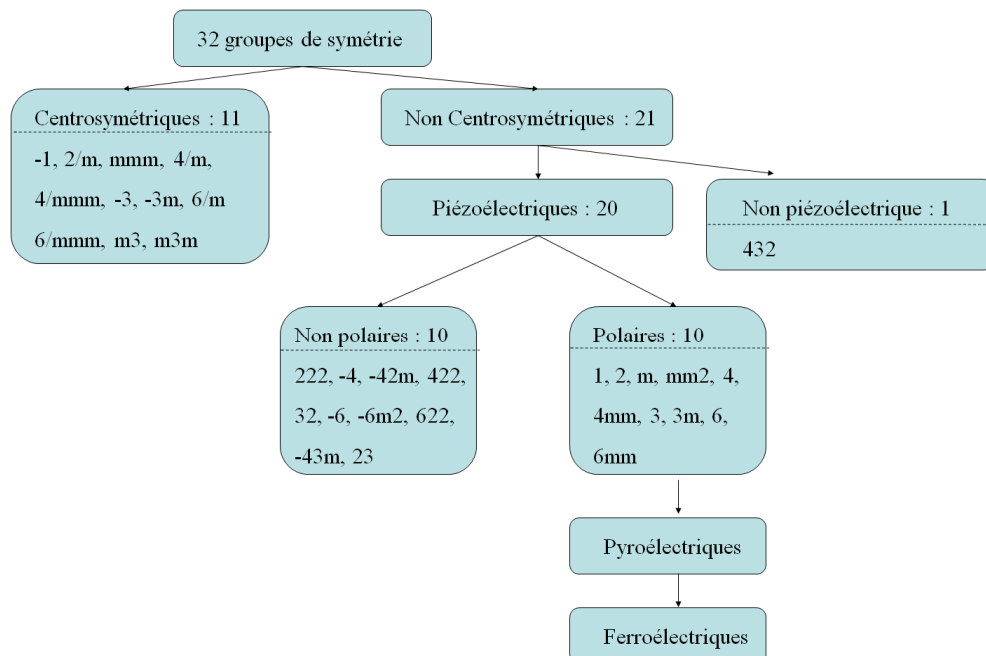


Fig. I. 7. Hiérarchie des ordres électriques et groupes de symétrie correspondants⁴.

I.2.c. Les mécanismes de l'apparition d'une polarisation

Parmi les matériaux ferroélectriques, on peut définir deux classes de matériaux : les ferroélectriques propres au sein desquels la polarisation est induite par une instabilité structurale vers l'état polaire et les ferroélectriques impropres⁵ où la polarisation apparaît lors d'une déformation de l'ensemble des paramètres de la maille ou bien résulte de l'arrangement de plusieurs sous-réseaux.

I. 2. c. i. Les matériaux ferroélectriques propres.

Les matériaux ferroélectriques propres connus ont une structure pérovskite⁶. Leur polarisation a pour origine un déplacement du petit cation B au sein de son octaèdre d'oxygène (cf. Fig. I. 8.). Deux mécanismes⁶ permettent d'expliquer la stabilisation d'une telle distorsion vers un état non centrosymétrique. Les deux mécanismes font intervenir un certain degré de covalence des liaisons basé sur une hybridation entre les orbitales d ou p du cation déplacé et les orbitales p des anions d'oxygène.

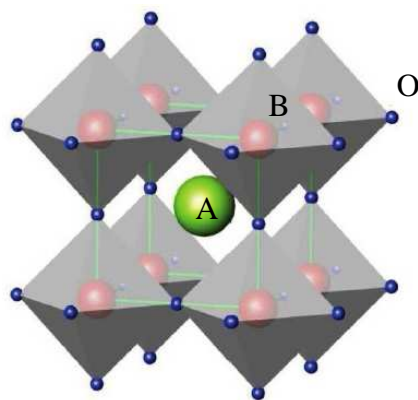


Fig.I. 8. Structure pérovskite ABO_3

Le premier mécanisme est rendu possible par la configuration d^0 du cation mobile. Les niveaux d les plus bas en énergie, étant vides, sont susceptibles d'accepter les électrons des oxygènes. C'est cette hybridation qui permet de stabiliser le déplacement du cation.

Le second mécanisme repose sur l'existence de doublets libres pour des cations de configuration ns^2 . Ce mécanisme est similaire au précédent, en considérant une configuration électronique p^0 au lieu de d^0 du cation mobile dans le mécanisme d'hybridation. Ces ions de

configuration électronique ns^2 ont tendance à présenter spontanément une distorsion lorsque qu'ils se trouvent dans un site où il n'y a pas de symétrie d'inversion. On parle d'activité stéréochimique⁷ qui s'explique par une dégénérescence conduisant à la coexistence des niveaux ns^2 et des niveaux excités proches énergétiquement ns^1np^1 . Ce mélange de configurations électroniques permet une hybridation avec les orbitales 2p des oxygènes. Enfin il peut également s'agir d'un mélange des deux mécanismes comme c'est le cas dans le $PbTiO_3$.

I. 2. c. ii. Les matériaux ferroélectriques impropres (ferroélectriques géométriques).

Dans ce type de matériaux, la polarisation ne provient pas de distorsions de cations de configurations d^0 ou ns^2 .

Dans certains matériaux, comme par exemple les manganites hexagonales^{5,8}, la polarisation est issue d'une importante distorsion de la maille. Cette distorsion peut engendrer une brisure de la centrosymétrie. La figure I.9. présente les déformations au niveau des polyèdres Mn_2O_5 dans la maille de la manganite $YMnO_3$ et met en évidence l'apparition d'une polarisation.

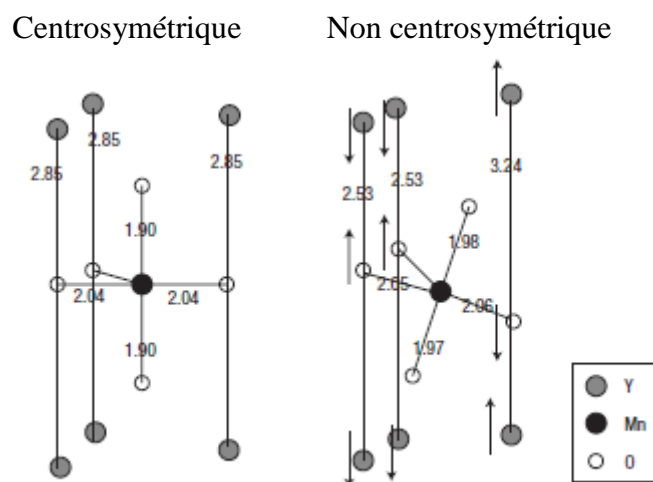


Fig. I. 9. Représentation des déplacements des ions par rapport à la position centrosymétrique au niveau des polyèdres Mn_2O_5 dans la maille de la manganite $YMnO_3$ ⁸.

L'inclinaison de ces polyèdres Mn_2O_5 dans la maille modifie fortement les distances Y-O. La brisure de la centrosymétrie qui en résulte implique l'apparition d'une polarisation macroscopique, ce type de ferroélectriques impropres est appelé ferroélectrique géométrique⁵.

Un autre type de matériaux ferroélectriques impropres, où la polarisation est cette fois due à la présence d'un ordre magnétique, est appelé ferroélectrique magnétique, et sera détaillé au paragraphe I.3.c.ii.

I.3. Les matériaux multiferroïques

I.3.a. Définition

Lorsqu'au moins deux des ordres électrique, magnétique ou élastique coexistent dans la même phase d'un matériau, on parle de matériau multiferroïque. Ce travail se limitera aux matériaux combinant les ordres magnétiques et électriques.

Une méthode permettant d'obtenir de telles propriétés multiferroïques consiste à coupler différents matériaux possédant chacun l'un de ces ordres⁹⁻¹³. Nous nous limiterons ici aux matériaux multiferroïques monophasés.

Le terme multiferroïque désigne habituellement les matériaux présentant les propriétés de ferromagnétisme et ferroélectricité (FM/FE). Cette définition est généralement étendue aux matériaux présentant les propriétés de ferrimagnétisme / ferroélectricité (FI/FE) et antiferromagnétisme / ferroélectricité (AFM/FE).

Le principal attrait réside dans les matériaux multiferroïques de type ferromagnétique/ferroélectrique (FM/FE). Ils présentent une polarisation et une aimantation spontanées¹⁴. La plupart des matériaux multiferroïques connus à ce jour sont cependant antiferromagnétiques et ferroélectriques.

I.3.b. Conditions d'existence

La rareté des matériaux multiferroïques monophasés de type FM/FE peut s'expliquer par le nombre limité de groupes de symétrie autorisant la coexistence de ces ordres et par le fait que l'origine des propriétés électriques est souvent contradictoire avec l'apparition d'un ordre magnétique.

I. 3. b. i. Symétrie

Le nombre de groupes de symétrie dans lesquels les matériaux multiferroïques cristallisent est limité. La ferroélectricité est caractérisée par une polarisation spontanée. Cette quantité change de signe par une opération de symétrie d'inversion spatiale mais reste inchangée par la symétrie d'inversion temporelle. Dans un matériau ferromagnétique, l'aimantation spontanée reste inchangée par l'inversion spatiale mais change de sens par l'inversion temporelle.

Un matériau multiferroïque de type Ferroélectrique/Ferromagnétique (FM/FE) cristallise donc dans un groupe de symétrie où les symétries d'inversion spatiale et temporelle sont absentes (*cf.* Fig. I. 10.).

Un matériau multiferroïque du type FE/FM doit appartenir à la fois aux groupes d'espace autorisant une polarisation spontanée (il en existe 31) et aux groupes d'espace permettant une aimantation spontanée (il en existe 31). Seulement 13 groupes autorisent la coexistence au sein d'une même phase d'une polarisation et d'une aimantation spontanées. Si on considère les ordres ferrimagnétiques et antiferromagnétiques, on compte alors 31 classes de symétrie satisfaisant la coexistence des ordres magnétiques et électriques (Tableau.I.1).

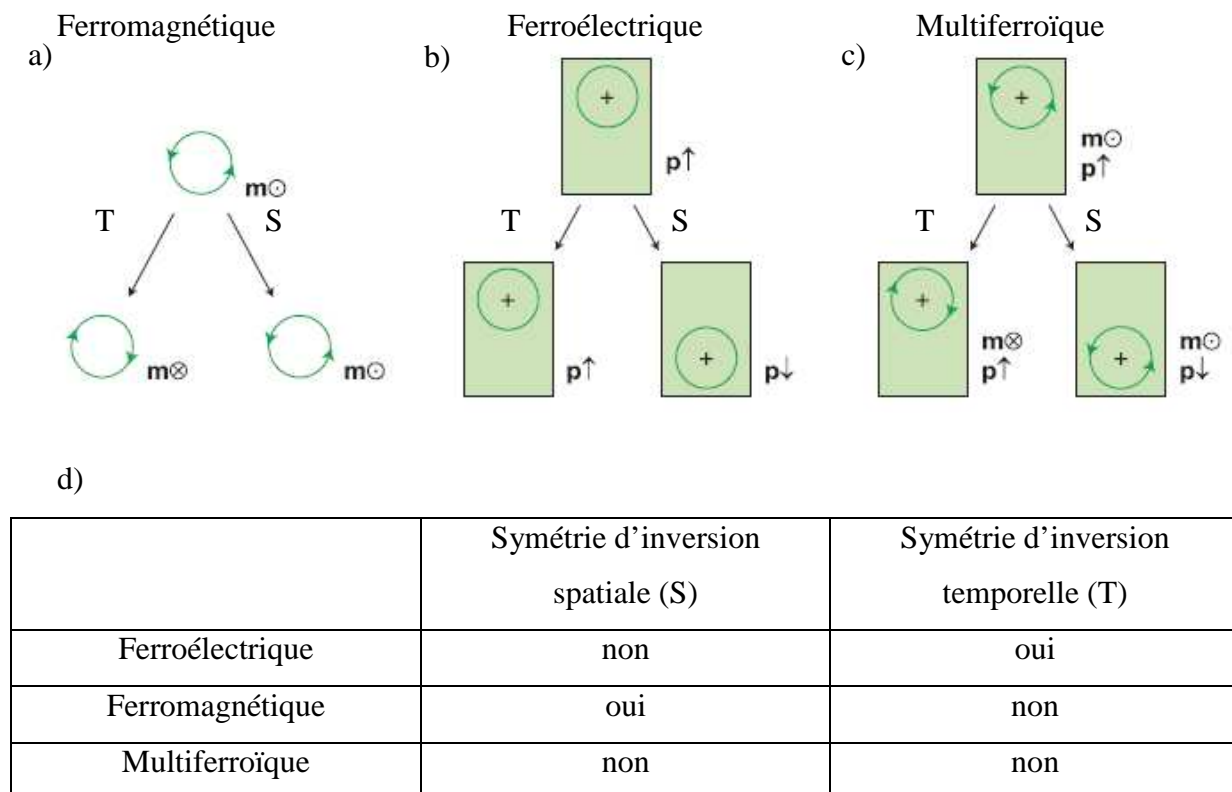


Fig.I. 10. Représentation des effets d'inversions temporelle (T) et spatiale (S) sur a) l'aimantation représentée par une charge traçant une orbite, b) la polarisation électrique correspondant à la création de dipôles, c) la combinaison des deux propriétés dans les matériaux multiferroïques et d) Récapitulatif des changements ou invariances sous l'effet des inversions T et S pour les matériaux ferromagnétiques, ferroélectriques et multiferroïques¹⁰.

I. 3. b. ii. Chimie

Les mécanismes responsables des propriétés ferroélectriques des matériaux communément étudiés, c'est à dire les pérovskites, font intervenir la configuration électronique d^0 du cation au sein d'un octaèdre d'atomes d'oxygène¹⁴. La configuration d^0 du cation se déplaçant dans la maille permet d'accepter les électrons 2p des atomes d'oxygène et l'hybridation résultante avec les orbitales p de l'oxygène permet de stabiliser la distorsion vers une symétrie adéquate et donc l'apparition d'une polarisation (cf. I.2.c.i.).

Les électrons d sont cependant nécessaires à l'apparition d'un moment magnétique et d'un ordre magnétique.

I.3.c. Origine de la coexistence des ordres

Même si, comme on vient de le voir, les ordres magnétiques et électriques ne peuvent coexister que dans un nombre réduit de groupes d'espace et s'excluent généralement l'un l'autre, il existe tout de même des matériaux où ces deux ordres coexistent.

Ils peuvent être liés chacun à deux sous-réseaux indépendants : c'est le cas des ferroélectriques propres. Mais il existe également des cas où leurs origines sont liées : c'est le cas des ferroélectriques impropres. L'apparition du sous réseau magnétique est dans ce cas souvent à l'origine de la polarisation⁵.

I.3.c. i. Matériaux multiferroïques ferroélectriques propres

Deux routes conduisant à l'apparition des propriétés multiferroïques sont envisageables dans les matériaux ferroélectriques propres⁶.

La première consiste à conserver la configuration d^0 du petit cation B au sein de la structure pérovskite et d'introduire des terres rares aux orbitales f partiellement remplies au niveau des sites cationiques A. Cependant le caractère localisé de ces orbitales est susceptible de conduire à des propriétés paramagnétiques. C'est pourquoi la littérature présente principalement des matériaux issus de la seconde voie où le cation B est magnétique et où les propriétés ferroélectriques proviennent de l'activité stéréochimique du cation en site A de configuration électronique en ns^2 (e.g. : Ge^{2+} , Sn^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}).

I.3.c. ii. Matériaux multiferroïques ferroélectriques impropres

On observe également la coexistence des ordres magnétique et électrique dans les matériaux ferroélectriques impropres de type ferroélectriques magnétiques.

Dans ce type de matériaux, comme par exemple les manganites $RMnO_3$ orthorhombiques, l'apparition d'une polarisation est due à la présence d'un sous-réseau d'ions magnétiques en arrangement magnétique frustré⁵. Dans un réseau magnétique où les cations sont couplés de façon antiferromagnétique, il existe des positions où le couplage favorable antiferromagnétique ne peut être satisfait. On parle alors de réseau magnétiquement frustré. L'énergie magnétoélastique tendant à minimiser l'interaction d'échange favorise le

déplacement d'ions dans la structure afin de limiter le couplage ferromagnétique. Le déplacement généré a pour conséquence la brisure de la centrosymétrie¹⁵.

La figure I.11. met en évidence l'arrangement antiferromagnétique triangulaire frustré des ions Mn^{3+} dans le plan (ab) de la structure orthorhombique de la manganite $HoMnO_3$.

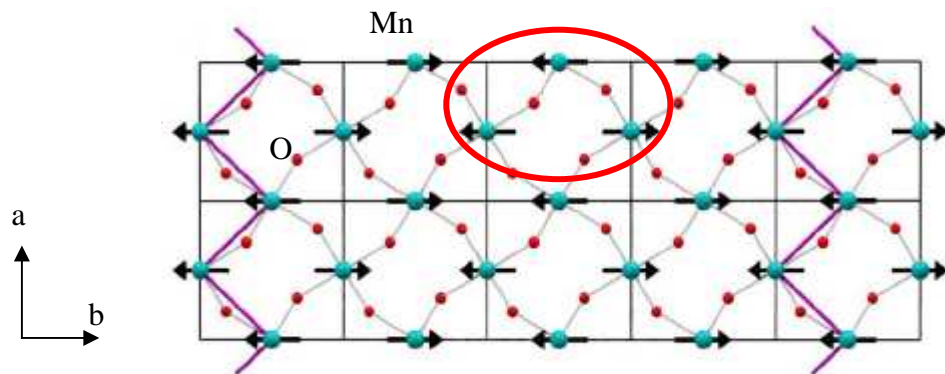


Fig. I. 11. Schéma de l'arrangement des ions magnétiques au sein de la structure orthorhombique de la manganite $HoMnO_3$. La frustration magnétique est indiquée par le cercle rouge, les moments alignés ferromagnétiquement sont présentés par les traits violets en zigzag¹⁵.

Dans un tel arrangement magnétique triangulaire, la frustration induit l'éloignement des ions couplés ferromagnétiquement. Ces déplacements sont à l'origine de l'apparition d'une polarisation macroscopique.

I.4. Les matériaux magnétoélectriques

I.4.a. Définition

La possibilité d'existence d'un couplage entre les propriétés électriques et magnétiques au sein d'un même matériau, c'est-à-dire la possibilité d'induire une aimantation par un champ électrique et réciproquement une polarisation électrique par un champ magnétique a été initialement mentionnée par P. Curie en 1894¹⁶. Un matériau montrant un tel couplage est appelé matériau magnétoélectrique.

Il est important de souligner que les matériaux magnétoélectriques ne sont pas nécessairement multiferroïques et que tous les matériaux multiferroïques ne sont pas magnétoélectriques.

La découverte expérimentale d'un couplage entre les propriétés électriques et magnétiques a d'ailleurs été réalisée sur des cristaux de Cr_2O_3 ¹⁷, matériau qui est antiferromagnétique et paraélectrique. La figure I. 12. représente les différents ensembles des matériaux ferromagnétiques, ferroélectriques, magnétiquement polarisables et/ou électriquement polarisables, les ensembles regroupant les magnétoélectriques et les multiferroïques ne sont pas confondus.

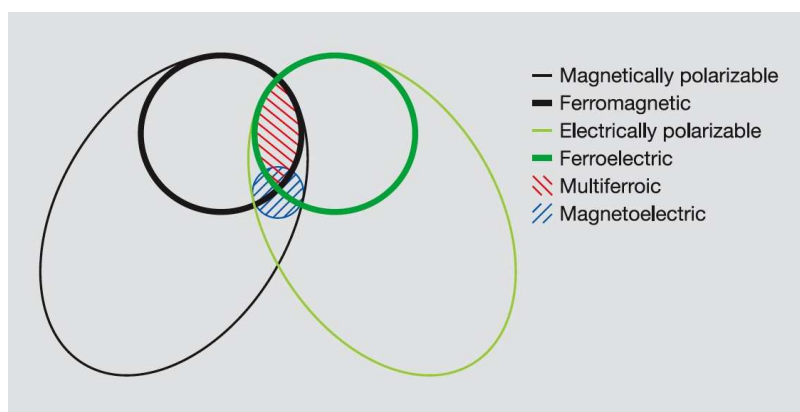


Fig I.12. Représentation des relations entre les ensembles correspondant aux matériaux magnétiquement et/ou électriquement polarisables, aux matériaux ferromagnétiques, ferroélectriques, multiferroïques et magnétoélectriques¹⁰.

I.4.b. Considérations thermodynamiques

L'enthalpie libre g d'un système¹⁸ est une fonction dépendant de la température T , du champ électrique E_i , du champ magnétique H_i et du tenseur de contrainte mécanique T_{ij} .

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

Les dérivées partielles de cette fonction g par rapport à T , E_i , H_i et T_{ij} donnent accès à la polarisation, à l'aimantation, au tenseur de déformation mécanique et à l'entropie :

$$-\frac{\partial g}{\partial E_i} = P_i \quad -\frac{\partial g}{\partial H_i} = M_i \quad -\frac{\partial g}{\partial T_{ij}} = s_{ij} \quad -\frac{\partial g}{\partial T} = s$$

Les équations suivantes donnent l'expression de l'aimantation et de la polarisation du système dans le cas d'un cristal parfait :

$$M_i = -\frac{\partial g}{\partial H_i} = M_i^{(s)} + \chi_{ij} \cdot H_j + \alpha_{ik} E_k + \frac{1}{2} \alpha_{ijk} E_j E_k + \beta_{ijk} E_j H_k + g_{ijk} T_{jk} + \dots (1)$$

$$P_i = -\frac{\partial g}{\partial E_i} = P_i^{(s)} + \kappa_{ij} \cdot E_j + \alpha_{ij} H_j + \alpha_{ijk} H_j E_k + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + d_{ijk} T_{jk} + \dots (2)$$

Où $M_i^{(s)}$ et $P_i^{(s)}$ sont les aimantations et polarisations spontanées, κ_{ij} correspond au tenseur de susceptibilité électrique, χ_{ij} au tenseur de susceptibilité magnétique, α_{ij} est le tenseur de susceptibilité magnétoélectrique, α_{ijk} et β_{ijk} sont les tenseurs de susceptibilité magnétoélectrique non linéaire, d_{ijk} et g_{ijk} correspondent aux coefficients piézoélectrique et piézomagnétique respectivement.

Dans l'expression de l'aimantation (1), outre les termes dus à l'aimantation spontanée et à la réponse « classique » du matériau à un champ magnétique, on voit apparaître le terme $\alpha_{ik} E_k$ qui correspond à l'effet magnétoélectrique linéaire avec la création d'une aimantation induite sous l'effet du champ électrique et les termes $\frac{1}{2} \alpha_{ijk} E_j E_k + \beta_{ijk} E_j H_k$ qui correspondent à l'effet magnétoélectrique de second ordre. L'effet de la contrainte sur le matériau induit une aimantation par l'effet piézomagnétique $g_{ijk} T_{jk}$. On retrouve l'expression correspondante de la polarisation dans l'équation (2).

Le tenseur α_{ij} de susceptibilité magnétoélectrique décrit l'effet magnétoélectrique linéaire d'un cristal donné.

Ce tenseur de rang deux a une expression générale de la forme

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

Il est invariant selon les opérations de symétrie du groupe magnétique auquel appartient le cristal. Son expression en fonction de l'appartenance au groupe magnétique sera discutée au paragraphe I. 4. c.

La réponse magnétoélectrique du matériau est limitée par la relation¹⁹ :

$$\alpha_{ij} \leq \sqrt{\kappa_{ii} \chi_{jj}}$$

Cette inégalité s'exprime encore en terme de permittivité et de perméabilité¹⁰ :

$$\alpha_{ij} \leq \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ii} \mu_{jj}},$$

Où ε_0 et μ_0 sont, respectivement, la permittivité dans le vide et la perméabilité dans le vide et où $\varepsilon_{ii}(T)$ et $\mu_{jj}(T)$ correspondent aux tenseurs de rang deux de la permittivité relative et de la perméabilité relative, respectivement.

Le couplage magnétoélectrique linéaire, lorsqu'il existe, sera donc d'autant plus important pour les matériaux ferromagnétiques (μ_{jj} grand) et ferroélectriques (ε_{ii} grand), c'est-à-dire pour les matériaux multiferroïques.

I.4.c. Symétrie

Parmi les 122 groupes magnétiques de Shubnikov, 58 groupes permettent l'existence du couplage magnétoélectrique linéaire. La figure I.13. regroupe la forme générale du tenseur magnétoélectrique linéaire pour ces groupes magnétiques où l'effet magnétoélectrique linéaire est autorisé. Parmi ces 58 groupes, 13 autorisent l'apparition d'une aimantation et d'une polarisation spontanée ($m'm'2$, $3m'$, $4m'm'$, $6m'm'$, 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , m , $2'$, m' , $mm'2'$) : ce sont les matériaux multiferroïques de type FM/FE. Si on considère les groupes où les ordres ferrimagnétiques et antiferromagnétiques ainsi que l'apparition d'une polarisation spontanée sont autorisés (31 groupes), alors le couplage magnétoélectrique linéaire est autorisé pour 19 d'entre eux. Pour chacun de ces groupes le couplage magnétoélectrique de second ordre est autorisé.

2	1	$\bar{1}'$	
0	(2)	(m') (2/m')	1 st setting
3	2	m' 2/m'	2 nd setting
0	(2)	(m') (2/m')	3 rd setting
0	(2')	(m) (2'/m)	1 st setting
3	2'	m 2'/m	2 nd setting
0	(2')	(m) (2'/m)	3 rd setting
3	222	(2m'm') (m'2m') m'm'2 m'm'm'	
3	2'2'2	mm2 (2'mm') (m'2'm') mmm'	
1	(2'22')	(m2m) mm'2' (2'm'm) (mm'm)	
0	(22'2')	(2mm) (m'2'm) (m'm'2') (m'mm)	
15			
8	4	$\bar{4}'$ $\bar{4}$ $\bar{4}/m'$ $\bar{3}$ $\bar{3}'$ $\bar{6}$ $\bar{6}'$ $\bar{6}/m'$	
3	4'	$\bar{4}$ $\bar{4}/m'$	
11	422	4m'm' [$\bar{4}'2m'$ $\bar{4}'m'2$] 4/m'm'm'	
11	622	6m'm' [$\bar{6}'m'2$ $\bar{6}'2m'$] 6/m'm'm'	
5	4'22'	4'm'm' [$\bar{4}2m$ $\bar{4}m'2'$] 4'/m'm'm'	
5	4'2'2'	4'mm' [$\bar{4}m2$ $\bar{4}2m'$] 4'/m'mm'	
11	42'2'	4mm [$\bar{4}'2'm$ $\bar{4}'m'2$] 4/m'mmm	
11	62'2'	6mm [$\bar{6}'m'2$ $\bar{6}'2'm$] 6/m'mmm	
5	23	$\bar{m}'3'$ $\bar{4}32$ $\bar{4}'3m'$ $\bar{m}'3'm'$	
43 + 15 = 58			
		• Composante nulle	• Composante non nulle
		●● Composantes égales	●○ Composantes opposées

Fig. I. 13. Allure du tenseur magnétoélectrique linéaire pour les 58 groupes où cet effet linéaire est autorisé²⁰. (groupes déjà comptés) et [appartenance au même groupe]

Le tableau I. 1. suivant répertorie les effets magnétoélectriques (linéaire ou du second ordre) envisageables en fonction de l'appartenance aux groupes de Shubnikov¹⁸.

Ordre Magnétique	Ordre Electrique	Effet ME permis		Groupes de Shubnikov	Nombre de groupes de Shubnikov
		Linéaire	Second ordre		
D	FE	non	oui	$1', 21', m1', mm21', 41', 4mm1', 31', 3m1', 61', mmm1'$	10
AFM	FE	non	oui	$6', 6'mm'$	2
AFM	FE	oui	oui	$4', 4'mm', mm2, 4mm, 3m, 6mm$	6
FM	FE	oui	oui	$m'm'2, 3m', 4m'm', 6m'm', 1, 2, 3, 4, 6, m, 2', m', mm'2'$	13
FM	AFE	oui	oui	$\bar{4}, \bar{4}'2'm', 2'2'2, 42'2', 32', 62'2'$	6
FM	AFE	non	oui	$\bar{6}, \bar{6}'m'2'$	2
FM	AFE	non	oui	$\bar{1}, 2/m, 2'/m', m'm'm, 4/m, 4/mm'm', \bar{3}, \bar{3}'m', 6/m, 6/mm'm'$	10
AFM	AFE	oui	oui	$222, 422, \bar{4}2m, 4'22', \bar{4}'2m', 32, 622, \bar{6}'m'2, 23, \bar{4}'3m', \bar{4}', \bar{4}'2'm, \bar{6}', \bar{6}'m'2'$	14
AFM	AFE	non	oui	$\bar{6}m2, 6'2'2$	2
AFM	AFE	oui	non	$m'm'm', 4'/m', 4'/m'm'm, 4/m'm'm', \bar{3}'m', 6/m'm'm', 432, m'3, m'3m', \bar{1}', 2/m', 2'/m, mmm', 4/m', 4/m'mm, \bar{3}', \bar{3}'m, 6/m', 6/m'mm$	19
AFM	PE	non	oui	$Mmm, 4'/m, 4mmm, 4'/mmm', 6/mmm, \bar{3}m, 6'/m', 6'/m'm'm, m3, m3m'$	10
AFM	AFE	non	oui	$4'32'$	1
AFM	AFE	non	oui	$\bar{4}3m$	1
D	AFE	non	oui	$2221', \bar{4}1', 4221', \bar{4}2m1', 6221', 321', \bar{6}1', \bar{6}m21', 231', \bar{4}3m1'$	10
AFM	PE	non	non	$m3m$	1
D	AFE	non	non	$4321'$	1
AFM	AFE	non	non	$6'/m, 6'/mm'm, m'3m$	3
D	PE	non	non	$\bar{1}1', 2/m1', mmm1', 4/m1', 4/mmm1', \bar{3}1', \bar{3}m1', 6/m1', 6/mmm1', m31', m3m1'$	11

Tableau.1. Classification des matériaux selon leur appartenance aux groupes de Shubnikov.

D : Diamagnétique, paramagnétique ou antiferromagnétique, **- FM** : **Ferromagnétique**, AFM : Antiferromagnétique, **FE** : **ferro, ferri ou pyro électrique**, AFE : Antiferroélectrique, PE : Paraélectrique ou antiferroélectriques. Les termes en gras présentent un ferromagnétisme faible^{21,22}.

I.4.d. Mécanismes

Il existe deux mécanismes à l'origine de l'effet magnétoélectrique linéaire : on peut soit considérer que les ions magnétiques participent à l'ordre électrique, soit considérer deux sous réseaux magnétique et électrique couplés par magnétostriction ou électrostriction.

On parle alors, respectivement, de couplage direct, où les températures de transition d'ordres magnétique et électrique sont proches et de couplage indirect, où les deux températures de transition d'ordre peuvent être plus éloignées l'une de l'autre.

Dans le cas du couplage magnétoélectrique direct, l'application d'un champ électrique a pour effet de déformer le nuage électronique des ions magnétiques et la modification du couplage spin-orbite peut être à l'origine d'une aimantation induite²³. Des estimations ont montré que l'énergie magnétoélectrique peut atteindre l'ordre de grandeur correspondant à celui de l'énergie d'échange²⁴.

Parmi les matériaux multiferroïques, on s'attend à observer un couplage plus important dans le cas des ferroélectriques impropres où les ordres électrique et magnétique sont liés, comme dans le cas des manganites orthorhombiques et des composés du type RMn_2O_5 par rapport aux matériaux multiferroïques ferroélectriques propres⁵.

I.5 Exemples de matériaux multiferroïques

I. 5. a. Les matériaux multiferroïques ferroélectriques propres

Les composés de cette classe les plus étudiés sont les pérovskites BiFeO_3 ²⁵⁻³³ et BiMnO_3 ³⁴⁻³⁷ qui sont respectivement antiferromagnétique/ferroélectrique et ferromagnétique / ferroélectrique.

Le BiFeO_3 cristallise dans une structure pérovskite distordue appartenant au groupe d'espace $R3c$. La ferroélectricité au sein de ce composé provient de l'activité stéréochimique des cations Bi^{3+} . La polarisation apparaît le long de la direction $[111]$ ²⁶. L'ordre magnétique est antiferromagnétique de type G. Les moments du fer sont alors alignés parallèlement dans les plans (111) et de façon antiparallèle d'un plan à l'autre.

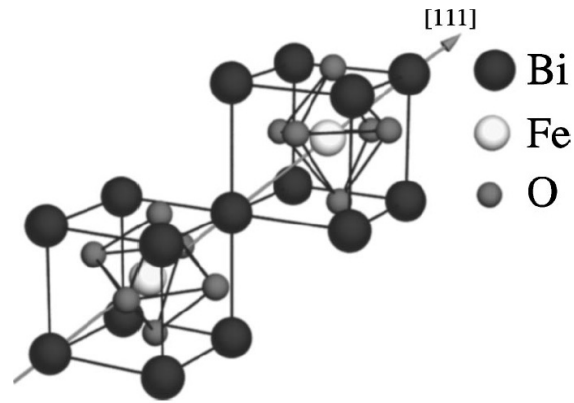


Fig. I. 14. Représentation de la direction de polarisation le long de l'axe [111] du BiFeO₃²⁶.

L'axe antiferromagnétique décrit une spirale au sein du matériau²⁶ qui empêche l'apparition d'une aimantation macroscopique provenant du comportement de ferromagnétisme faible de type Dzyaloshinskii-Moriya^{21,22}. Cependant la réalisation de films épitaxiés a permis de mettre en évidence des aimantations de l'ordre de 1 μ_B par atome de Fer pour des films minces²⁹. Cette aimantation à saturation décroît lorsque l'épaisseur du film augmente, ce qui permet de conclure que les contraintes résultantes de l'épitaxie permettent de supprimer l'ordre antiferromagnétique en spirale.

Il est difficile d'interpréter l'observation du ferromagnétisme dans le cas du composé BiMnO₃. En effet, comme pour les manganites de terres rares, les cations trivalents Mn ont une configuration 3d⁴ et sont couplés antiferromagnétiquement. L'apparition de ferromagnétisme pourrait provenir d'une non-stœchiométrie en oxygène qui serait à l'origine d'une interaction de type double-échange^{6,38}. Tout comme dans le composé précédent, la ferroélectricité du composé BiMnO₃ a été attribuée à l'activité stéréochimique des cations Bi³⁺, cependant cette propriété a récemment été mise en doute par la détermination de la structure centrosymétrique C2/c du BiMnO₃ à température ambiante³⁹.

Les pérovskites BiFeO₃ et BiMnO₃ appartiennent à la famille des ferroélectriques propres car les propriétés électriques et magnétiques proviennent de l'arrangement des ions Bi d'une part et Mn et Fe, d'autre part, dans la maille.

I. 5. b. Les matériaux multiferroïques ferroélectriques impropres

Les manganites de terres rares du type RMnO_3 , qui cristallisent dans une phase hexagonale pour les terres rares de faibles rayons ioniques ($R : \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ou Y) et dans une phase orthorhombique pour les R de rayons plus grands ($R : \text{La, Ce, Nd, Eu, ...}$), tout comme les manganites orthorhombiques de type RMn_2O_5 , fournissent les meilleurs exemples de matériaux multiferroïques ferroélectriques impropres.

I. 5. b. i. Les impropres géométriques

Les manganites hexagonales

Les manganites hexagonales sont des composés décrits comme ferroélectriques impropres comme détaillé au paragraphe I. 2. d. ii. La transition de phase vers la structure hexagonale non centrosymétrique est responsable de la ferroélectricité de ces composés^{5,40}. La structure hexagonale consiste en un empilement de plans constitués de bipyramides de MnO_5 et de plans composés d'un arrangement d'ions R^{3+} . La non-centrosymétrie provient de l'inclinaison des bipyramides entourant les cations Mn^{3+} par rapport aux cations R^{3+} à la suite de la transition de phase.

Dans ce type de composés, la température de transition vers l'ordre ferroélectrique est élevée. Une polarisation apparaît par exemple pour des températures inférieures à 870K dans le cas de YMnO_3 ⁴¹.

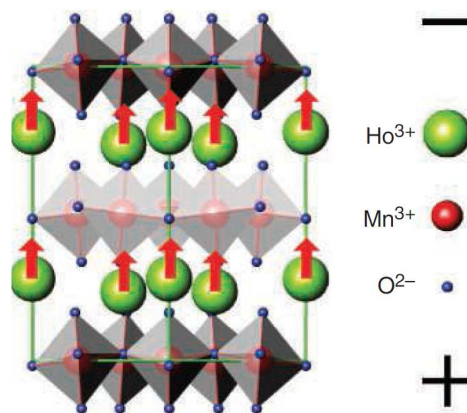


Fig I. 15. Maille hexagonale du composé HoMnO_3 ⁴¹.

L'ordre magnétique antiferromagnétique triangulaire résulte de l'interaction de super échange Mn-O-Mn au sein des plans des bipyramides MnO_5 avec une température de Néel de l'ordre de 75-77 K^{8,42}. Cet arrangement magnétique triangulaire géométriquement frustré peut conduire à l'apparition d'un moment magnétique spontané.

De plus pour certains composés comme dans le cas où R=Ho, à très basse température (environ 5 K), le sous-réseau de R peut aussi s'ordonner magnétiquement et peut générer un ordre ferromagnétique faible⁶ par l'intermédiaire des interactions de super échange $R^{3+}-O^{2-}-R^{3+}$. Ces composés sont du type antiferromagnétique / ferroélectrique.

I. 5. b. ii. Les impropres magnétiques

Les manganites orthorhombiques

Les manganites orthorhombiques $RMnO_3$ telles que le composé $TbMnO_3$, présentent un ordre antiferromagnétique frustré et font partie des ferroélectriques impropres de type ferroélectriques magnétiques^{5,43}.

Dans ce composé les températures de Néel et de Curie ferroélectrique sont proches $T_N = 41$ K et $T_C = 28$ K⁴⁴. Comme détaillé précédemment au paragraphe I. 3. c. ii, la présence d'une frustration magnétique induit des déplacements atomiques qui brisent la centro symétrie de la structure et génère une polarisation macroscopique⁵.

La phase orthorhombique peut également être stabilisée dans le cas de $HoMnO_3$. L'origine de la coexistence des propriétés magnétiques et électriques est alors identique à celle observée dans $TbMnO_3$ ¹⁵.

Les composés du type RMn_2O_5

Les composés du type RMn_2O_5 font également partie de la famille des ferroélectriques magnétiques^{5,6,45}. Ils cristallisent dans une maille orthorhombique dans le groupe d'espace $Pbam$ à 300 K. Cette structure consiste en des enchaînements d'octaèdres MnO_6 et de pyramides MnO_5 . Pour une température d'ordre de 35 K environ, une transition de phase vers une structure appartenant au groupe d'espace $P2_1am$ apparaît, de type antiferromagnétique / ferroélectrique. La figure représente l'arrangement des spins Mn^{3+} et Mn^{4+} (flèches rouges) en une série de cinq spins $Mn^{4+} - Mn^{3+} - Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{3+}$ dans la maille. Les traits verts indiquent la direction en zigzag de l'arrangement antiferromagnétique le long de l'axe a. Le nombre impair de spins dans la série rend impossible un couplage antiparallèle (dans l'ellipse bleue) pour chaque spin, pour certains spins (dans l'ellipse rouge), l'arrangement est

ferromagnétique. Tout comme dans le cas précédent il résulte de cette frustration des déplacements (flèches noires) et la centro symétrie est brisée. La polarisation induite est orientée le long de l'axe b.

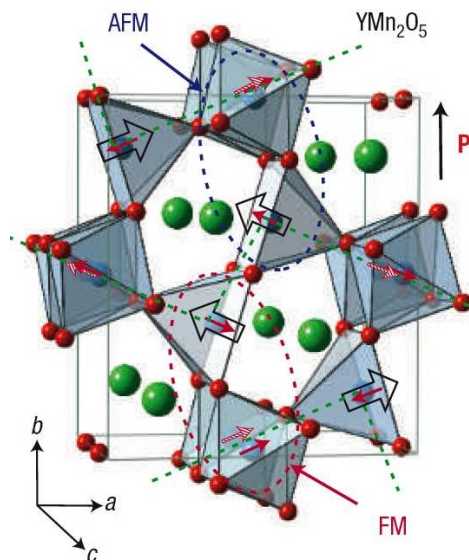


Fig I. 16. Structure du composé YMn_2O_5 ⁵

Cette origine liée des propriétés antiferromagnétique et ferroélectrique explique la proximité de la température de Néel et de la température de Curie ferroélectrique aux environs de 40K.

I. 5. c. Les boracites

La famille des boracites regroupe les composés de formule générale $M_3B_7O_{13}X$ où M est un ion métallique comme Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Cu et où X est un halogène Cl, Br ou I.

La boracite Ni-I a été la plus étudiée du fait de la coexistence des ordres ferromagnétique et ferroélectrique à basse température⁴⁶. Dans le cas des boracites, il est difficile de classer l'origine de la nature ferroélectrique impropre en géométrique ou magnétique. En effet, les températures de transition vers les ordres ferroélectriques et ferromagnétiques sont parfois confondues comme dans le cas de la boracite Ni-I^{18,47} et parfois distantes de plusieurs centaines de Kelvins dans le cas de la boracite Ni-Cl^{24,48}. L'origine de l'apparition de ces ordres provient d'un arrangement magnétique frustré dans le cas de la boracite Ni-I⁴⁸. Cette frustration peut donc induire une polarisation électrique comme dans le cas des ferroélectriques magnétiques.

Dans le cas de la boracite Ni-Cl, la phase à haute température (>610 K) appartient au groupe d'espace F-43c (figure I. 17.) qui est paramagnétique et paraélectrique. Pour des températures inférieures (<610K), la phase évolue vers une structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace Pca2₁ paramagnétique et ferroélectrique. Enfin, pour des températures inférieures à 15K, la structure devient rhomboédrique R3c et un comportement ferromagnétique faible a été observé^{18,47}.

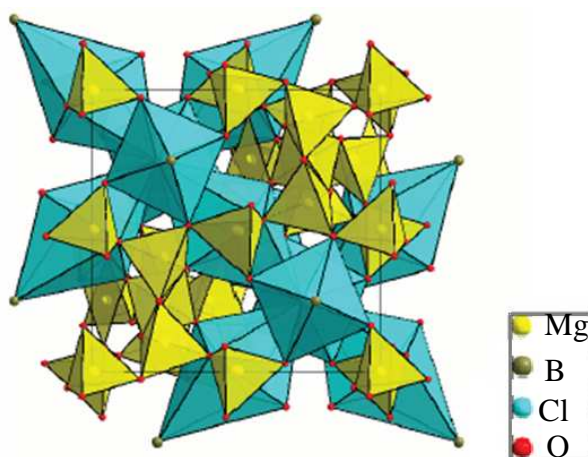


Fig I. 17 Structure boracite Mg₃B₇O₁₃Cl orthorhombique⁴⁹.

L'ordre ferroélectrique précédant l'ordre magnétique on ne peut donc pas associer la coexistence des ordres magnétique et électrique à la frustration d'un sous-réseau magnétique.

Le tableau I.2. suivant regroupe les principaux matériaux multiferroïques de la littérature ainsi que les températures d'apparition des ordres magnétiques et électriques. Seuls deux matériaux multiferroïques de type ferromagnétique/ferroélectrique sont connus à ce jour. Les ordres magnétique et électrique sont cependant présents à des températures très inférieures à la température ambiante.

Seul un composé présente les propriétés multiferroïques à température ambiante, le BiFeO₃, cependant ce dernier étant antiferromagnétique ne présente pas d'aimantation résultante.

Composé	Ordre Magnétique	T_C/T_N (K)	Ordre Electrique	T_C (K)	Référence
BiMnO ₃	FM	105	FE	750	34,36,37
BiFeO ₃	AFM	640	FE	1100	6,25,27
YMnO ₃	AFM	77	FE	910	50
HoMnO ₃	AFM	77	FE	870	50
TbMnO ₃	AFM	41	FE	28	50
RMn ₂ O ₅	AFM	<30	FE	<30	6,18
Ni ₃ B ₇ O ₁₃ I	FM	≈64	FE	≈64	18,46

Tableau I. 2. Liste des principaux matériaux multiferroïques connus à ce jour ainsi que les températures d'apparition des ordres. FM :ferromagnétique, AFM :antiferromagnétique, FE :ferroélectrique.

I.6 Exemples de matériaux magnétoélectriques

I. 6. a. La découverte de l'effet magnétoélectrique avec Cr₂O₃ et les boracites

En 1959, les travaux de Dzyaloshinskii⁵¹ prédisent que la symétrie $-3m$ du composé antiferromagnétique Cr₂O₃ ($T_N = 307$ K) autorise l'existence d'un couplage magnétoélectrique linéaire. Astrov *et al.*¹⁷ démontrent expérimentalement ce couplage magnétoélectrique en mettant en évidence une aimantation induite par un champ électrique. D'autres mesures confirmant cet effet suivront⁵². La figure I. 18. présente la dépendance en température du couplage magnétoélectrique linéaire mesuré. Sous l'effet du champ électrique, certains ions Cr³⁺ (notés A_{1,2} sur la figure) se rapprochent des triangles formés par les atomes d'oxygène dans la structure alors que d'autres (notés B_{1,2} sur la figure) s'en éloignent. Ces déplacements brisent la compensation des deux sous-réseaux ferromagnétiques introduisant une aimantation macroscopique⁵³.

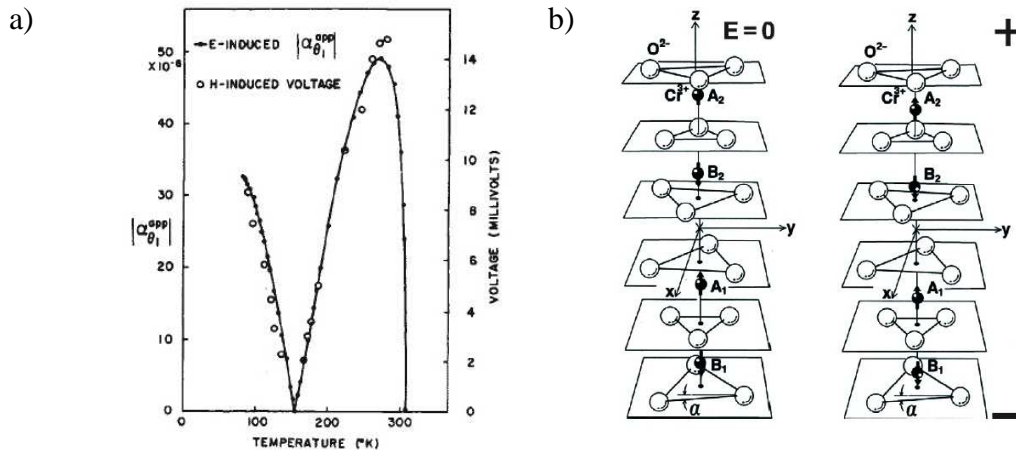


Fig I. 18. a) Effet magnétoélectrique mesuré²³ et b) mécanisme proposé⁵³

Cette découverte de la possibilité de coupler les propriétés électriques et magnétiques d'un composé et la volonté d'augmenter la valeur du coefficient de couplage ($\alpha_{zz} = 4,13 \cdot 10^{-12}$ s/m au maximum pour Cr_2O_3) a poussé à la recherche de nouveaux matériaux magnétoélectriques et des effets ont été déterminés dans les boracites peu après.

La présence simultanée des propriétés de ferroélectricité et de ferromagnétisme faible dans la boracite $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ a permis dès 1966 d'obtenir un cycle magnétoélectrique de la polarisation en fonction du champ pour ce composé à 46 K⁴⁶ (figure I.19.).

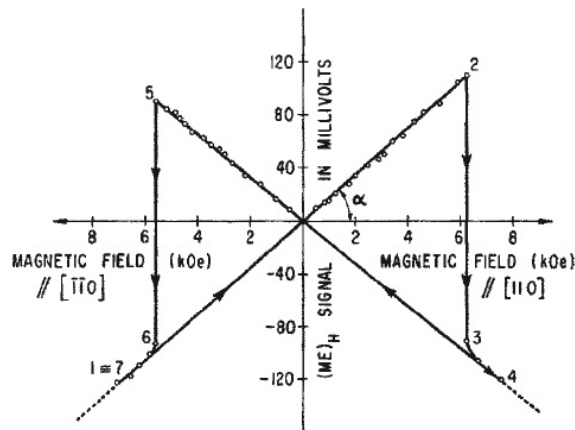


Fig.I. 19. Cycle d'hystérésis magnétoélectrique mesuré sur la boracite $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ⁴⁶.

Le coefficient de couplage magnétoélectrique dans la boracite $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ est de $1,4 \cdot 10^{-11}$ s/m¹⁸.

I. 6. b. Les magnétoélectriques multiferroïques propres

Les travaux de Ederer et Spaldin démontrent théoriquement en 2005 la possibilité d'observer le couplage magnétoélectrique dans le composé BiFeO_3 ²⁶. Ce couplage a été mis en évidence sur des couches minces de BiFeO_3 en 2006 par l'observation de la modification de l'orientation des domaines antiferromagnétiques et ferroélectriques par application d'un champ électrique³¹ en imagerie PEEM (Photo Emission Electron Microscopy).

Plus récemment, le contrôle de l'aimantation par un champ électrique a été réalisé expérimentalement. Le dispositif réalisé est schématisé sur la figure I. 20. La couche mince de BiFeO_3 est confinée entre deux électrodes conductrices permettant ainsi la création d'un champ électrique planaire. Une couche ferromagnétique est couplée magnétiquement à la couche de BiFeO_3 . Les mesures réalisées par imagerie PEEM, en renversant le champ électrique appliqué, démontrent le renversement de la direction de l'aimantation de la couche ferromagnétique couplée avec le composé antiferromagnétique⁵⁴. Cette expérience confirme le caractère magnétoélectrique du BiFeO_3 à température ambiante.

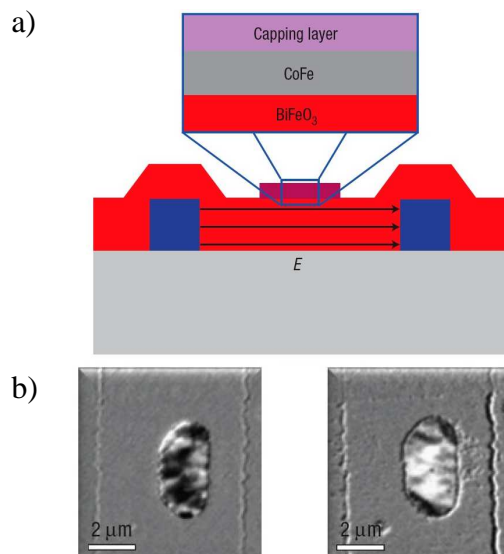


Fig.I. 20. Contrôle de la direction de l'aimantation par un champ électrique. a) dispositif expérimental constitué d'une couche de BiFeO_3 confinée entre deux électrodes conductrices de SrRuO_3 , le composé BiFeO_3 est couplé à une couche ferromagnétique de CoFe , b) images XPEEM obtenues, le changement de contraste indique un changement de direction d'aimantation de la couche de CoFe ⁵⁴.

Cette démonstration du couplage magnétoélectrique nécessite cependant l'insertion d'une électrode supplémentaire ferromagnétique, le composé BiFeO_3 ne présentant pas d'aimantation résultante.

I. 6. c. Les magnétoélectriques multiferroïques impropres

Les manganites hexagonales

L'étude de la manganite YMnO_3 par imagerie par génération de seconde harmonique à 6 K^{55,56} a permis d'observer la formation de domaines électriques et magnétiques qui accompagne le couplage magnétoélectrique. L'interaction des parois de ces différents domaines est visible sur la figure I. 21. Les domaines antiferromagnétiques et ferroélectriques interagissent par le biais de l'effet piézomagnétique³⁹.

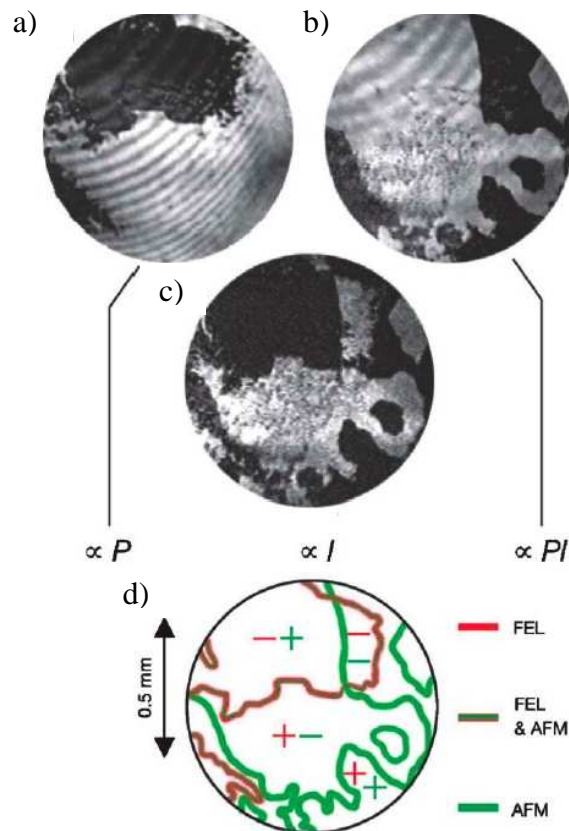


Fig.I. 21. Les régions sombres sont les a) domaines ferroélectriques, b) domaines ferroélectromagnétiques, les régions claires et sombres sont les régions de signes opposés, c) les régions sombres et claires sont les domaines AFM de sens opposés, d) topologie des parois de domaines FE et AFM avec indication du sens des domaines⁵⁵.

Les manganites orthorhombiques

Le caractère impropre magnétique de la ferroélectricité dans les manganites orthorhombiques et donc la relation entre les ordres magnétique et électrique dans ces composés permettent de prévoir un couplage magnétoélectrique marqué et ont motivé l'étude de ce type de manganites.

Les études réalisées par Kimura *et al.*⁵⁷ ont révélé la modulation des propriétés électriques du composé TbMnO_3 sous l'effet d'un champ magnétique d'amplitude comprise entre 0 T et 9 T. Les mesures ont notamment révélé la possibilité de changer la direction de polarisation par l'application d'un champ magnétique intense pour des températures atteignant 20 K environ. La figure I. 22. montre en effet que l'application d'un champ magnétique provoque la diminution de la polarisation le long de la direction //c au profit de la polarisation le long de la direction //a⁵⁷.

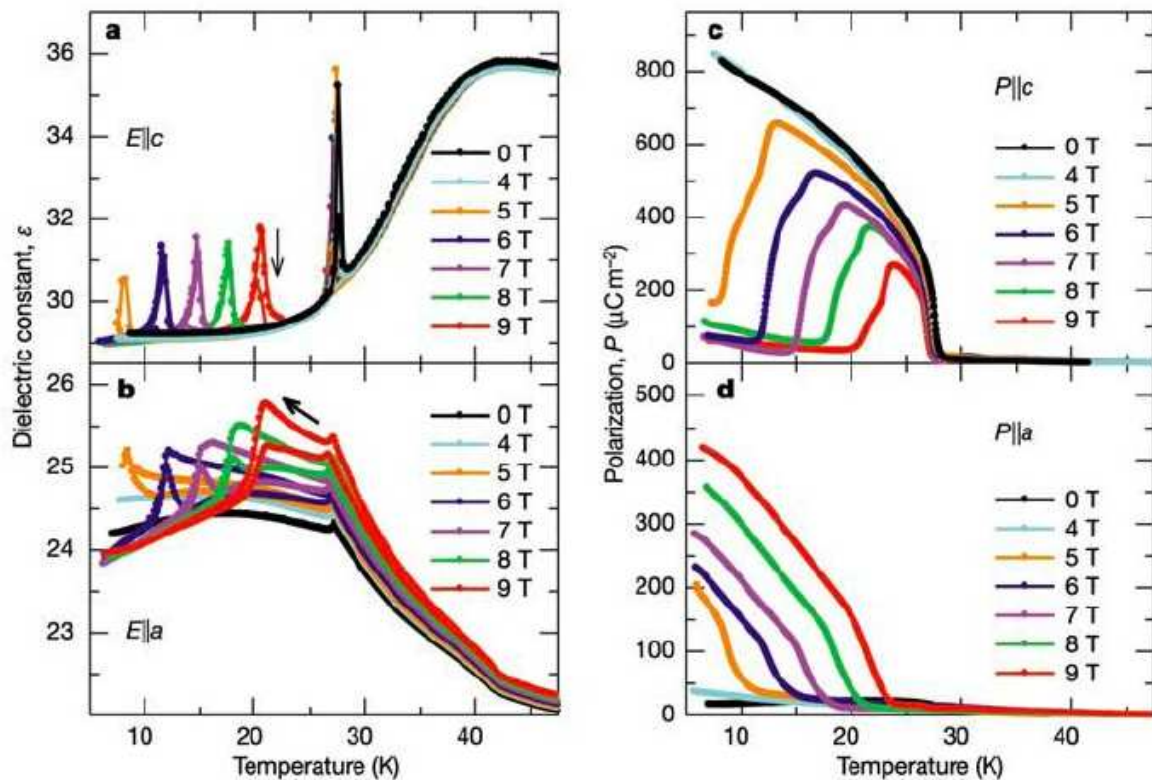


Fig.I. 22. Renversement de polarisation sous l'effet du champ magnétique compris entre 0 et 9 T appliqué le long de la direction b. a), b) dépendance en température et en champ de la constante diélectrique, c), d) dépendance en température et en champ de la polarisation électrique le long des directions a et c⁵⁷.

Les composés RMn_2O_5

Tout comme dans le cas des manganites orthorhombiques, la nature impropre magnétique de la ferroélectricité dans les composés RMn_2O_5 est susceptible d'engendrer un couplage magnétoélectrique. La découverte de l'effet magnétoélectrique linéaire dans ce type de matériau a débuté avec le composé $GdMn_2O_5$ ⁵⁸. Un coefficient de couplage magnétoélectrique est alors mesuré ($\alpha_{GdMn_2O_5} \approx 10 \cdot \alpha_{Cr_2O_3}$). Un renversement extrêmement reproductible de la polarisation du composé $TbMn_2O_5$ sous l'effet du retournement d'un champ magnétique extérieur a été réalisé⁵⁹, comme le montre la figure I. 23. Cette observation à 3 K témoigne du couplage magnétoélectrique dans ce composé en mettant en évidence le contrôle de la polarisation par un champ magnétique.

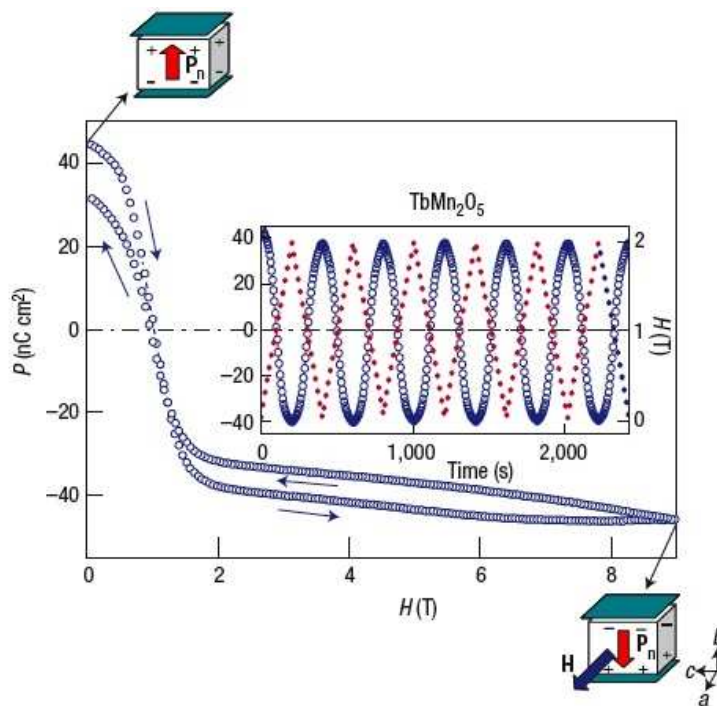


Fig.I. 23. Renversement de la polarisation de $TbMn_2O_5$ par un champ magnétique. En insert, le cyclage démontrant la reproductibilité de l'opération⁵⁹.

I. 6. d. Le composé GaFeO₃

Ce composé présente un fort couplage magnétoélectrique avec des valeurs de coefficient de couplage magnétoélectrique supérieures à celles obtenues pour Cr₂O₃ ou pour les ferroélectriques impropres avec une valeur de α de $2,1 \cdot 10^{-11}$ s/m^{18,23}.

$$\alpha_{\text{Cr}_2\text{O}_3} < \alpha_{\text{GdMn}_2\text{O}_5} < \alpha_{\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3}$$

Les études magnétoélectriques réalisées sur ce matériau ne concernent que l'état massif.

L'état de l'art concernant ce composé⁶⁰⁻⁷⁵ fera l'objet du prochain chapitre.

I.7 Vers les applications

I. 7. a. Mémoires multiferroïques MF-RAM

I. 7. a. i. Mémoires ferroélectriques :Fe-RAM

L'unité de mémoire dans les systèmes Fe-RAM⁷⁶ (Ferroelectric Random Access Memories) est constituée d'une capacitance ferroélectrique confinée entre deux électrodes conductrices. L'application d'une tension permet un contrôle de la polarisation (positive ou négative) et donc de l'état « 1 » ou « 0 » de la capacitance. Un transistor permet l'isolation électrique de chaque élément de mémoire et donc un adressage sélectif des impulsions électriques. La tension est appliquée à la capacitance ferroélectrique via la « drive line », le transistor est contrôlé par la « word line » et l'état de la cellule est détecté par la « bit line ».

Le principal inconvénient de ce type de dispositif réside dans le processus de lecture qui est destructif. Une impulsion positive est envoyée à la cellule et la réponse correspondant au renversement ou non de la couche ferroélectrique renseigne sur l'état initial de la cellule. De plus, le phénomène de fatigue lié au matériau ferroélectrique est une limite quant au nombre de cycles réalisables.

I. 7. a. ii. Mémoires magnétiques : M-RAM

Les M-RAMs⁷⁶ (Magnetic Random Access Memories) sont basées sur l'effet de magnétorésistance à effet tunnel⁷⁷ (TMR pour Tunnel Magneto Resistance). Une jonction tunnel consiste en un empilement de deux couches ferromagnétiques séparées par une fine couche isolante qui permet le passage d'un courant par effet tunnel. La résistance de l'empilement est fonction de l'orientation relative des aimantations des couches magnétiques, les deux états d'aimantations parallèle et antiparallèle correspondent aux états « 0 » et « 1 ».

Le processus de lecture est non destructif, le courant passant par la « word line » au travers de l'empilement et par la « bit line » est détecté. Un faible courant indique l'état antiparallèle contrairement à un fort courant qui est indicatif d'un état parallèle.

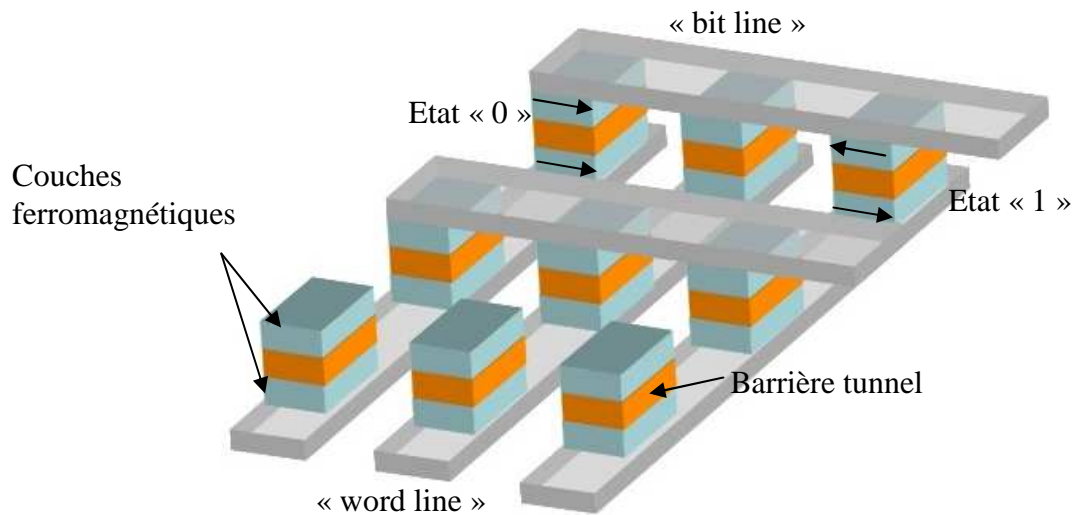


Fig.I. 24. Représentation schématique des éléments constitutifs des mémoires magnétiques M-RAM

Le principal inconvénient de ces dispositifs est la grande énergie nécessaire à l'écriture, qui nécessite en effet la création d'un champ magnétique pour le contrôle de la direction d'aimantation de l'une des couches ferromagnétiques.

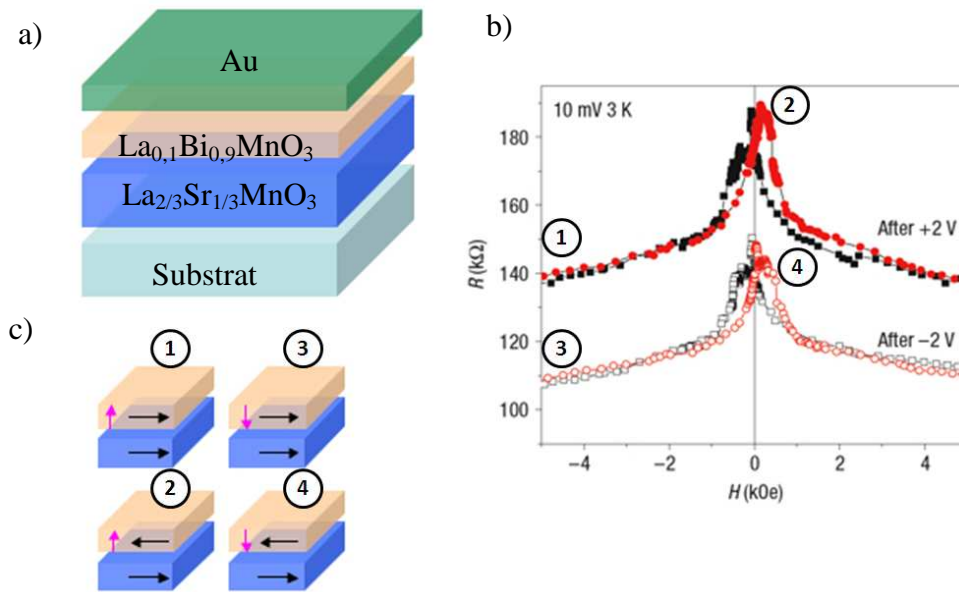
I. 7. a. iii. Mémoires multiferroïques :MF-RAM

L'intérêt de la communauté scientifique pour les matériaux multiferroïques non magnétoélectriques réside dans la possibilité de réalisation de mémoires multiferroïques à quatre états.

Les dispositifs M-RAM basés sur les dispositifs à jonction tunnel donnent accès à deux états de résistance qui dépendent de l'orientation relative des aimantations des électrodes magnétiques. L'insertion des composés multiferroïques dans ces dispositifs permet de combiner les phénomènes de magnétorésistance et d'électrorésistance et ainsi de modifier l'intensité du courant qui traverse la couche multiferroïque par effet tunnel par l'application de champs électrique et magnétique.

Les propriétés intrinsèques des multiferroïques en l'absence de couplage magnétoélectrique permettent de renverser indépendamment l'aimantation de l'électrode multiferroïque par l'application d'un champ magnétique et la polarisation de la même électrode par l'application d'un champ électrique. On arrive ainsi à définir quatre états de résistance qui sont fonction des aimantations relatives des électrodes combinées avec les deux directions de polarisation de la couche multiferroïque⁷⁸.

Un tel dispositif a été réalisé expérimentalement⁷⁹. Pour cette étude, le composé multiferroïque BiMnO₃ substitué au La, LBMO a été employé. La figure I. 25. montre que quatre états de résistance sont obtenus grâce aux propriétés multiferroïques ferromagnétique / ferroélectrique de ce composé.



Fi. I. 25. Schéma a) du dispositif incluant une couche multiferroïque de BiMnO₃ dopé au La, b) des quatre configurations possibles de polarisation et d'aimantation, c) résultats expérimentaux mettant en évidence quatre états de résistance en fonction du champ magnétique appliqué et du sens du champ électrique extérieur⁷⁹.

I. 7. b. Mémoires Magnétoélectriques ME-RAM

Contrôle de M par E, vers les ME-RAM

L'insertion de matériaux magnétoélectriques au sein desquels il est possible de contrôler la direction de l'aimantation par un champ électrique permet d'envisager un nouveau type de mémoire : les mémoires magnétoélectriques (ME-RAM).

Ces ME-RAMs (MagnetoElectric RAM) décrites par M. Bibes et A. Barthélémy⁸⁰ combinent les avantages des Fe-RAMs et MRAMs, c'est-à-dire la réduction des coûts en énergie pour l'écriture, le caractère non destructif de la lecture et l'absence de fatigue.

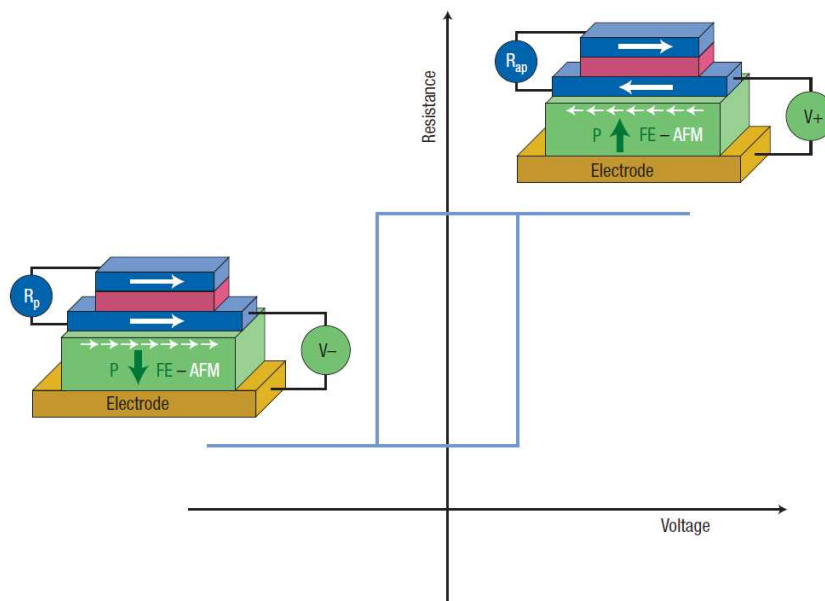


Fig.I. 26. Représentation d'un élément de mémoire magnétoélectrique, une brutale variation de résistance est obtenue par modification de la tension aux bornes du dispositif⁸⁰.

Une importante recherche est actuellement en cours dans le but de réaliser de tels dispositifs et récemment le contrôle de l'aimantation par un champ électrique a été réalisé à température ambiante⁵⁴. Cependant, comme exposé précédemment au paragraphe I.6.2., le caractère antiferromagnétique du seul composé magnétoélectrique à température ambiante connu, le BiFeO_3 , nécessite son couplage avec une électrode ferromagnétique de CoFe supplémentaire.

I. 8. Conclusion du chapitre

Les matériaux magnétoélectriques, tout comme les matériaux multiferroïques, présentent de par leurs applications potentielles un grand intérêt pour les dispositifs de stockage de données. Les conditions drastiques d'existence de la combinaison des propriétés électriques et magnétiques expliquent la rareté de tels matériaux.

Les mécanismes à l'origine du couplage entre les propriétés magnétiques et électriques sont encore aujourd'hui mal connus. Nous avons vu que les propriétés multiferroïques et magnétoélectriques ne s'expriment dans la plupart des cas qu'à de faibles températures.

À ce jour, il n'existe qu'un seul matériau magnétoélectrique à température ambiante reporté dans la littérature : le BiFeO_3 . Ce dernier présentant un ordre antiferromagnétique, ne possède

pas d'aimantation à champ nul. Son emploi nécessite donc l'insertion d'une électrode ferromagnétique supplémentaire.

Ceci justifie notre intérêt dans ce travail de thèse pour le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ qui a la particularité d'être ferrimagnétique et donc de présenter une aimantation rémanente et un couplage magnétoélectrique à des températures supérieures à la température ambiante. Ce composé a été jusqu'alors essentiellement étudié sous forme de massif.

I. 9. Références bibliographiques du chapitre

- 1 E. du Tremolet de Lacheisserie, *Magnétisme I*, EDP Sciences, Grenoble (2000).
- 2 H. Miyazaki, T. Ito, H. J. Im *et al.*, *Physical Review Letters* **102** (22), 227203 (2009).
- 3 P.-G. de Gennes, *Physical Review* **118**, 141 (1960).
- 4 G-T. Joo, Thèse, Université de Bordeaux I (1986).
- 5 S. W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Materials* **6** (1), 13 (2007).
- 6 M. Fiebig, V.V. Eremenko, and I.E. Chupis, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, Kluwer Academic, Dordrecht/Boston/London (2004).
- 7 M. Atanasov and D. Reinen, *Journal of Physical Chemistry A* **105** (22), 5450 (2001).
- 8 B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti *et al.*, *Nature Materials* **3** (3), 164 (2004).
- 9 C. Y. Deng, Y. Zhang, J. Ma *et al.*, *Journal of Applied Physics* **102** (7), 074114 (2007).
- 10 W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442** (7104), 759 (2006).
- 11 P. Murugavel, D. Saurel, and W. Prellier, *Applied Physics Letters* **85** (19), 4424 (2004).
- 12 R. Ranjith, B. Kundys, and W. Prellier, *Applied Physics Letters* **91** (22), 222904 (2007).
- 13 K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Applied Physics Letters* **75** (4), 555 (1999).
- 14 N. A. Hill, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (29), 6694 (2000).
- 15 B. Lorenz, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Physical Review B* **76** (10), 104405 (2007).
- 16 P. Curie, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **3**, 393 (1894).
- 17 D.N. Astrov, *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics* **11**, 708 (1960).
- 18 H. Schmid and A.J. Freeman, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, Gordon and Breach, New York (1975).
- 19 W.F. Brown, R.M. Hornreich, and S. Shtrikman, *Physical Review* **168**, 574 (1968).
- 20 H. Schmid, *Journal of Physics-Condensed Matter* **20** (43), 434201 (2008).
- 21 I.E. Dzyaloshinskii, *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics* **5**, 1259 (1957).
- 22 T. Moriya, *Physical Review* **120**, 91 (1960).
- 23 G.T. Rado, *Physical Review Letters* **6**, 609 (1961).

- 24 G.A. Smolenskii and I.E. Chupis, Soviet Physics Uspekhi **25** (7), 475 (1982).
- 25 J. Dho, X. Qi, H. Kim *et al.*, Advanced materials **18**, 1445 (2006).
- 26 C. Ederer and N. A. Spaldin, Physical Review B **71** (22), 224103 (2005).
- 27 S.V. Kiselev, R.P. Ozerov, and G.S. Zhanov, Soviet Physics - Doklady **7**, 742 (1963).
- 28 S. E. Lofland, K. F. McDonald, C. J. Metting *et al.*, Physical Review B **73** (9), 092408 (2006).
- 29 J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng *et al.*, Science **299** (5613), 1719 (2003).
- 30 K. Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama *et al.*, Journal of Applied Physics **96** (6), 3399 (2004).
- 31 T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche *et al.*, Nature Materials **5** (10), 823 (2006).
- 32 R.Y. Zheng, X.S. Gao, Z.H. Zhou *et al.*, Journal of Applied Physics **101**, 054104 (2007).
- 33 D. Lebeugle, Thèse, Université de Paris XI Orsay (2007).
- 34 V.A. Bokov, I.E. Myl'nikova, S.A. Kizhaev *et al.*, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **7**, 2993 (1966).
- 35 Z.H. Chi, H. Yang, S.M. Feng *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310**, e358 (2007).
- 36 A. M. dos Santos, S. Parashar, A. R. Raju *et al.*, Solid State Communications **122** (1-2), 49 (2002).
- 37 T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada *et al.*, Physical Review B **67** (18), 180401 (2003).
- 38 C. Zener, Physical Review **82**, 403 (1951).
- 39 C. N. R. Rao and C. R. Serrao, Journal of Materials Chemistry **17** (47), 4931 (2007).
- 40 J.L. Ribeiro, Physical Review B **76**, 144417 (2007).
- 41 N. A. Spaldin and M. Fiebig, Science **309** (5733), 391 (2005).
- 42 Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun *et al.*, Physical Review B **56** (5), 2623 (1997).
- 43 M. Fiebig, T. Lottermoser, M. K. Kneip *et al.*, Journal of Applied Physics **99** (8), 08E302 (2006).
- 44 M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas *et al.*, Physical Review Letters **95** (8), 087206 (2005).
- 45 G. R. Blake, L. C. Chapon, P. G. Radaelli *et al.*, Physical Review B **71** (21), 214402 (2005).
- 46 E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid *et al.*, Journal of Applied Physics **37**, 1404 (1966).
- 47 G. Quezel and H. Schmid, Solid State Communications **6**, 447 (1968).

- 48 W. Schnelle, E. Gmelin, O. Crottaz *et al.*, *Journal of Thermal Analysis and*
Calorimetry **56** (1), 365 (1999).
- 49 Ch. Simon, *Communication SFP* (2007).
- 50 F. Norifumi, I. Tadashi, Y. Takeshi *et al.*, *Applied Physics Letters* **69** (7), 1011
(1996).
- 51 I.E. Dzyaloshinskii, *Soviet Physics - Journal of Experimental and Theoretical Physics*
10 (3), 628 (1960).
- 52 G.T. Rado and V.J. Folen, *Physical Review Letters* **7**, 310 (1961).
- 53 M. Fiebig, *Journal of Physics D-Applied Physics* **38** (8), R123 (2005).
- 54 Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb *et al.*, *Nature Materials* **7** (8), 678 (2008).
- 55 M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Frohlich *et al.*, *Nature* **419** (6909), 818 (2002).
- 56 T. Lottermoser, *Communication Max MBI* (2004).
- 57 T. Kimura, T. Goto, H. Shintani *et al.*, *Nature* **426** (6962), 55 (2003).
- 58 H. Tsujino and K. Kohn, *Solid State Communications* **83** (8), 639 (1992).
- 59 N. Hur, S. Park, P. A. Sharma *et al.*, *Nature* **429** (6990), 392 (2004).
- 60 T. Arima, *Journal of Physics-Condensed Matter* **20** (43), 434211 (2008).
- 61 T. H. Arima, J. H. Jung, M. Matsubara *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan*
74 (5), 1419 (2005).
- 62 C. Ederer and N. A. Spaldin, *Physical Review B* **76** (21), 214404 (2007).
- 63 M. J. Han, T. Ozaki, and J. J. Yu, *Physical Review B* **75** (6), 060404 (2007).
- 64 Z. K. Heiba, A. Abo-Shama, M. Bakr *et al.*, *Powder Diffraction* **22** (3), 256 (2007).
- 65 Y. Kaneko, T. Arima, J. P. He *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*
272-76, 555 (2004).
- 66 J. Y. Kim, T. Y. Koo, B. G. Park *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*
310 (2), 1180 (2007).
- 67 J. Y. Kim, T. Y. Koo, and J. H. Park, *Physical Review Letters* **96** (4), 047205 (2006).
- 68 D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. Dhar *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic*
Materials **299** (2), 307 (2006).
- 69 S. W. Lovesey, K. S. Knight, and E. Balcar, *Journal of Physics-Condensed Matter* **19**
(37), 376205 (2007).
- 70 M. Matsubara, Y. Kaneko, J. P. He *et al.*, *Physical Review B* **79** (14), 140411 (2009).
- 71 Z. H. Sun, B. L. Cheng, S. Dai *et al.*, *Journal of Physics D-Applied Physics* **39** (12),
2481 (2006).
- 72 Z. H. Sun, S. Dai, Y. L. Zhou *et al.*, *Thin Solid Films* **516** (21), 7433 (2008).

- ⁷³ Z. H. Sun, Y. L. Zhou, S. Y. Dai *et al.*, Applied Physics a-Materials Science & Processing **91** (1), 97 (2008).
- ⁷⁴ M. Trassin, N. Viart, C. Ulhaq-Bouillet *et al.*, Journal of Applied Physics **105** (10), 106101 (2009).
- ⁷⁵ M. Trassin, N. Viart, G. Versini *et al.*, Applied Physics Letters **91** (20), 202504 (2007).
- ⁷⁶ K. M. Rabe, Ch.H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics A Modern Perspective*, Springer, Berlin / Heidelberg (2007).
- ⁷⁷ J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong *et al.*, Physical Review Letters **74** (16), 3273 (1995).
- ⁷⁸ J. F. Scott, Nature Materials **6** (4), 256 (2007).
- ⁷⁹ M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil *et al.*, Nature Materials **6** (4), 296 (2007).
- ⁸⁰ M. Bibes and A. Barthelemy, Nature Materials **7** (6), 425 (2008).

Chapitre II : Le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Les études concernant le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ont principalement été effectuées sur monocristal. Nous allons décrire ces résultats dans la première partie de ce chapitre. Il existe très peu d'études concernant les couches minces. Nous en donnerons un état de l'art dans la seconde partie de ce chapitre.

II. 1. Le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

II. 1. a. Structure cristalline

II. 1. a. i. Le composé GaFeO_3

Le composé GaFeO_3 a été découvert par Remeika en 1960¹. Il est alors décrit comme un composé de symétrie orthorhombique avec les paramètres de maille, pour la composition équimolaire en Ga et Fe, $a_{\text{GFO}}=8,77\text{\AA}$, $b_{\text{GFO}}=9,44\text{\AA}$ et $c_{\text{GFO}}=5,08\text{\AA}$. En 1965, Abrahams *et al.*² réalisent un affinement de la structure cristallographique sur un monocristal du composé GaFeO_3 et établissent que le composé adopte une structure orthorhombique et cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $\text{Pna}2_1$ avec des paramètres de maille $a_{\text{GFO}}=8,7512\pm 0,0008\text{\AA}$, $b_{\text{GFO}}=9,3993\pm 0,0003\text{\AA}$ et $c_{\text{GFO}}=5,0806\pm 0,0002\text{\AA}$.

Atomes	x	y	z
Ga1	$0,15189 \pm 0,00022$	0,00000	$0,17734 \pm 0,00029$
Ga2	$0,16017 \pm 0,00017$	$0,30836 \pm 0,00018$	$0,81015 \pm 0,00032$
Fe1	$0,15292 \pm 0,00030$	$0,58383 \pm 0,00020$	$0,19109 \pm 0,00037$
Fe2	$0,03399 \pm 0,00017$	$0,79557 \pm 0,00025$	$0,67761 \pm 0,00035$
O1	$0,3242 \pm 0,0009$	$0,4290 \pm 0,0008$	$0,9748 \pm 0,0020$
O2	$0,4879 \pm 0,0010$	$0,4350 \pm 0,0008$	$0,5187 \pm 0,0019$
O3	$0,9958 \pm 0,0009$	$0,2000 \pm 0,0010$	$0,6569 \pm 0,0020$
O4	$0,1564 \pm 0,0010$	$0,1966 \pm 0,0009$	$0,1534 \pm 0,0018$
O5	$0,1696 \pm 0,0010$	$0,6724 \pm 0,0011$	$0,8487 \pm 0,0021$
O6	$0,1684 \pm 0,0012$	$0,9390 \pm 0,0011$	$0,5146 \pm 0,0023$

Tableau.II. 1. Positions des atomes² dans GaFeO_3 , groupe d'espace $\text{Pc}2_1n$

Dans ce groupe d'espace, il n'y a qu'une position générale de multiplicité 4. Les anions O^{2-} se répartissent sur 6 sites différents notés O_1-O_6 (cf. tableau.II.1.) et forment un arrangement double hexagonal compact avec un empilement type ABAC le long de l'axe b.

Les cations Fe^{3+} et Ga^{3+} sont répartis dans quatre sites différents nommés Fe_1 , Fe_2 , Ga_1 et Ga_2 . Ces sites sont octaédriques à l'exception de Ga_1 qui est tétraédrique. Le tétraèdre Ga_1 est régulier avec une distance métal-oxygène de $1,846 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Il est orienté le long de la direction de l'axe b du $GaFeO_3$. Les octaèdres Ga_2 sont irréguliers avec des distances moyennes métal-oxygène de $2,026 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Les octaèdres Fe_1 , Fe_2 sont encore plus déformés avec en moyenne des distances de $2,036 \pm 0,004 \text{ \AA}$ et de $2,049 \pm 0,004 \text{ \AA}^3$.

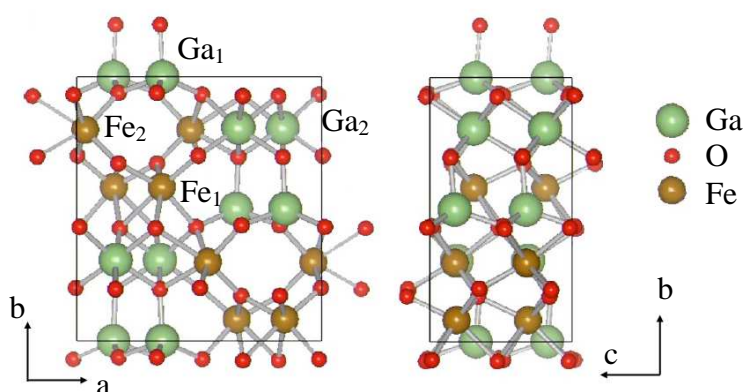


Figure.II. 1. Projection de la structure de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ a) selon la direction de l'axe c, b) selon la direction de l'axe a (Adapté de Arima et al.⁴)

Dans une maille de $GaFeO_3$, un atome de gallium occupe un site tétraédrique Ga_1 , l'autre atome de gallium ainsi que les deux atomes de fer se situent dans les sites octaédriques Ga_2 , Fe_1 et Fe_2 . Le taux d'occupation en Fe des sites Ga_2 a été mesuré sur le composé stoechiométrique $GaFeO_3$ et est compris entre 24%⁴ et 35%⁵.

II. 1. a. ii. Les différentes compositions $Ga_{2-x}Fe_xO_3$

La phase orthorhombique du $GaFeO_3$ est conservée dans le composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ pour $0,7 < x < 1,4$ (Fig.I.2.). Pour $x=1,4$ la structure devient instable et évolue vers une structure hématite alors que pour des valeurs inférieures à 0,7 la phase $\beta-Ga_2O_3$ apparaît^{2,6}.

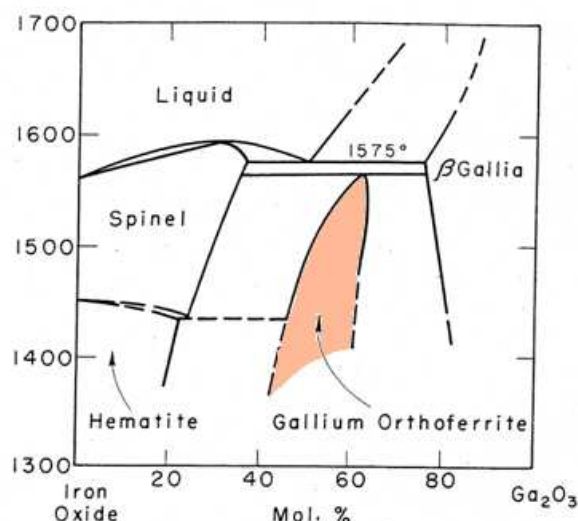


Fig. II. 2. Diagramme de phase du système⁷ $Fe_2O_3-Ga_2O_3$.

Arima *et al.*⁴ déterminent l'évolution du paramètre de maille du composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ainsi que l'évolution de la population des différents sites Ga_1 , Ga_2 , Fe_2 et Fe_1 en fonction de l'augmentation de la quantité en fer dans la maille dans des monocristaux avec $0,8 < x < 1,2$ par diffraction des neutrons. Cette étude met en évidence une augmentation isotrope des paramètres de maille avec la valeur de x due principalement à la différence de rayons ioniques du Fe^{3+} et du Ga^{3+} , de 65 et 62 pm respectivement.

Pour $x > 1$, l'excès de fer occupe préférentiellement les sites octaédriques Ga_2 ².

Composition x	0,80	1,00	1,20
a (Å)	8,7358(13)	8,7442(10)	8,7515(15)
b (Å)	9,3771(14)	9,3927(11)	9,4012(16)
c (Å)	5,0767(7)	5,0823(5)	5,0865(9)
Ga_1 (Ga/Fe)	0,93/0,07	0,90/0,10	0,74/0,25
Ga_2 (Ga/Fe)	0,80/0,20	0,76/0,24	0,55/0,45
Fe_1 (Ga/Fe)	0,35/0,65	0,16/0,84	0,14/0,86
Fe_2 (Ga/Fe)	0,32/0,68	0,17/0,83	0,15/0,85

Tableau.II. 2. Paramètres de maille du composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ avec ($0,8 < x < 1,2$) et proportions de Ga et Fe dans les différents sites Ga_1 , Ga_2 , Fe_2 et Fe_1 déterminées par diffraction des neutrons à température ambiante⁴

II. 1. b. Les propriétés magnétiques

L'observation d'une aimantation rémanente a poussé Remeika à définir GaFeO_3 comme un ferromagnétique à sa découverte. La température de Curie observée est de 260 K^1 . Il a également montré que cette transition se faisait à des températures supérieures à la température ambiante lorsque le rapport Fe/Ga augmente.

Bertaut *et al.*³, étudient en 1966 la structure magnétique du composé par diffraction des neutrons. Ils mettent en évidence un fort couplage antiferromagnétique entre les sites Fe_1 et Fe_2 d'une part et les sites Fe_1 et Ga_2 d'autre part, avec des interactions de super échange caractérisées par des angles de 180° .

En 1968, Levine *et al.* décrivent l'évolution des propriétés magnétiques du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en fonction de x et déterminent une température de Néel d'environ 240K ainsi qu'une aimantation de $0,789 \mu_B$ par atome de Fer à $4,2 \text{ K}^6$ pour le composé GaFeO_3 .

L'étude réalisée par Bertaut *et al.*³ par diffraction des neutrons a été ensuite reprise en 2004 par Arima *et al.*⁴ et confirme que le moment magnétique porté par les cations Fe^{3+} en Ga_2 est aligné parallèlement avec celui porté par les cations en Fe_2 mais orienté antiparallèlement à celui porté par les cations en Fe_1 .

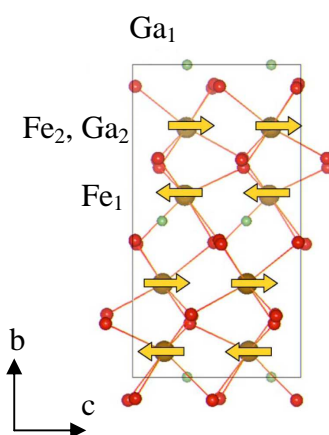


Figure II. 3. Projection de la structure magnétique de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ selon la direction de l'axe a (Adapté de Arima *et al.*⁴). Les flèches jaunes indiquent la direction des moments magnétiques.

Les valeurs mesurées de ces moments aux sites Fe_1 , Fe_2 , et Ga_2 sont $-3,9$, $+4,5$, et $+4,7 \mu_B$ par atome de Fe, respectivement. La population des cations Fe^{3+} étant plus importante dans l'ensemble des deux sites Fe_2 et Ga_2 que dans le site Fe_1 seul, et les valeurs de moments correspondantes plus grandes, il en résulte un comportement ferrimagnétique global le long de l'axe c .

Pour la composition $x=1$, la valeur d'aimantation à saturation obtenue à 5 K est comprise entre $0,78 \mu_B/\text{Fe}^6$ et $0,87 \mu_B/\text{Fe}^5$ et dépend de la technique utilisée pour la synthèse des monocristaux.

La valeur de la température de Néel a été mesurée pour chaque composition. Pour $x=1,4$ elle atteint environ 370 K.

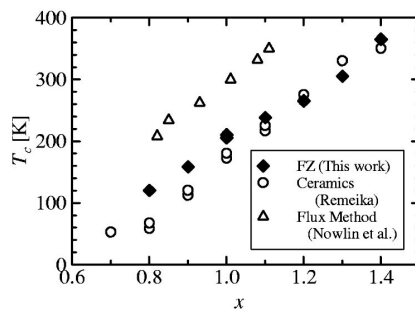


Figure II. 4. Evolution de la température de Néel du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en fonction de x (tiré de Arima et al.⁴)

II. 1. c. Les propriétés électriques

Dès sa découverte, Remeika s'intéresse aux propriétés piézoélectriques de GaFeO_3 . Il mesure une constante d_{31} de $14,5 \cdot 10^{-8} \text{ esu}^1$ ($6,8 \cdot 10^{-8}$ pour le quartz). Bien qu'appartenant au groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ autorisant la ferroélectricité (groupe ponctuel $\text{mm}2$, cf. Chp.I.4.), aucune propriété ferroélectrique n'a été observée sur les monocristaux¹. Ce composé est alors défini comme pyroélectrique.

L'origine de la polarisation le long de l'axe b est encore aujourd'hui discutée et deux hypothèses sont formulées.

Abrahams *et al.*² expliquent l'apparition d'une polarisation le long de l'axe polaire b par un déplacement des cations Ga^{3+} dans le site tétraédrique Ga_1 . L'une des liaisons $\text{Ga}_1\text{-O}$ du tétraèdre Ga_1 est quasi parallèle à l'axe b. Une pression le long de cette direction peut causer une compression de cette liaison, ainsi induire un dipôle et par conséquent expliquer la piézoélectricité observée par Remeika *et al.*¹.

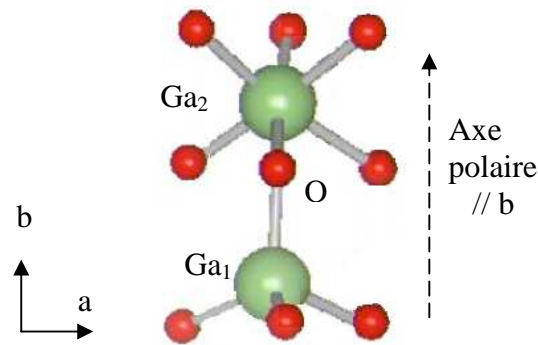


Figure II. 5. Schématisation des sites Ga_1 et Ga_2 et de leur environnement.

Abrahams *et al.*² observent une diminution de l'effet piézoélectrique lorsque la composition en fer augmente. Lorsque x augmente, l'occupation des sites Ga_2 par les cations Fe^{3+} augmente. La présence de fer dans ces sites peut conduire à une distorsion plus importante des octaèdres Ga_2 . La position de l'atome d'oxygène commun à l'octaèdre Ga_2 et au tétraèdre Ga_1 est donc modifiée. Il en résulte une déviation de la liaison $\text{Ga}_1\text{-O}$ par rapport à l'axe polaire b . Une pression le long de cet axe polaire tend alors à faire pivoter la liaison $\text{Ga}_1\text{-O}$ plus qu'à la compresser. La polarisation étant due au déplacement des Ga^{3+} dans les tétraèdres, l'augmentation de x se traduit par une diminution de la polarisation et de l'effet piézoélectrique.

Selon Arima *et al.*⁴, l'apparition de la polarisation électrique est due au déplacement des ions Fe^{3+} dans les octaèdres d'oxygènes distordus Fe_1 et Fe_2 . Le déplacement le long de l'axe b des ions Fe^{3+} par rapport au centre des octaèdres est mesuré par diffraction des neutrons. Ce déplacement est de $+0,26 \text{ \AA}$ et de $-0,11 \text{ \AA}$ pour les ions présents dans les sites Fe_1 et Fe_2 , respectivement. La valeur de polarisation déduite par calcul de ces déplacements est de $2,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, cette valeur n'a jamais été vérifiée expérimentalement.

II. 1. d. Les propriétés magnétoélectriques

Si l'on considère le groupe magnétique $m'm2'$ du GaFeO_3 qui autorise la présence d'une aimantation et d'une polarisation spontanées⁸, deux composantes du tenseur de l'effet magnétoélectrique linéaire α_{bc} et α_{cb} sont supposées être non nulles (*cf.* Chp. I.4.c.).

Rado⁹ met en évidence le couplage magnétoélectrique présent dans GaFeO_3 dès 1964 et mesure une polarisation induite ($P_{//b}$) par un champ magnétique le long de l'axe c ($H_{//c}$) ainsi

qu'une aimantation induite ($\delta M_{//c}$) par un champ électrique le long de l'axe b ($E_{//b}$) et l'évolution de ces grandeurs avec la température.

Cette méthode permet d'approcher qualitativement le terme de couplage magnétoélectrique α par la mesure de ces deux effets linéaires magnétoélectriques par application d'un champ E ou H, respectivement notés $(ME)_E$ et $(ME)_H$. Les dimensions trop faibles des monocristaux utilisés ne permettent pas une mesure quantitative fiable. Le coefficient de couplage α est cependant un ordre de grandeur supérieur à celui mesuré pour le composé magnétoélectrique de référence Cr_2O_3 (pour Cr_2O_3 $\alpha_{zz} = 4,13 \cdot 10^{-12} \text{s/m}$)^{9,10}.

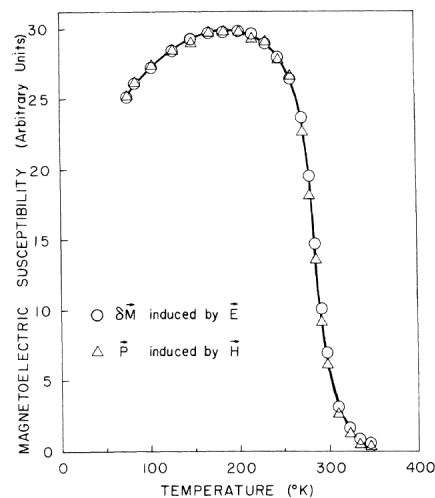


Figure II. 6. Dépendance en température de la susceptibilité magnéto-électrique⁹

Cette mesure met en évidence une chute brutale de l'effet magnéto-électrique lorsque la température est supérieure à la température d'ordre magnétique du cristal, soit ici 250 K environ. Cependant l'effet magnétoélectrique est non nul à température ambiante. L'origine du couplage magnétoélectrique dans le GaFeO_3 est attribuée par Rado⁹, à la combinaison des effets de la piézoélectricité et de la magnétostriction. En 1998, Popov *et al.*¹¹ démontrent cependant l'absence de lien direct entre la magnétostriction et le couplage magnétoélectrique dans ce composé.

Plus récemment, Arima *et al.*⁴, ont observé une polarisation induite le long de l'axe b par un champ magnétique appliqué le long de l'axe c pour des cristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,8 < x < 1,1$). Ceci a permis d'estimer α_{bc} à $2,1 \cdot 10^{-11} \text{s/m}$. Par contre, l'apparition d'une polarisation le long de l'axe c, induite par l'application d'un champ magnétique le long de l'axe b, n'a pas été observée et le coefficient α_{cb} est donc estimé à une valeur inférieure à 10^{-12}s/m .

Cette différence obtenue pour les valeurs de α_{bc} et α_{cb} est en désaccord avec les résultats obtenus précédemment par Rado⁹ en 1964.

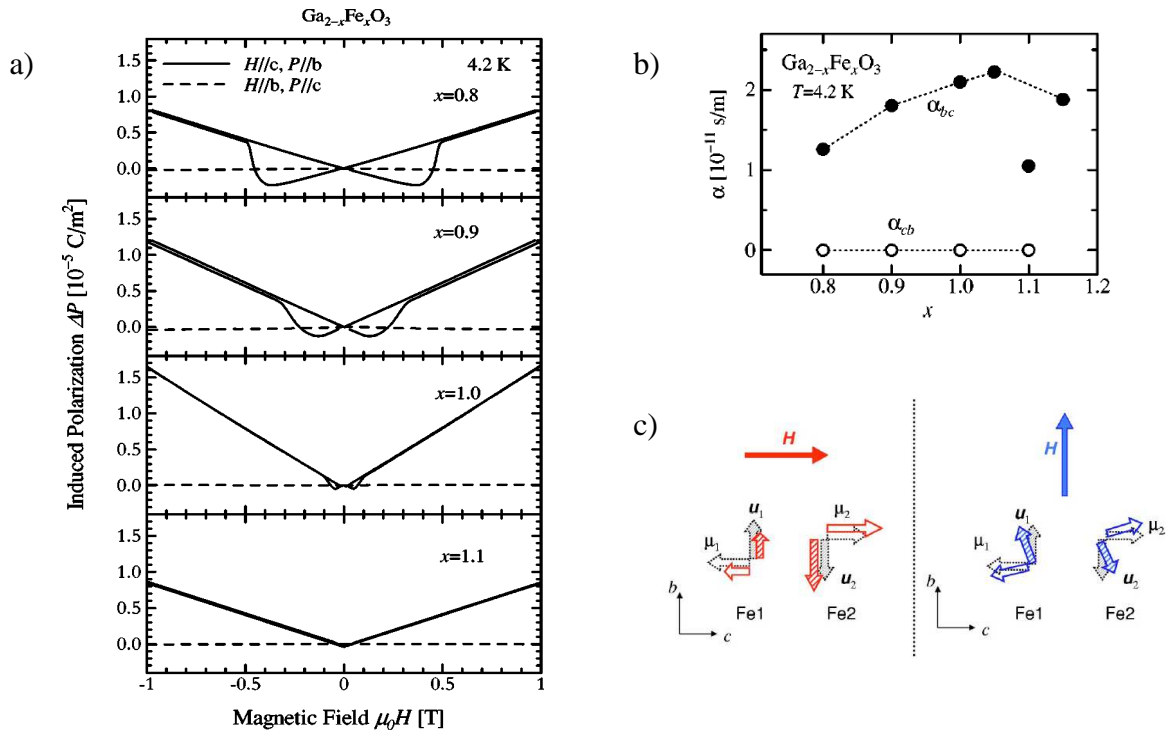


Fig. II. 7. a) Mesure de l'effet magnétoélectrique⁴ dans des cristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, b) évolution des coefficients de couplage avec x , c) explication qualitative des différences entre α_{bc} et α_{cb} où u_i correspond au déplacement des cations au sein des sites Fe_i portant le moment magnétique μ_i .

Arima *et al.*⁴ expliquent le contraste entre ces deux coefficients α_{bc} et α_{cb} de la manière suivante. Dans le cas où le champ magnétique est appliqué le long de l'axe c parallèlement aux moments des cations dans les sites Fe_2 , le moment de ces cations se voit augmenter alors que celui des cations du site Fe_1 se voit diminuer. Si le déplacement le long de l'axe b des cations du site Fe_2 est accru par la modulation du moment magnétique, celui des cations au sein des sites Fe_1 sera diminué. Par conséquent, une polarisation macroscopique pourra apparaître par une non compensation des déplacements notés u_1 et u_2 sur la figure.II. 7. Dans le cas où le champ est appliqué le long de l'axe b , les moments Fe_1 et Fe_2 sont cantés selon deux directions opposées ($+b$ et $-b$), aucune direction du moment n'étant favorisée par le champ. Les déplacements résultants, de mêmes amplitudes, s'opposent, ce qui explique l'absence de polarisation macroscopique le long de l'axe c .

II. 2. Le composé GaFeO_3 en couches minces

Les premiers dépôts du composé GaFeO_3 en couches minces ont débuté en 2005 avec les travaux de Kundaliya *et al.*¹². Les couches ont été déposées sur des substrats de zircone yttrée (YSZ) orientés (100) ou sur couche tampon d'YSZ sur substrat de Si (001) par ablation laser à partir d'une cible frittée de GaFeO_3 . L'obtention de couches de bonne qualité avec une orientation (0k0) a ouvert la voie vers les caractérisations magnétiques mais aussi vers les caractérisations optiques du composé GaFeO_3 en couches minces. De plus, ces travaux démontrent la compatibilité du GaFeO_3 avec la technologie du Silicium. Sur ces substrats les couches présentent une direction de facile aimantation dans le plan du film. La direction de polarisation est perpendiculaire à la surface. Cela est en parfait accord avec ce qui a été observé sur monocristal (facile aimantation le long de l'axe c et polarisation le long de l'axe b), si l'on considère la croissance (0k0) des films. Aucune information n'est donnée sur une éventuelle anisotropie dans le plan des couches, et les mesures magnétiques dans le plan sont réalisées le long d'un axe arbitrairement indexé c du GaFeO_3 .

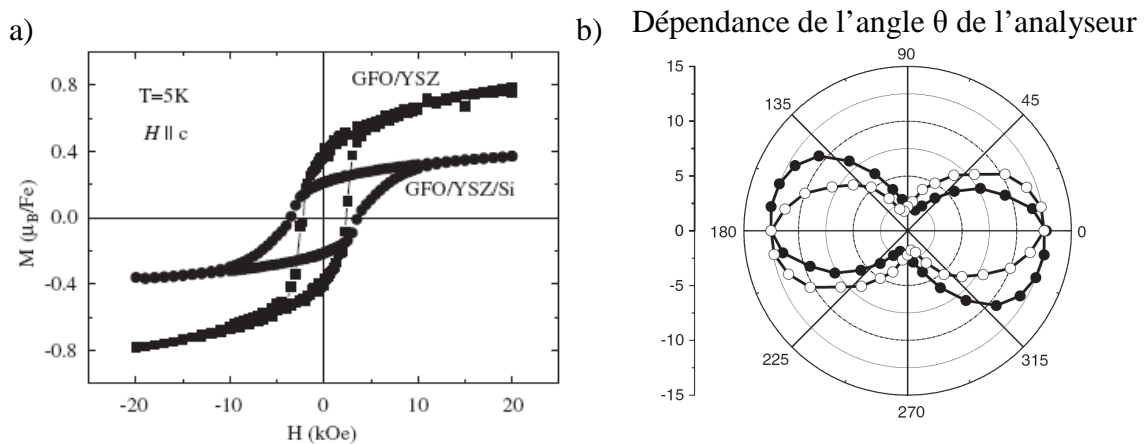


Fig.II. 8.a) Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué mesurées à 5K dans le plan de la couche¹² montrant une valeur du moment à saturation de $0,79 \mu_B/\text{Fe}$ pour un dépôt de GFO directement sur substrat de YSZ(100) et de $0,39 \mu_B/\text{Fe}$ pour un dépôt réalisé sur une couche tampon d'YSZ déposée sur substrat de Si(001), b) Mise en évidence d'une rotation Kerr de seconde harmonique.

L'aimantation à saturation à 5 K de la couche mince sur YSZ(100) est de $0,79 \mu_B/\text{Fe}$ ($0,789 \mu_B$ pour le matériau massif⁶ GaFeO_3). Cette valeur chute à $0,39 \mu_B/\text{Fe}$ sur YSZ/Si(001). Le GaFeO_3 déposé sur YSZ(100) présente des propriétés magnétiques proches de celles du

monocristal, avec une température de Néel de 215 K environ. L'observation d'une rotation Kerr de seconde harmonique (env. 15°) à basse température sur les films confirme les propriétés non centro symétriques du dépôt. Cependant aucune analyse approfondie de la texture des couches minces n'est réalisée. De plus, une mesure directe des propriétés électriques est impossible du fait du caractère isolant du substrat YSZ(100) ou de la couche tampon d'YSZ sur Si(001).

Par la suite, Sun *et al.*, déposent, par la même technique de dépôt, des couches minces de GaFeO_3 sur des substrats de MgO (001)¹³ et Al_2O_3 (0001)¹³. L'obtention de couches orientées de bonne qualité est rendue difficile par l'important désaccord de paramètres de maille observé sur ces substrats qui est de 4,8% et 6,3%, pour MgO et Al_2O_3 , respectivement. Une valeur du gap du GaFeO_3 comprise entre 2,92 et 3eV est déterminée par absorption optique¹³. Les premières mesures directes de polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour les films de GaFeO_3 orientés (0k0) sont rendues possibles par l'emploi de substrats de SrTiO_3 rendus conducteurs par un dopage au Nb¹³. Les couches présentent une mauvaise qualité cristalline du fait de l'important désaccord de maille (8,2%). Sun *et al.*¹³ concluent à la ferroélectricité des couches minces mais les cycles d'hystérésis ferroélectriques obtenus ne sont pas saturés. L'allure de ces cycles rappellent les observations faites par Scott¹⁴ dans son article de mise en garde. Il y montre que dans des couches minces non ferroélectriques, la présence de courants de fuite peut conduire à l'obtention de cycles dont l'allure est proche de celle obtenue pour des composés ferroélectriques.

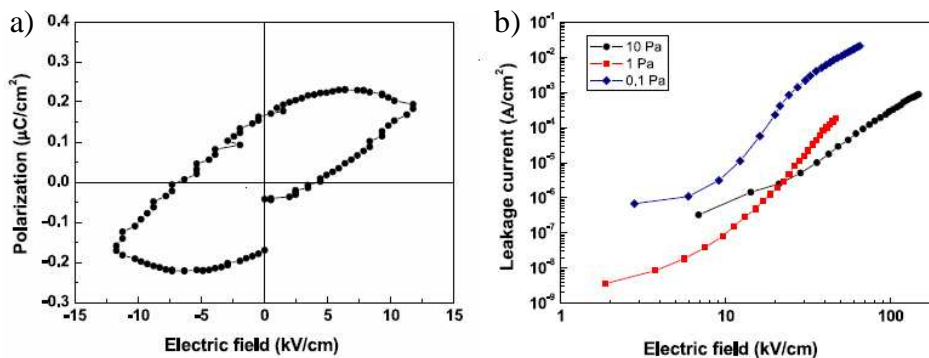


Fig.II.9. Caractérisations électriques de couches minces de GaFeO_3 ¹³ a) cycles d'hystérésis de polarisation en fonction du champ électrique appliqué b) mesures de courants de fuite pour des couches minces de GaFeO_3 .

Aucune hystérèse ferroélectrique incontestable n'a donc pu être mesurée sur le GaFeO_3 en couche mince.

II. 3. Conclusion du chapitre

Le $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est un composé ferrimagnétique présentant un effet magnétoélectrique avec un coefficient de couplage supérieur à celui observé pour la plupart des matériaux magnétoélectriques présentés dans le chapitre précédent.

De plus, la possibilité d'augmenter sa température de Néel en changeant le rapport Fe/Ga dans le composé a permis d'observer un comportement ferrimagnétique à la température ambiante.

Il n'existe cependant que très peu d'études concernant ce composé sous forme de couches minces. Les travaux ayant permis d'obtenir des couches de GaFeO_3 de bonne qualité ne présentent aucune étude cristallographique poussée des couches minces.

Aucune caractérisation directe d'un couplage magnétoélectrique n'a été réalisée du fait de la difficulté d'obtenir des films de bonne qualité cristalline sur un substrat ou sur une électrode permettant des caractérisations électriques.

C'est pourquoi l'étude de ce composé sous forme de couches minces et sur substrat conducteur constitue un véritable enjeu. Il s'agit ici d'élaborer des couches minces d'un matériau magnétoélectrique et ferrimagnétique à température ambiante et de répondre ainsi au défi lancé par l'implantation d'un nouveau type de mémoire : les mémoires magnétoélectriques.

II. 4. Références bibliographiques du chapitre

- ¹ J. P. Remeika, *Journal of Applied Physics* **31**, 263S (1960).
- ² S.C. Abrahams, J.M. Reddy, and J.L. Bernstein, *The Journal of chemical physics* **42** (11), 3957 (1965).
- ³ E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson *et al.*, *Le journal de physique* **27**, 433 (1966).
- ⁴ T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko *et al.*, *Physical Review B* **70** (6), 064426 (2004).
- ⁵ J. Y. Kim, T. Y. Koo, and J. H. Park, *Physical Review Letters* **96** (4), 047205 (2006).
- ⁶ B. F. Levine, C. H. Nowlin, and R. V. Jones, *Physical Review* **174** (2), 571 (1968).
- ⁷ H.J. Van Hook, *Journal of American Ceramics Society* **48** (9), 471 (1965).
- ⁸ H. Schmid and A.J. Freeman, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, Gordon and Breach, New York (1975).
- ⁹ G.T. Rado, *Physical Review Letters* **13**, 335 (1964).
- ¹⁰ W.F. Brown, R.M. Hornreich, and S. Shtrikman, *Physical Review* **168**, 574 (1968).
- ¹¹ Y. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev *et al.*, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **87** (1), 146 (1998).
- ¹² D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. Dhar *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **299** (2), 307 (2006).
- ¹³ Z. H. Sun, S. Dai, Y. L. Zhou *et al.*, *Thin Solid Films* **516** (21), 7433 (2008).
- ¹⁴ J. F. Scott, *Journal of Physics-Condensed Matter* **20** (2), 021001 (2008).

Chapitre III : Dispositifs expérimentaux.

III. 1. Technique de dépôt des couches minces

III. 1. a. Principe de l'ablation laser

La technique de dépôt par ablation laser pulsée (PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une technique de dépôt de couche mince où le matériau à déposer est évaporé d'une cible solide sous l'effet d'une impulsion laser.

La figure III.1. montre le principe de la technique de dépôt. Le faisceau laser guidé par une série de miroirs est focalisé par une lentille sur la cible. De façon à favoriser une érosion homogène de la cible, une rotation de celle-ci est parfois imposée ou des miroirs permettent un balayage de la cible. Le substrat monté sur un dispositif de chauffage est situé en vis-à-vis de la cible à une distance de 4 à 5 cm. Le laser employé est souvent un laser excimère. Un excimère désigne une molécule diatomique qui n'est stable que dans un état excité (KrF, XeCl,...). Une décharge exercée sur un mélange de gaz rare et d'halogène engendre la décomposition de l'halogène en atomes qui réagissent avec le gaz rare pour former la molécule d'excimère. L'effet laser a lieu entre l'état excité et l'état de base dissocié.

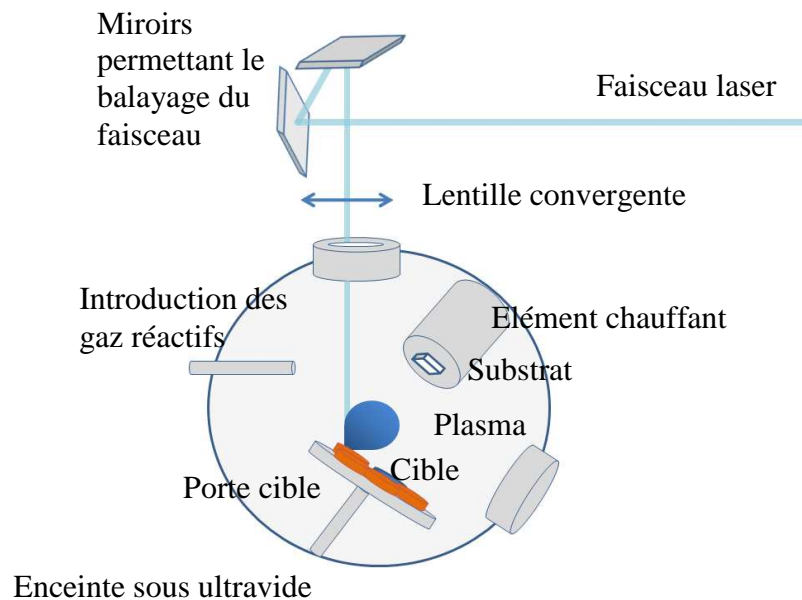


Fig.III.1. Schéma de principe du dépôt par ablation laser

Il s'agit d'une technique adaptée au dépôt d'oxydes complexes comme l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)¹. Cette technique permet en effet un transfert stœchiométrique de la matière et la réalisation de dépôts sous atmosphère oxydante.

III. 1. b. Mécanisme

Le mécanisme du dépôt dépend fortement de l'énergie du laser employé et de l'aire de la cible illuminée, donc de la fluence. La fluence du faisceau laser correspond à l'énergie du laser par unité de surface.

Le mécanisme complexe de dépôt comprend principalement deux types d'interactions : l'interaction laser-cible, dont le processus est très complexe et qu'aucun modèle n'explique totalement et l'interaction laser-plasma.

L'impulsion laser (de quelques ns) génère une excitation électronique dans le matériau cible. Cette excitation est possible même lorsque le gap du matériau est supérieur à l'énergie de photon du laser (pour un KrF, elle est de 5 eV). Lorsque la fluence dépasse le seuil d'évaporation thermique, il y a formation d'un plasma par photoionisation. Les particules évaporées restent au voisinage de la surface de Knudsen², où de nombreuses collisions ont lieu entre les particules excitées, du fait de leur forte densité.

L'interaction de ces particules avec le faisceau laser induit l'expansion isotherme du plasma qui contient alors tous les éléments constitutifs de la cible sous forme ionique, atomique ou moléculaire.

A la fin de l'impulsion laser, le plasma n'est plus entretenu et les espèces présentes sont propulsées par détente adiabatique vers la surface du substrat placé en vis-à-vis.

La taille du panache ou plume du plasma dépend de l'atmosphère dans l'enceinte réactive. Le gaz présent peut en effet freiner l'expansion du plasma et modifier fortement le taux de dépôt. La figure III.2. montre une comparaison de photographies de plasmas pour des dépôts d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)¹ sous vide et sous pression d'oxygène.

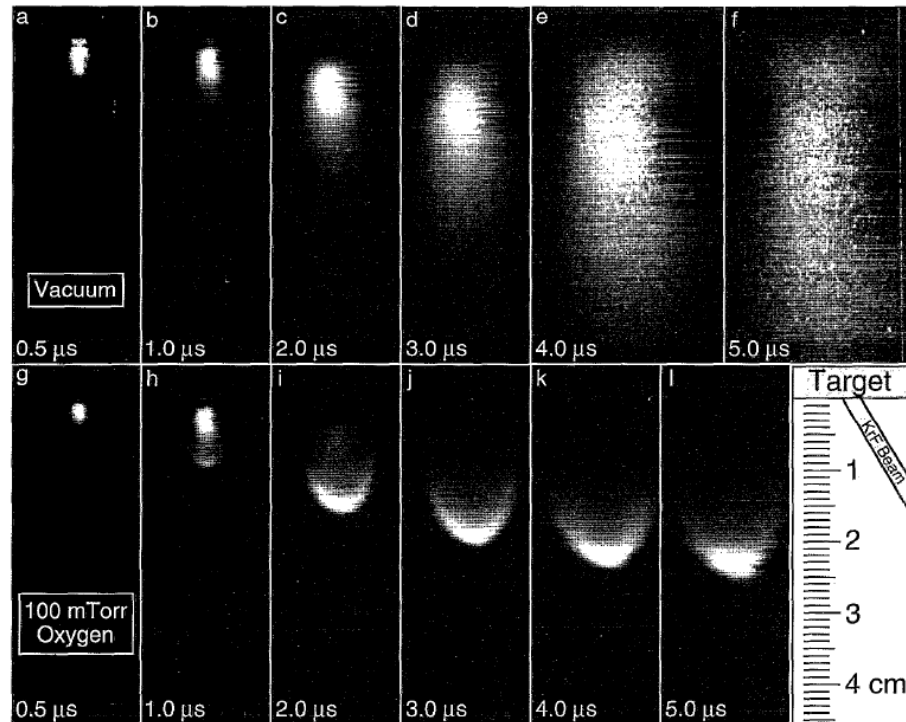


Fig.III.2. Photographies de plasma lors de dépôt d'YBCO¹ a-f) sous vide et g-l) sous pression d'oxygène

III. 1. c. Avantages et inconvénients de la technique

III. 1. c. i. Stœchiométrie du dépôt

Pour des fluences supérieures au seuil d'évaporation thermique, le plasma formé lors de l'impulsion laser contient l'ensemble des éléments de la cible évaporés simultanément. La stœchiométrie de la cible est directement transférée de la cible vers le substrat.

Le principal avantage de cette technique est de permettre l'emploi de cible de la composition du dépôt souhaitée contrairement à d'autres techniques de dépôt dont le taux d'évaporation des éléments constitutifs de la cible fluctue en fonction des pressions de vapeur de ces éléments.

Seule la stœchiométrie en oxygène peut constituer un problème. Le dépôt sous atmosphère oxydante (O₂, mélange d'air artificiel O₂ :N₂, ozone) est alors nécessaire.

III. 1. c. ii. Agrégats

L'apparition de gouttelettes ou d'agrégats est un phénomène difficile à maîtriser. La densité de la cible ainsi que sa rugosité sont des paramètres importants. L'ablation de la cible peut éroder la cible de façon irrégulière. Par effet d'ombrage, les irrégularités de surface qui apparaissent se trouvent amplifiées pour former un relief en aiguille ou bien présenter des marches. Cette rugosité peut causer un tilt du plasma ou bien être à l'origine de l'éjection de particules de dimension macroscopique de la cible vers le substrat.

Les images présentées sur la figure III.3. ont été obtenues par microscopie électronique à balayage et montrent la topographie de surface des cibles que nous avons employées après le parcours du laser. On y distingue les marques d'érosion causées par le laser.

L'éjection de gouttelettes appelé phénomène de *splashing* est incompatible avec la réalisation de multicouches, la taille microscopique des défauts engendrant des courts-circuits. Afin de lutter contre ce phénomène un polissage des cibles est réalisé avant chaque dépôt.

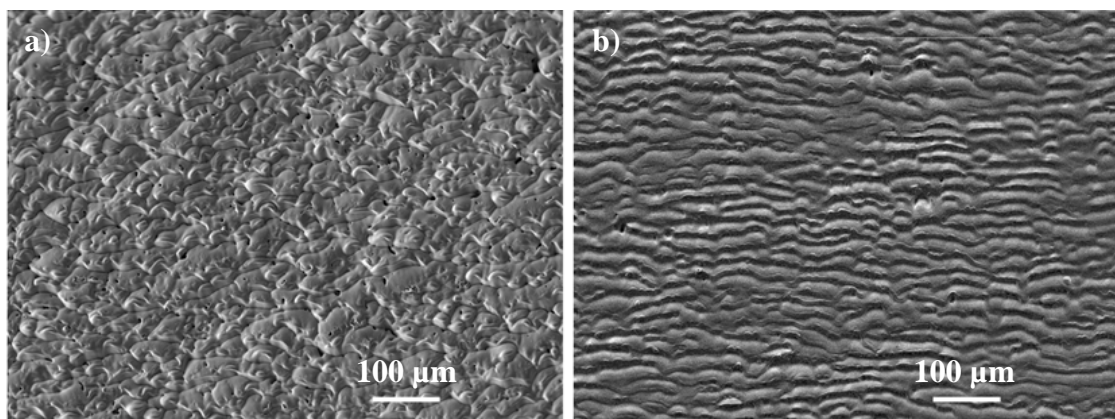


Fig.III.3. Images obtenues par microscopie électronique à balayage de cibles a) de GaFeO₃ obtenue par frittage et b) de titane, après le passage du laser.

III. 1. c. iii. Faible surface de dépôt

La faible dimension du plasma implique des inhomogénéités en épaisseur sur le substrat. Le profil en épaisseur du film déposé est encore plus marqué pour des pressions de dépôt élevées qui ralentissent l'expansion du plasma. Afin de réduire les différences d'épaisseurs du film déposé, la taille du substrat est limitée à 1 cm². Le balayage du faisceau laser sur la cible à

l'aide de miroirs ainsi que la rotation du substrat lors du dépôt aident à l'obtention de films d'épaisseur homogène.

III. 1. d. Le dispositif utilisé

La figure III.4. représente le dispositif d'ablation laser utilisé. Le laser utilisé est un laser excimère KrF Lambda Physics LPX 100, de longueur d'onde 248 nm employé à une fréquence de travail de 10 Hz. La fluence du laser est fixée à environ 1 J/cm^2 par un atténuateur.

Un ordinateur permet le contrôle du laser et la synchronisation de ce dernier avec les miroirs permettant de réaliser le balayage de la cible.

La distance cible substrat est fixée à 5 cm. Cette distance joue fortement sur le taux de dépôt. Plus la cible est proche, plus le substrat intercepte de matière. Cependant la densité d'agrégats dus au phénomène de *splashing* augmente également.

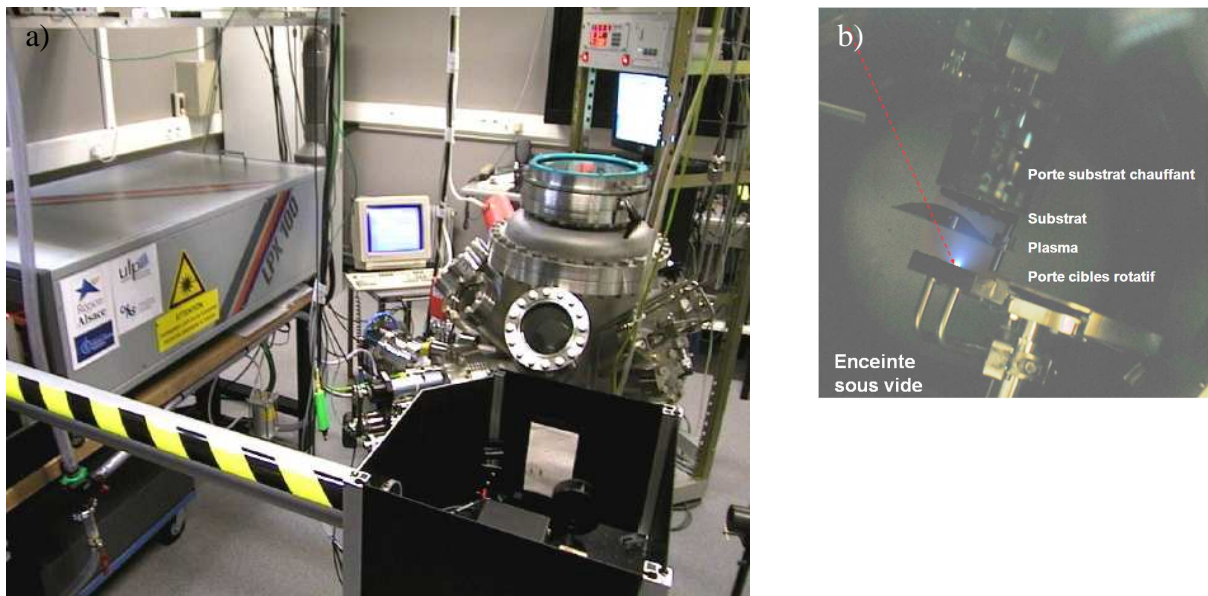


Fig.III.4. Dispositif d'ablation laser utilisé, a) à gauche de l'image on distingue le laser excimère, au centre l'ordinateur permettant le contrôle du laser et à droite se trouve le bâti maintenu sous ultra vide, b) Photographie de l'intérieur de l'enceinte lors d'un dépôt.

Plusieurs gaz réactifs sont disponibles. Nous travaillerons notamment sous pression de gaz O_2 pur ou bien sous pression de mélange $\text{O}_2:\text{N}_2$ (20% :80%). Un débitmètre de haute précision de

pleine échelle allant de 11 sscm à 30 sccm permettent de contrôler la pression de l'enceinte réactive pour tout type de gaz de 10^{-6} à 1 mbar.

Les dépôts de films de GaFeO_3 nécessiteront le travail sous 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$. Cette haute pression de dépôt réduit le taux de dépôt. Sous cette pression de dépôt, 150 000 impulsions laser correspondent à l'obtention d'un film de 200 nm d'épaisseur, soit un taux de dépôt de 0,1 Å/s.

Le substrat est placé sur une pelle en inox, elle-même fixée sur un porte substrat chauffant permettant d'atteindre au maximum une température de 900°C. La température influe fortement sur la cristallisation des films, une température élevée apporte assez d'énergie aux adatoms pour se mouvoir sur le substrat et ainsi optimiser la qualité de cristallisation.

La montée en température se fait selon une rampe de 10°C/min, il en est de même pour la redescente en température.

Pour répondre aux besoins de ce travail, certains dépôts se feront partiellement sous un gradient de température de 600°C à 900°C et se termineront à 900°C. Avec la rampe de température utilisée, la montée en température de 600°C à 900°C se fait en environ trente minutes. Si l'on considère le taux de dépôt de 0,1 Å/s sous une pression de dépôt de 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$, l'épaisseur de film de GaFeO_3 déposée pendant la montée en température correspond donc à environ 25 nm.

La présence de plusieurs cibles montées sur un carrousel permet de réaliser des multicouches pouvant contenir jusqu'à 6 matériaux différents.

III. 2. Techniques de caractérisation structurale

III. 2. a. Diffraction des rayons X et réflectométrie X

L'étude par diffraction des rayons X constitue la première étape de la caractérisation structurale d'un échantillon.

III. 2. a. i. Diffraction symétrique en mode θ - 2θ

La loi de Bragg donne la relation entre la distance interréticulaire d_{hkl} entre les plans de la famille $\{hkl\}$, l'angle d'incidence des rayons X, θ et la longueur d'onde λ

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

où n est un entier.

Dans le cas de nos couches minces, les mesures en configuration θ - 2θ ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre D5000 équipé d'une source au cuivre $\lambda=0,154056$ nm et d'un monochromateur. La figure III.5. représente une schématisation du dispositif de mesure.

Dans cette configuration, l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident est égal à l'angle entre le faisceau diffracté et la surface de l'échantillon.

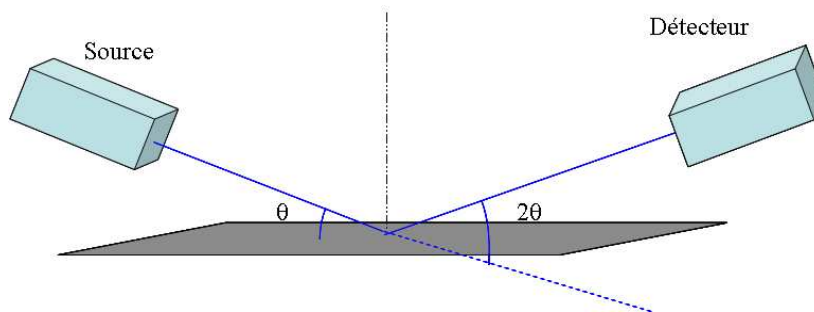


Fig.III.5.Schéma de la mesure en configuration θ - 2θ .

Le diffractogramme obtenu informe sur les plans parallèles à la surface, le vecteur de diffraction étant perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La mesure permet donc d'obtenir des informations sur la direction de croissance et sur le paramètre de maille hors du plan.

III. 2. a. ii. *Rocking curve*

La mesure dite « rocking-curve » permet d’apprécier la qualité cristalline d’une couche mince. La mesure permet de déterminer la désorientation moyenne des plans mis en évidence par un pic repéré en configuration θ - 2θ . Les angles incidents et diffractés sont alors découplés. 2θ reste fixe et l’on balaye une gamme d’angles ω , comme indiqué sur la figure III.6.

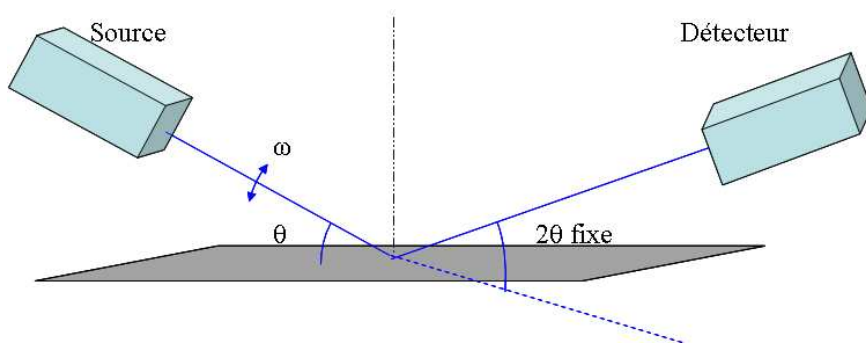


Fig.III.6. Schéma de la mesure en configuration *rocking curve*.

La largeur du pic obtenu renseigne sur cette désorientation. Plus cette largeur est faible, plus la désorientation est faible et donc meilleure est la qualité cristalline de la couche mince.

III. 2. a. iii. *Cartographie du réseau réciproque et φ -scans*

La configuration θ - 2θ ne renseigne que sur le paramètre de maille hors du plan de la couche. Afin d’obtenir des informations dans le plan de la couche, il s’agit de se déplacer dans l’espace réciproque pour atteindre les réflexions du réseau réciproque qui contiennent des informations dans le plan. Afin d’accéder à l’une de ces réflexions, il convient de décaler la normale aux plans sondés de la normale à l’échantillon d’un angle ψ , comme indiqué sur la figure.III.7., c’est-à-dire réaliser un scan ω - 2θ avec

$$\omega = \frac{2\theta}{2} \pm \psi$$

Les mesures de cartographie de l’espace réciproque ont été réalisées grâce à une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) à Nancy sur un appareil haute résolution pour l’étude des films minces X’Pert Pro MRD PanAnalytical équipé d’une source

au cuivre ($\lambda=0,154056$ nm) et d'un monochromateur. Une cartographie consiste en une série de ω - 2θ pour différents angles φ au voisinage de la position théorique de la réflexion. La réalisation de ces cartographies donne accès aux composantes hors du plan de la diffraction Q_{\perp} et dans le plan de la diffraction Q_{\parallel} avec :

$$Q_{\parallel} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cdot \sin \Psi \qquad Q_{\perp} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cdot \cos \Psi$$

Chacune de ces composantes Q_{\parallel} et Q_{\perp} est inversement proportionnelle aux paramètres de maille dans le plan et hors du plan, respectivement.

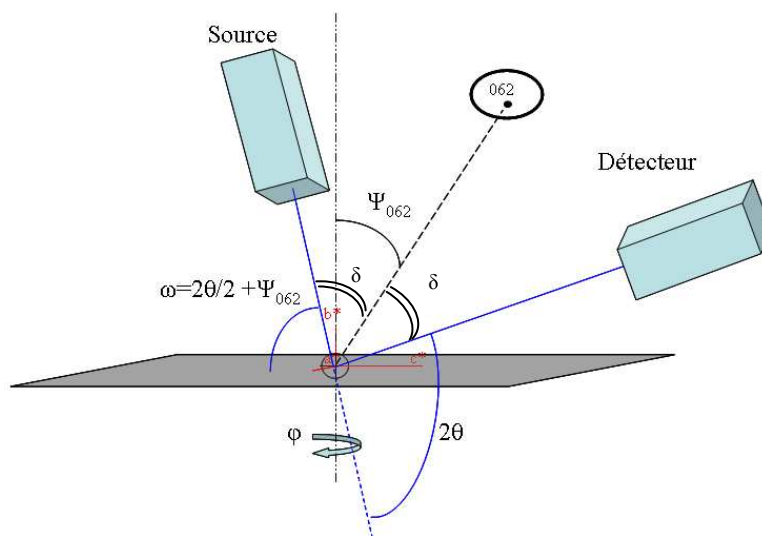


Fig.III.7. Schéma de la mesure en φ -scan dans le cas de la réflexion (062) du GFO.

Un φ -scan consiste en un suivi de l'intensité correspondant à une réflexion particulière par une série de scans ω - 2θ couplée à la rotation dans le plan de l'échantillon caractérisée par l'angle φ . Cette réflexion ne doit exister dans le réseau réciproque que pour une unique direction des paramètres de maille de la couche mince afin de pouvoir conclure à l'orientation dans le plan de la couche.

Les mesures φ -scans nécessitent de pouvoir réaliser une rotation dans le plan de l'échantillon. Elles ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Bruker équipé d'une source au cuivre ($\lambda=0,154056$ nm).

III. 2. a. iv. Réflectométrie X

La mesure de réflectométrie est une mesure en incidence rasante permettant de déterminer l'épaisseur d'une couche mince. Une mesure correspond à l'observation des interférences constructives entre le faisceau réfléchi au niveau de l'interface air-film et celui réfléchi au niveau de l'interface film-substrat. La condition d'existence d'une interférence constructive est donnée par :

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

où Δ correspond à la différence de marche optique, d est l'épaisseur du film, n l'indice optique du film, θ l'angle d'incidence du faisceau, λ la longueur d'onde et p un nombre entier. La différence de marche doit donc être égale à un multiple entier de la longueur d'onde.

L'épaisseur du film d peut ainsi être déterminée par simulation de l'expression mathématique de Δ , ou bien par une régression linéaire en considérant l'expression :

$$\theta^2 = p^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + K$$

où K est une constante. La figure III.8. montre la courbe de réflectométrie obtenue pour une couche mince d'ITO. Cette courbe se compose d'une première bosse correspondant à la réflexion totale du faisceau et de franges de Kiessig dues aux interférences constructives dont l'espacement dépend de l'épaisseur. Le calcul par régression linéaire donne une épaisseur de la couche de 33,9 nm.

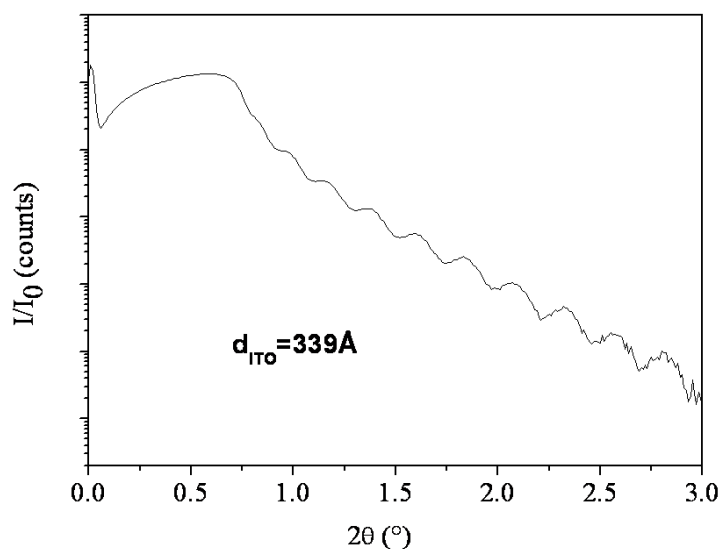


Fig.III.8. Courbe expérimentale obtenue pour une couche mince d'ITO

III. 2. b. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission permet d'observer la structure des échantillons à l'échelle de l'Angström. C'est une technique d'observation locale qui permet de déterminer sur des petites zones l'épaisseur de la couche mince, la morphologie des films, la croissance cristalline et la qualité des interfaces. La visualisation en transmission nécessite une épaisseur très faible de l'échantillon (inférieure à une cinquantaine de nanomètres). Cette technique nécessite donc une étape de préparation pour l'amincissement de l'échantillon (figure II.9.).

III. 2. b. i. Préparation des échantillons

La préparation se fait en vue transverse lorsque l'on souhaite observer l'empilement sur le substrat de côté ou se fait en vue plane lorsque l'on désire obtenir une vue de dessus de la couche mince.

La préparation des échantillons, de dimension inférieure à un disque de diamètre de 3 mm² pour une vue plane, débute par un polissage mécanique afin de réduire l'épaisseur du substrat. Pour une préparation en vue transverse, la préparation nécessite la découpe de deux portions de l'échantillon de dimension 5x3mm². Ces coupes sont ensuite collées en vis-à-vis à l'aide de la colle époxy Gatan G1 (traitement thermique 120°C pendant 1 heure afin de polymériser la colle). Le collage en vis-à-vis permet de doubler la zone d'étude mais aussi de protéger cette zone pour l'étape de polissage mécanique qui suit. Le polissage se fait pour les deux faces.

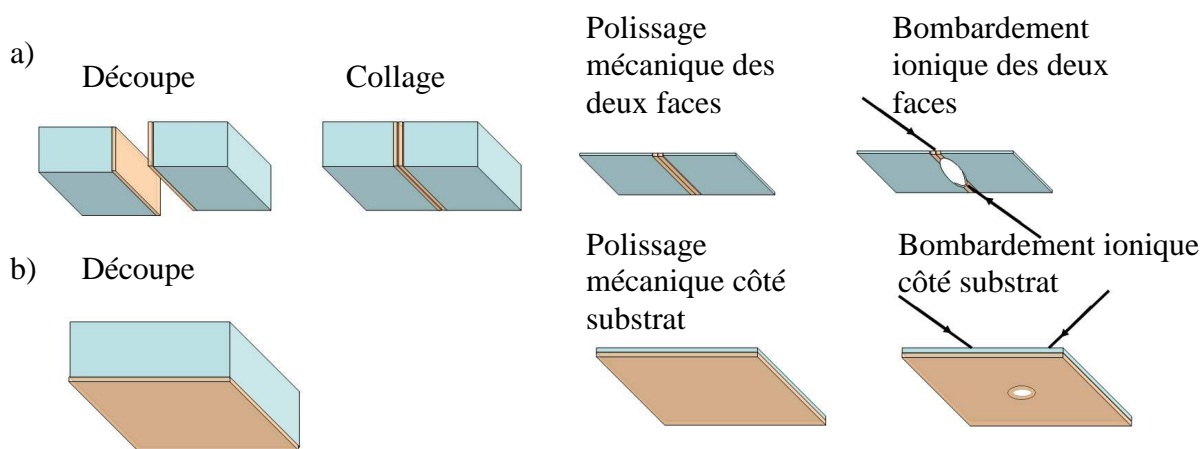


Fig.II.9. Etapes d'amincissement de l'échantillon dans le cas a) d'une vue transverse et b) d'une vue plane.

Le polissage est une étape critique, les surfaces polies doivent contenir le moins de défauts possible afin d'éviter le clivage lors de l'amincissement. Une fois le polissage mécanique effectué (épaisseur finale de l'ordre de 40 μm), les échantillons sont collés sur des rondelles de cuivre, ce qui facilite leur manipulation.

Les échantillons sont ensuite amincis par un amincisseur ionique. Nous avons utilisé le PIPS (Precision Ion Polishing System-Gatan). Deux canons à ions Ar^+ bombardent la surface côté substrat pour une vue plane et les deux surfaces pour une coupe transverse avec une tension d'accélération de 5 kV. La rotation de l'échantillon et la qualité des surfaces polies permettent une attaque homogène. Un bombardement à plus faible énergie (1-2kV) est ensuite réalisé afin de minimiser l'amorphisation de la surface de l'échantillon.

La zone d'étude pour la microscopie électronique en transmission est limitée au voisinage du trou obtenu par le bombardement. L'angle d'incidence des canons est réduit afin d'augmenter la dimension des régions observables (5° pour la vue plane et 4° pour la vue transverse).

III. 2. b. ii. Microscopes utilisés

Les échantillons obtenus sont observés par deux microscopes, le TOPCON EM-002B et le JEOL 2100FCs.

Le premier microscope est dédié à l'imagerie haute résolution classique. Les images en haute résolution ainsi que les images en champ sombre des couches minces ont été obtenues à l'aide de ce microscope, dont la résolution point à point est de 0,18 nm.

Le microscope JEOL 2100FCs, récemment acquis par le laboratoire, a été utilisé pour l'étude chimique des interfaces. Ce microscope est doté de la fonction balayage ou mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), d'un détecteur EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) et d'un détecteur EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

Ce microscope nous a permis de réaliser localement un profil chimique des espèces présentes au niveau des interfaces et d'obtenir une imagerie dont le contraste est sensible au numéro atomique des éléments présents. La résolution spatiale de l'analyse chimique est de l'ordre de la taille de la sonde utilisée (2-3 Å dans notre cas).

Les clichés de diffraction ont été obtenus à l'aide des deux microscopes. Si l'on considère un point (hkl) du cliché de diffraction obtenu pour un échantillon monocristallin, la distance

entre l'origine du cliché, c'est-à-dire la tache du faisceau transmis, et le point (hkl) soit D_{hkl} , donnée par :

$$D_{hkl} = L \cdot \tan(2\theta) \approx 2 \cdot L \cdot \theta$$

où L est la longueur de la chambre du microscope. Si l'on considère la loi de Bragg, $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \theta$, on obtient :

$$d_{hkl} = \frac{K}{D_{hkl}}$$

où $K = \lambda L$ est défini comme la constante du microscope. La détermination des valeurs de D_{hkl} , donc de d_{hkl} , permet de déterminer les relations d'épitaxie.

III. 2. b. iii. Simulation d'images

Les simulations d'images haute résolution de couches de GFO ont été réalisées à l'aide du logiciel JEMS³. Ce logiciel détermine théoriquement l'onde électronique émergente d'un objet vu par l'optique du microscope en décomposant cet objet en une succession de couches. Le calcul de proche en proche des ondes émergentes permet de simuler l'onde émergente de l'objet étudié. Le logiciel prend en compte la structure de la couche mince (dans notre cas du GFO) mais aussi les caractéristiques du microscope. Les paramètres à faire varier pour la simulation sont la focalisation du microscope (qui agit sur le contraste de l'image) et l'épaisseur de l'échantillon (qui agit sur l'intensité de l'image).

Une fois les caractéristiques du microscope utilisées entrées dans le logiciel, il s'agit de générer une série d'images en considérant toute une gamme de défocalisations (autour de 60 nm) et d'épaisseurs (comprises entre 15 et 50 nm) pour différents axes de zone. Un important travail d'affinement est ensuite réalisé afin de réduire la gamme de défocalisations et d'épaisseurs étudiées. La figure III.11. montre une série d'images haute résolution simulées pour une gamme réduite de défocalisations comprises entre 54 et 58 nm et une gamme d'épaisseurs entre 10 et 20 nm pour un axe de zone du GFO [001] en considérant les paramètres du microscope TOPCON EM-002B.

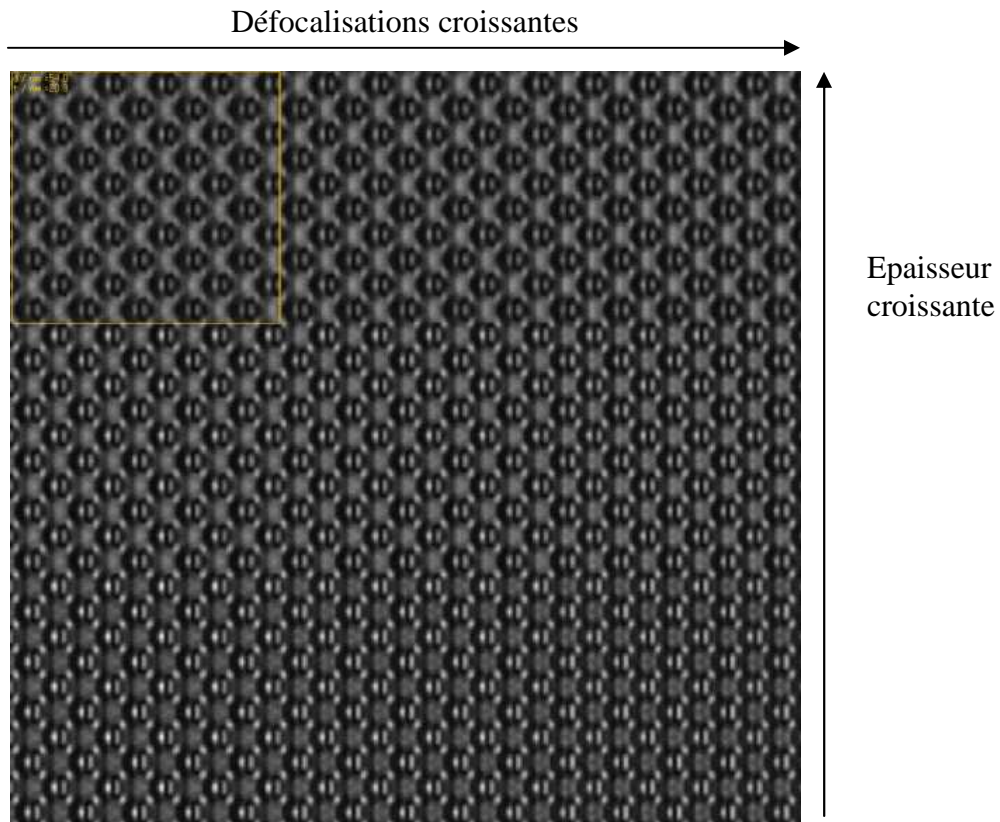


Fig.III.11. Images simulées pour des défocalisations comprises entre 54 et 58nm, des épaisseurs comprises entre 10 et 20 nm et pour un axe de zone de GFO [001].

La comparaison entre les motifs observés et ceux obtenus par simulation pour différents axes de zones pour une épaisseur et une défocalisation constantes nous a permis de conclure quant à l'orientation de domaines de GFO.

III. 3. Techniques de caractérisation de morphologie de surface

III. 3. a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le faisceau d'électrons dont la source est une pointe à effet de champ balaye la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec la matière donne lieu aux phénomènes de diffusion, de diffraction, à l'émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger, d'électrons

rétrodiffusés et à l'émission de rayons X. A chaque phénomène est associée une gamme d'énergie et donc une profondeur de pénétration dans le volume de l'échantillon.

Nous avons utilisé un microscope JEOL 6700F pour les différentes études de morphologie des couches minces.

Avec le mode d'imagerie SEI (Secondary Electron Image), le détecteur est sensible aux électrons secondaires qui ont une faible énergie et ne pénètrent qu'une très faible épaisseur (quelques nanomètres). Ce mode d'imagerie est donc sensible à la morphologie de surface de l'échantillon. Ce mode permet d'obtenir une bonne définition des contours de la surface.

Le mode LEI (Lower Electron Image) détecte les électrons secondaires et rétrodiffusés en proportion dépendant de la tension d'accélération. A haute tension, le rendement en électrons secondaires est faible contrairement à celui des électrons rétrodiffusés. A faible tension de travail, on a peu d'électrons rétrodiffusés et le rendement en électrons secondaires est plus grand. Ce mode d'imagerie permet de visualiser le relief de l'échantillon.

Enfin pour le mode COMPO (Composition), le détecteur est sensible aux électrons rétrodiffusés. Un contraste est obtenu en fonction du numéro atomique des éléments présents.

Les éléments légers induisent des régions sombres et les éléments lourds des régions plus claires. Une acquisition couplée avec le mode LEI permet de différencier le contraste dû au relief de celui dû aux éventuelles variations de composition ou à la présence d'impuretés.

III. 3. b. Microscopie à force atomique (AFM)

L'étude par microscopie à force atomique consiste à balayer la surface de l'objet à l'aide d'une pointe de très faible dimension, idéalement constituée d'un atome unique en son sommet et à mesurer l'interaction entre cette pointe et la surface à analyser.

La pointe se trouve à une extrémité d'un cantilever, ce dernier étant solidaire d'un tube piézoélectrique. Ce tube permet un déplacement précis latéral et vertical du cantilever, indispensable à l'approche de la pointe de la surface et à l'obtention d'une bonne résolution spatiale des mesures. Lorsque la pointe s'approche de la surface, l'interaction entre la surface sondée et la pointe provoque une modification de la position du cantilever. Cette modification est détectée par le déplacement du faisceau laser, réfléchi sur le cantilever, par des photodiodes (*cf.* Fig.III.12.).

Il existe deux modes de mesures :

Dans le mode dit « contact », la pointe est en contact avec la surface, une boucle de contre-réaction permet de mesurer et de modifier l'altitude de la pointe par l'action du piézotube, afin d'assurer le contact permanent avec la surface. Ce mode est réservé à l'étude des surfaces très planes ne risquant donc pas d'endommager la pointe.

Le second mode est dit « tapping », la pointe n'est pas en contact direct mais située à quelques angströms de la surface. La cantilever est mis en vibration à sa fréquence de résonance propre et l'interaction avec la surface modifie la fréquence de cette oscillation.

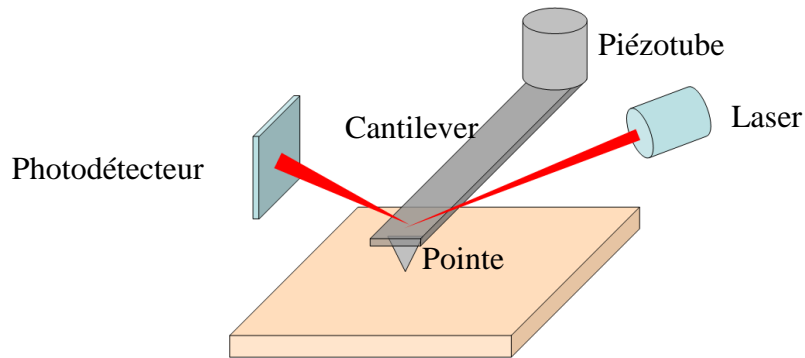


Fig.III.12. Schéma de la mesure AFM

Une mesure consiste donc à balayer des régions de quelques microns carrés de surface afin d'en déterminer le relief et la rugosité à faible échelle.

L'appareil utilisé est un microscope Nanoscope III de Digital Instrument et les mesures ont été réalisées en mode tapping à l'aide de cantilevers Nanosensors de silicium portés à une fréquence de résonance voisine de 300 kHz.

III. 4. Techniques d'analyse de la composition

III. 4. a. EDX couplée à la microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est équipé d'un système d'analyse élémentaire EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Ce dispositif a permis d'avoir accès à la nature des éléments présents et à la composition des couches minces.

L'analyse EDX est basée sur l'interaction entre l'échantillon et le faisceau électronique. L'émission d'électrons secondaires a pour conséquence la formation de trous. Les électrons situés sur les couches plus externes occupent alors ces niveaux d'énergies plus faibles. Le

passage d'un niveau d'énergie élevé vers un niveau d'énergie plus faible génère un rayonnement X caractéristique de l'élément considéré.

III. 4. b. EDX couplée à la microscopie électronique en transmission en mode STEM

Les analyses chimiques par EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ont été réalisées au niveau des interfaces en microscopie électronique en transmission à balayage ou mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) sur le microscope JEOL 2100FCs, la résolution est définie par la taille de la sonde de 3Å.

Le principe de la mesure STEM est de balayer une sonde électronique de très faible dimension sur l'échantillon. Couplée à la mesure EDX, cette technique permet de déterminer un profil de concentration de l'échantillon sur la trajectoire parcourue par la sonde. Cette étude est combinée à l'observation en champ sombre annulaire (HAADF pour High Angle Annular Dark Field) qui utilise les électrons diffusés aux grands angles et qui permet ainsi d'obtenir une imagerie avec un contraste chimique (contraste proportionnel à Z^2 , où Z est le numéro atomique)

III. 4. c. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

L'analyse par spectrométrie d'ions rétrodiffusés (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*) est d'une méthode d'analyse permettant de déterminer la composition d'un échantillon.

Un faisceau d'ions He⁺ énergétiques (quelques MeV) est dirigé avec une incidence contrôlée sur le film à analyser. Le faisceau perd de l'énergie graduellement avec la profondeur en pénétrant la matière par phénomène de collision élastique avec les noyaux des atomes de l'échantillon. La perte d'énergie est principalement due aux interactions coulombiennes inélastiques avec les électrons liés et dépend du numéro atomique, de la composition ainsi que de la profondeur d'interaction.

L'analyse du faisceau rétrodiffusé informe donc sur la nature et l'arrangement spatial des différents éléments présents dans le film. Un détecteur permet de compter les ions en fonction de leur énergie. La composition est déterminée avec une précision de 10%.

Ces caractérisations ont été réalisées par Dominique Muller à l'Institut d'Electronique des Solides et des Systèmes à Strasbourg (InESS).

III. 5. Techniques de caractérisation magnétique

III. 5. a. Magnétomètre SQUID

Les caractérisations magnétiques des couches minces ont été réalisées par un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Le détecteur SQUID est constitué d'un anneau supraconducteur segmenté par une ou deux régions isolantes d'épaisseur très fine constituant des jonctions Josephson. L'insertion de ces régions isolantes sous un champ magnétique a pour conséquence le passage d'un courant par effet tunnel des porteurs de charges prédit par Josephson. L'amplitude de ce courant est fonction du flux magnétique. La mesure du courant traversant la jonction permet de remonter au flux de champ magnétique.

On parle de détection par supraconducteur à interférence quantique (SQUID). Ce type de détection de champ magnétique est le plus sensible qui existe avec une précision de 10^{-8} emu.

Une mesure consiste à déplacer un échantillon dans des bobines de mesure (gradientmètre) sous l'application d'un champ magnétique de mesure, homogène, généré par un aimant supraconducteur. Le déplacement de l'échantillon provoque une perturbation du champ magnétique au sein du gradientmètre, la variation du flux magnétique générée induit un courant dans les bobines du gradientmètre. Un transformateur de flux permet de transmettre au détecteur SQUID le signal. L'amplitude du signal est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

Ce dispositif permet une caractérisation des échantillons sur une large gamme de températures (2 K à 400 K) et pour des champs de mesure allant jusqu'à 5 T.

III. 5. b. Mesure de couple magnétique (mesure « torque »)

La mesure de couple magnétique ou mesure « torque » permet de déterminer l'anisotropie magnétique d'un échantillon en égalant le couple d'origine magnétique à celui d'un couple mécanique de rappel d'un fil de torsion⁴.

Un échantillon est maintenu au bout d'une tige de quartz suspendue à un fil de torsion très sensible. Un champ magnétique homogène est généré par une bobine supraconductrice dans un cryostat et peut effectuer une rotation dans le plan grâce à un plateau motorisé. La déviation de l'échantillon sous l'application du champ magnétique est détectée par une caméra CCD qui mesure la variation de la réflexion d'un faisceau lumineux sur un miroir solidaire du dispositif de torsion. Le dispositif de mesure est présenté sur la figure III.13.

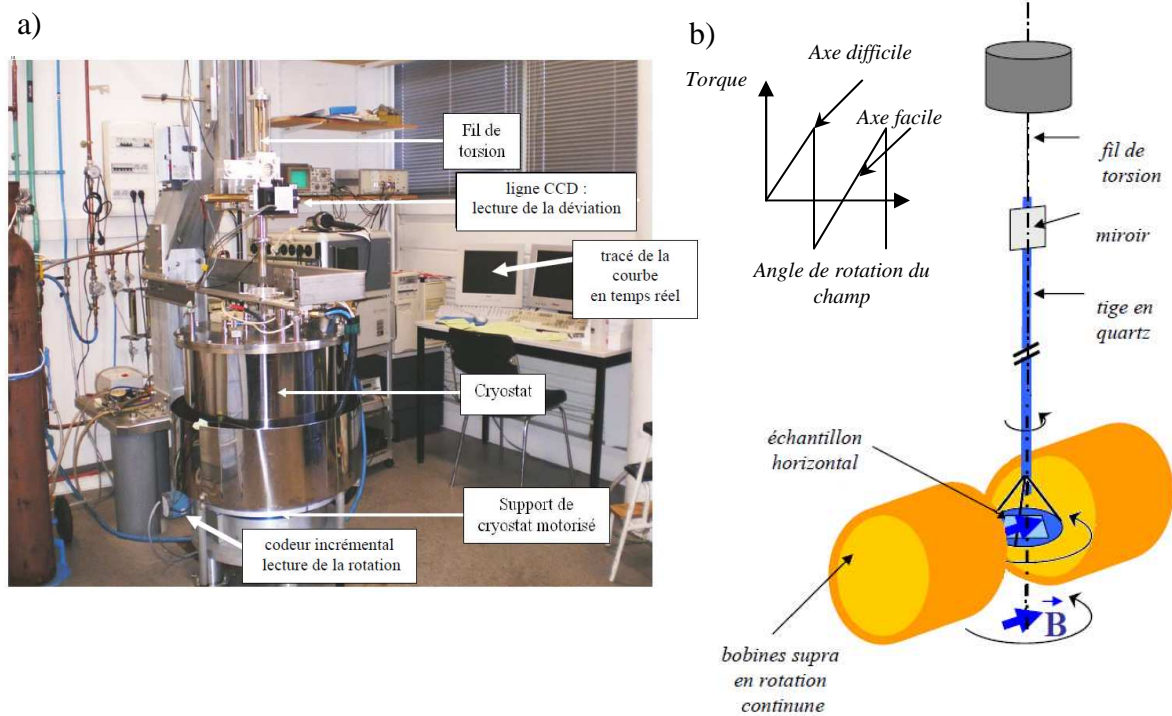


Fig.III.13. a) Photographie du dispositif de mesure, b) principe de la mesure⁴.

La partie réversible de la déviation de l'échantillon peut être reliée à l'énergie d'anisotropie du système étudié.

Lorsque la direction du champ est proche de la direction de facile aimantation, le couple est très faible et proportionnel à l'écart. Lorsque l'angle du champ correspond à une direction de difficile aimantation, la position est instable, l'aimantation se retournant brusquement dès que le champ dépasse cette direction. Les mesures ont été réalisées à l'IPCMS grâce à aide de Veronique Pierron-Bohnes et de Mr Henri Danan.

III. 6. Techniques de caractérisation électrique

III. 6. a. Caractérisations microscopiques

III. 6. a. i. Microscopie à force électrique (EFM)

Le microscope à Force Electrique (EFM pour Electric Force Microscopy) utilisé en mode contact dynamique a été développé par Hong *et al.*⁵ afin d'obtenir une meilleure résolution pour l'étude des matériaux ferroélectriques. Contrairement au microscope à force atomique (AFM), l'EFM nécessite l'emploi d'une pointe conductrice et d'une électrode inférieure conductrice afin d'évacuer les charges. Cette pointe est en contact direct avec la surface. Le dispositif mesure la force électrostatique entre la pointe et la surface. La résolution et la sensibilité de la détection dépendent de la capacitance entre la pointe et la surface de la région sondée. Cette capacitance dépend de la distance pointe-surface. Le mode contact dynamique permet de limiter les artefacts dus à la topographie de la couche en assurant une distance pointe-surface constante.

Une vibration du cantilever, d'amplitude finie, lorsque la pointe est en contact est permise.

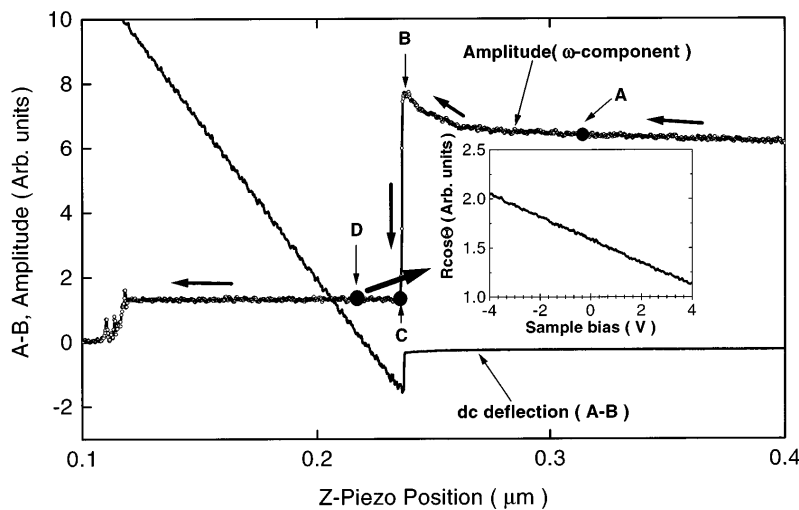


Fig.III.14. Amplitude de la vibration de la pointe en fonction de la distance pointe-surface de l'objet⁵. La region A correspondant au mode non contact, B au mode tapping, C et D au mode contact.

Le dispositif de mesure de la variation de cette oscillation due aux interactions électrostatiques est identique à celui d'un AFM classique et est basé sur le déplacement d'un

faisceau laser réfléchi sur le cantilever. Le dispositif de mesure est présenté sur la figure. III.15.

Le dispositif permet de déterminer le potentiel de surface, la densité de charge en surface et la distribution de charge en surface. Cette technique convient à l'étude des domaines ferroélectriques.

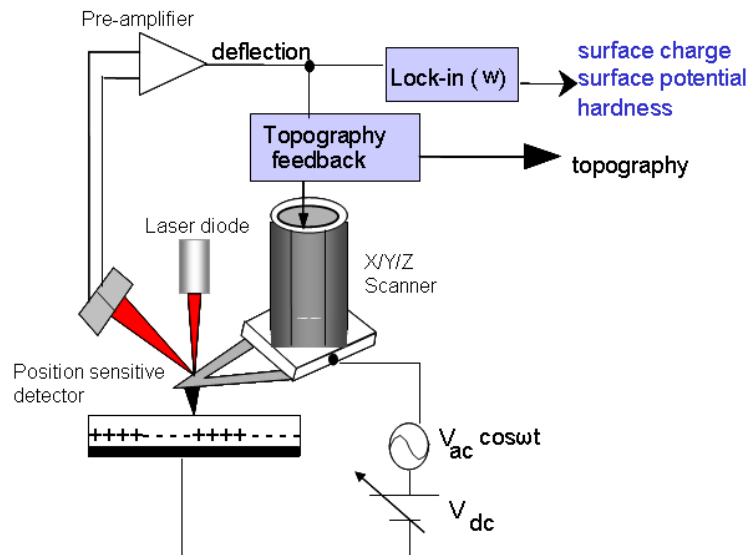


Fig.III.15. Dispositif de mesure EFM

Les caractérisations par EFM ont été réalisées à Séoul, en Corée, à la Ewha Womans University par l'équipe du professeur William Jo et par moi-même lors de mes séjours dans cette université sur un AFM commercialisé par Nanofocus Inc. modifié en mode contact dynamique⁵.

III. 6. a. ii. Microscopie à force atomique à pointe conductrice (CAFM)

Le dispositif AFM à pointe conductrice est un dispositif comparable au dispositif classique d'AFM en mode contact mais employant une pointe conductrice. Une électrode inférieure conductrice est, tout comme pour l'EFM, nécessaire.

Tout en balayant la surface d'un objet, il est possible d'appliquer une tension entre une électrode inférieure et la pointe et de réaliser des cartographies de résistance (ou cartographies de courants) tout en réalisant une étude topographique. Il est ainsi possible de corréler les variations de courants observées au relief des couches minces.

Les cartographies de courants réalisées sur les échantillons déposés sur substrats conducteurs Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) ont été réalisées en Corée.

L'étude microscopique réalisée sur les échantillons déposés sur platine monocristallin ont été réalisées par le professeur Brice Gautier de l'INSA INL à Lyon et par Victor Da Costa à l'IPCMS.

III. 6. b. Caractérisations macroscopiques

III. 6. b. i. TF analyser

La méthode macroscopique standard consiste en une mesure de courant entre l'électrode inférieure et une électrode supérieure (plots de platine) en fonction de la tension appliquée entre ces deux électrodes. L'appareil employé est un TF analyser 1000 (commercialisé par ACCT)

Lorsqu'une tension est appliquée, un champ électrique est créé au sein du matériau confiné entre les deux électrodes. Pour un matériau ferroélectrique, donc isolant, les charges s'accumulent au niveau des interfaces avec les électrodes, lorsque le champ électrique atteint la valeur du champ coercitif H_c, il y a retournement de polarisation, donc déplacement de charges.

La mesure de courant entre les électrodes se compose donc d'un courant de fuite lié aux pertes diélectriques du matériau et de pics intenses au moment du retournement de polarisation.

La courbe caractéristique I=f(V) obtenue donne accès à la dérivée du cycle d'hystérésis avec

$$I = \frac{dQ}{dt} \text{ et } P = \frac{Q}{S}$$

où Q correspond à la charge, P la polarisation et S la surface de l'échantillon.

III. 6. b. ii. Sawyer-Tower

La méthode Sawyer-Tower, utilisée dès 1930 sur sel de Rochelle, a pour avantage d'être rapide et simple⁶.

La mesure est basée sur l'étude du comportement de la capacitance de l'échantillon (C_F) par rapport à une capacitance de référence (C_S). Cette technique est cependant sensible à la charge Q du matériau et donc aux courants de fuite qui peuvent engendrer des signaux parasites.

La figure.III.16. décrit le dispositif expérimental de la mesure. Une tension V est appliquée à l'échantillon. Cette tension est égale à celle mesurée entre les électrodes 1 et 2. Les capacitances C_S et C_F du circuit sont maintenues à égales valeurs. La tension récupérée entre les électrodes 3 et 4 donne accès à Q/C_S . L'oscilloscope permet donc d'observer la tension appliquée à C_F et la charge correspondante au niveau de C_S .

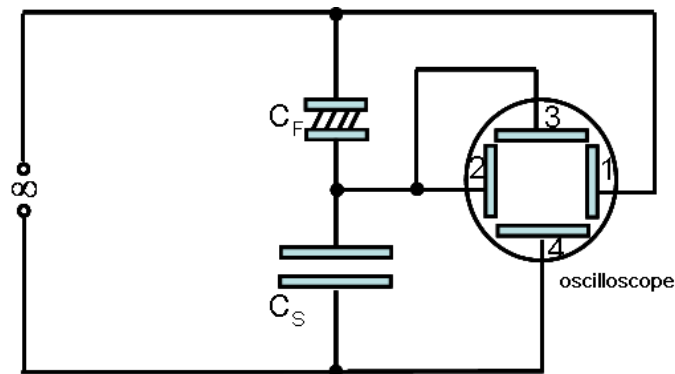


Fig.III.16. Schéma du dispositif de mesure où C_F correspond à l'échantillon ferroélectrique et C_S à l'échantillon de référence sans perte diélectrique

Les mesures ont été réalisées en Corée à une fréquence de 100 kHz avec une amplitude en tension de 10 V.

III. 6. b. iii. PUND

La méthode PUND est très utile afin de distinguer la réponse d'un matériau ferroélectrique, de celle d'un matériau diélectrique présentant des courants de fuite⁷.

La mesure PUND (PUND pour Positive Up Negative Down) consiste en une série de cinq impulsions. Une première impulsion (impulsion 0) est envoyée par le biais des électrodes afin

d'imposer une polarisation initiale au matériau. Une seconde impulsion de direction opposée (impulsion 1) renverse la polarisation du matériau dans la direction opposée à la direction initiale. Une troisième impulsion (impulsion 2) identique en direction à l'impulsion 1 est ensuite envoyée et ne doit donc pas retourner la polarisation de l'échantillon. Les impulsions 3 et 4 sont identiques aux impulsions 1 et 2 mais dans une direction opposée.

La figure III.17. montre le résultat obtenu pour un matériau ferroélectrique de référence de $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT). L'impulsion 1 renverse la polarisation et on observe un pic de courant au point de renversement. Pour l'impulsion 2, le courant mesuré provient des courants de fuite dans la mesure où la polarisation est renversée à l'étape précédente.

Dans l'exemple présenté, les courants de fuite sont négligeables car le courant mesuré est très faible.

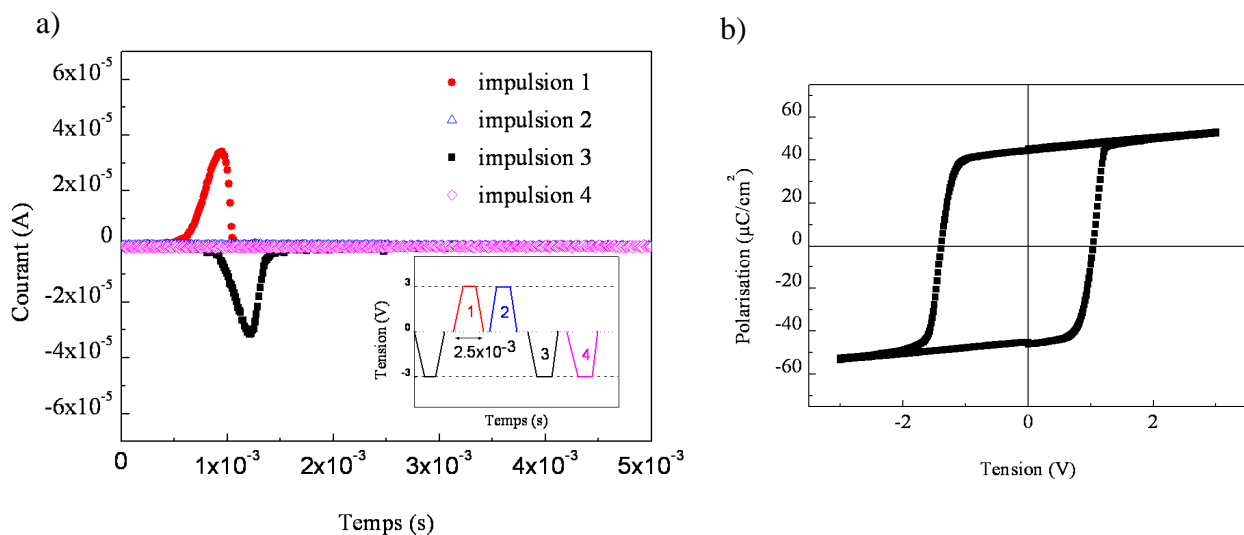


Fig.III.17. a) Résultat PUND pour un échantillon ferroélectrique de PZT, l'insert montre la série d'impulsions appliquées à l'échantillon, b) cycle d'hystérésis obtenu par intégration du signal PUND.

Cette méthode permet donc de déterminer la contribution des fuites dans la réponse du matériau aux impulsions.

III. 7. Références bibliographiques du chapitre

- ¹ D.B. Geohegan, Applied Physics Letters **60** (22), 2732 (1992).
- ² R. Kelly, Journal of Chemical Physics **92** (8), 5047 (1990).
- ³ P. Stadelmann, Electron Microscopy Software Java Version, CIME-EPFL Switzerland, Version 3.3228U2008 (1999-2008).
- ⁴ V. Pierron-Bohnes, Communication Journées ETNAA (2009).
- ⁵ J.W. Hong, K.H. Noh, and S. Park, Physical Review B **58** (8), 5078 (1998).
- ⁶ C.B. Sawyer and C.H. Tower, Physical Review **35**, 269 (1930).
- ⁷ K. M. Rabe, Ch.H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics A Modern Perspective*, Springer, Berlin / Heidelberg (2007).

**Chapitre IV : Réalisation et caractérisation des couches minces de
GaFeO₃.**

IV. 1. Sélection du substrat et de la cible

IV. 1. a. Le substrat

Afin d'obtenir des dépôts épitaxiés et donc de contrôler la qualité cristalline des films obtenus, il est indispensable de limiter le désaccord de maille entre la couche mince déposée et le substrat.

Le désaccord de maille se détermine par la différence des paramètres de maille entre la couche mince et le substrat, rapportée au paramètre du substrat et s'exprime en % ;

$$\Delta(\%) = \frac{(a_{couche} - a_{substrat})}{a_{substrat}}$$

Pour un désaccord de maille trop important, la contrainte exercée sur les plans de la couche mince devient importante, l'épitaxie ne peut se réaliser et la couche présente un caractère polycristallin.

Dans la littérature, différents substrats ont été utilisés pour la réalisation de couches minces de GaFeO₃ (GFO) par ablation laser. Sun *et al.* ont utilisé pour la croissance de couches minces de GFO par ablation laser des substrats de MgO (001)¹, Al₂O₃ (0001)¹ et SrTiO₃:Nb (STON) (111)². Dans chacun des cas, l'important désaccord de maille avec le GaFeO₃ n'a pas permis d'obtenir des couches de bonne qualité cristalline (Tableau IV. 1.).

Une bonne qualité cristalline de couches minces de GFO, avec une largeur à mi-hauteur de rocking curve (FWHM) de 0,44°, a été obtenue par Kundaliya *et al.*³ avec des substrats de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ pour Yttrium Stabilized Zirconia) orientés (100) (ZrO₂, 9.5 mol% Y₂O₃) qui présentent en effet un désaccord de maille faible avec le paramètre c du GFO. (Tableau IV. 1.)

Substrats	Orientation de la couche de GFO	Désaccord de maille (%)	Référence
MgO (001)	(110)	7,8%	1
Al ₂ O ₃ (0001)	(010)	6,3%	1
STON (111)	(010)	8,2%	2
YSZ (100)	(010)	1%	3

Tableau IV. 1. Comparaison du désaccord de maille entre le paramètre c du GFO et les substrats utilisés dans la littérature pour la croissance de couches minces de GFO .

Nous avons donc choisi les substrats d'YSZ(100) car ce substrat présente le plus faible désaccord avec le GFO (1%).

Les substrats d'YSZ utilisés sont commercialisés par Crystal GmbH. Ces substrats sont chimiquement stables et résistent aux très hautes températures ($T_{\text{fusion}}=2970$ K). La phase cubique face centrée (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) de la zircone est stabilisée par la présence de cations Yttrium. Le paramètre de maille est $a_{\text{YSZ}}=5,139\pm 0,005$ Å pour une formule brute $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$.(fiche JCPDS 30-1468).

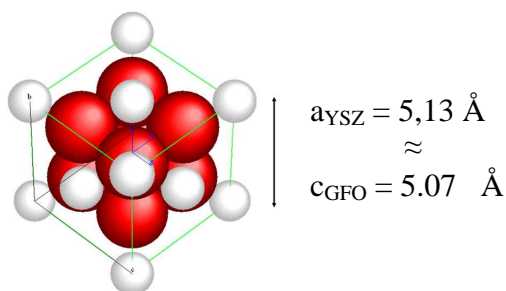
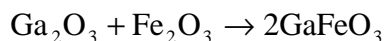


Fig. IV. 1. $ZrO_2 : Y_2O_3$ de structure cubique, les atomes de Zr, Y sont en blanc, les atomes d'O sont en rouge.

IV. 1. b. La cible

La cible utilisée pour les dépôts de couches minces de GaFeO₃ a été réalisée par mélange et broyage des oxydes Ga₂O₃ (99,99%, Fluka A.G.) et Fe₂O₃ (99%, Prolabo). Le mélange est ensuite pastillé et fritté à 1400°C pendant 48h sous air pour obtenir une cible de 2 cm de diamètre.



La cible obtenue a été caractérisée par microscopie électronique à balayage, afin tout d'abord de vérifier le rapport Fe/Ga, mais aussi de contrôler l'homogénéité de la composition. L'imagerie en mode composition met en évidence l'homogénéité de la surface de la cible (cf. figure IV. 2. a), Le contraste est uniquement dû au relief. Les images b) et c) montrent respectivement la morphologie de la cible avant et après le passage du laser. L'image c) en mode LEI montre qu'après de nombreux dépôts, la cible est creusée de plusieurs centaines de microns de profondeur

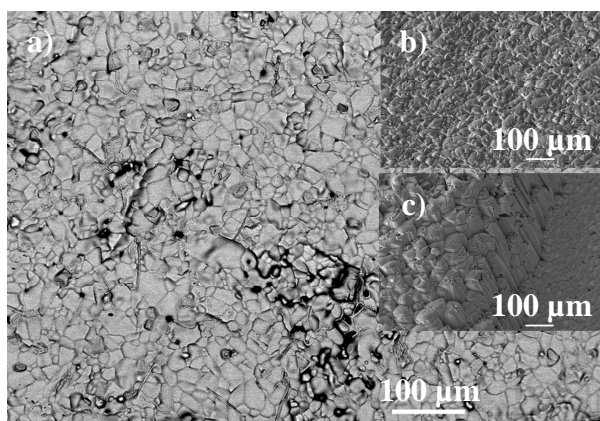


Figure IV. 2. Image MEB pour une cible de GaFeO₃ frittée 48h à 1400°C, a) en mode composition, b) en mode LEI et c) en mode LEI de la démarcation entre la zone ablatée et non ablatée de la cible.

Le rapport Fe/Ga a été vérifié par microanalyse EDX. La mesure donne un rapport Fe/Ga de 0,97 avec des pourcentages atomiques de 51% et de 49% pour le fer et le gallium, respectivement. Cette mesure a été réalisée sur différentes régions de grandes dimensions (plusieurs centaines de microns) mais aussi en réduisant la zone d'intérêt à la taille d'un grain de GFO.

L'évolution de cette composition avec l'usure de la cible a également été étudiée. Les mesures réalisées par microanalyse montrent une évolution du rapport Fe/Ga selon la zone étudiée avec l'usure de la cible comme le montre le tableau suivant.

	Proportion en Ga (%)	Proportion en Fe (%)
Avant ablation	51	49
Zone fraîchement ablatée	46	54
Zone de redépôt	56	44

Tableau IV. 2. Evolution des proportions en Ga et Fe en fonction de la zone d'étude après l'usure de la cible.

Le taux d'ablation du Ga semble plus important dans la mesure où la cible est plus riche en fer dans la zone fraîchement ablatée. Autour de cette région, la tendance s'inverse avec un taux de gallium plus important dû au redépôt sur la cible. On peut toutefois s'attendre à une composition d'équilibre pour le dépôt proche de la composition de la cible dans la mesure où la cible s'enrichit en fer au cours du dépôt, ce qui peut compenser son taux d'ablation plus faible. Cette hypothèse sera par la suite vérifiée avec l'étude par microanalyse des dépôts réalisés.

IV. 2. Caractérisation structurale et morphologique des couches minces

IV. 2. a. Détermination des conditions de dépôt

Différentes couches minces de GaFeO₃ ont été réalisées par ablation laser sur des substrats chauffés à des températures comprises entre 700°C et 900°C et sous des pressions de gaz réactif O₂ allant de 0,2 à 1 mbar. L'énergie d'impulsion laser est fixée à 24 mJ, la fréquence des tirs est de 10 Hz, les épaisseurs des films sont comprises entre 100 et 200 nm. Nous avons étudié l'influence de la température de dépôt et de la pression de dépôt sur la qualité des couches minces. L'obtention de la phase désirée sera vérifiée par diffraction des rayons X.

Les travaux de Kundaliya *et al.*³ ont mis en évidence la nécessité d'une pression en gaz réactif O₂ élevée. Les couches minces de GaFeO₃ ont été obtenues par cette équipe sous 0,5 mbar O₂ à 650°C. Les premiers dépôts réalisés dans ces conditions expérimentales n'ont pas conduit à l'obtention de couches cristallisées, c'est pourquoi mon travail a tout d'abord consisté en la recherche des conditions expérimentales optimales pour le dépôt de couches minces de GaFeO₃ adaptées à notre dispositif d'ablation laser.

IV. 2. a. i Influence de la température de dépôt

Nous avons tout d'abord fixé la pression à 1 mbar O₂. Les diffractogrammes des couches minces d'épaisseur constante de 150 nm déposées sur substrats d'YSZ (100) à des températures de dépôt de 700°C, 800°C et 900°C sont présentés sur la figure IV.3.

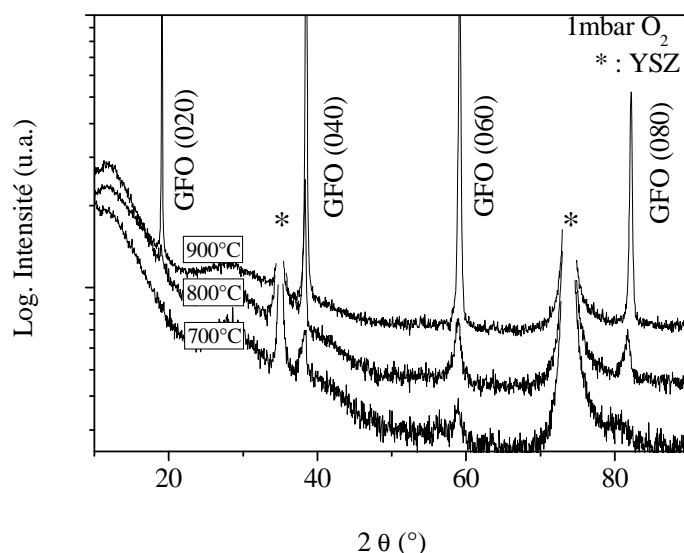


Fig.IV. 3. Diffractogrammes de couches minces de GaFeO₃ réalisées à 700°C, 800°C et 900°C sous une pression de O₂ de dépôt de 1 mbar sur YSZ (100)

Sur chaque diffractogramme, seuls les pics (020), (040), (060) et (080) de la phase orthorhombique de GaFeO₃ [JCPDS 76-1005] sont présents, ce qui témoigne d'une croissance orientée du GFO le long de la direction [0k0] sur le substrat d'YSZ (100). Il s'agit donc d'un dépôt épitaxié de GFO (010) sur YSZ (100). Aucune phase parasite n'est observée pour la gamme de température étudiée. L'axe polaire b du GFO pointe hors du plan de la couche mince alors que les deux paramètres a et c sont dans le plan de la couche. L'orientation des

films s'explique par le faible désaccord de maille de 1% entre le paramètre de maille cubique a_{YSZ} (0,5139 nm) du substrat et le paramètre de maille c du GaFeO₃ (0,507 nm).

Cette cristallisation est optimale pour une température de 900°C avec une intensité des pics (0k0) maximale. Le dispositif de chauffage du bâti ne permettant pas de dépasser cette température sous pression de gaz réactif, nous déposerons par la suite nos couches minces de GaFeO₃ sur YSZ (100) à cette température de 900°C.

IV. 2. a. ii. Influence de la pression de dépôt

L'influence de la pression en gaz O₂ est présentée sur la figure. IV.4. Plusieurs dépôts ont été réalisés à 900°C sous 1 mbar, 0,5 mbar et 0,2 mbar O₂. La caractérisation par diffraction des rayons X montre que lorsque la pression de gaz réactif diminue en dessous de 0,2 mbar, les pics correspondant à une phase cubique parasite de magnétite Fe₃O₄ [JCPDS 07-322] apparaissent.

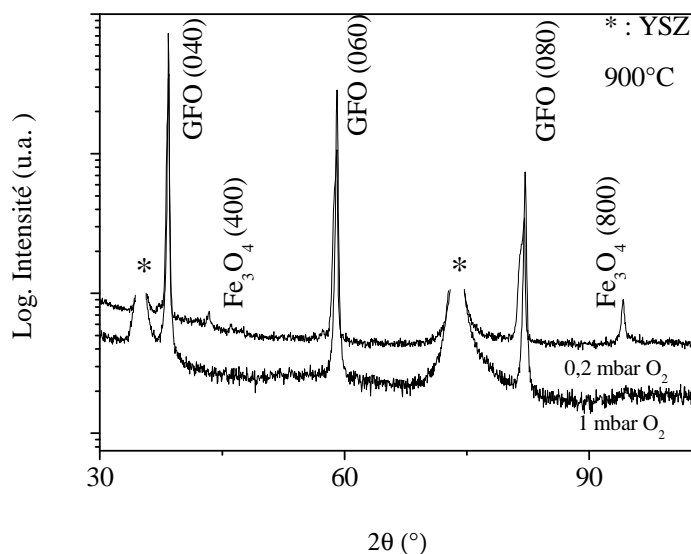


Fig.IV. 4. Diffractogramme de couches minces de GaFeO₃ réalisées à 900°C sous des pressions de O₂ de dépôt de 0,2 et 1 mbar sur YSZ (100)

La largeur à mi-hauteur (FWHM) des rocking curves autour du pic (040) du GFO est mesurée pour chaque pression de dépôt. L'augmentation de cette valeur lorsque la pression de dépôt en gaz O₂ décroît montre la dégradation de la qualité cristalline des films lorsque la pression est inférieure à 1mbar O₂.

Pression de dépôt (O ₂) en mbar	Largeur à mi-hauteur (°) autour du pic (040)
1	0,51±0.02
0,5	0,62±0.02
0,2	0,63±0.02

Tableau IV. 3. Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de rocking curves mesurées autour du pic (040) du GFO pour des dépôts réalisés sous des pressions de gaz réactif O₂ de 1, 0,5 et 0,2 mbar.

Une étude similaire a été effectuée avec un gaz réactif de O₂:N₂ (O₂ 20% N₂ 80%), sous les mêmes pressions, et a mis en évidence des conditions optimales de dépôt strictement identiques. L'absence d'incorporation d'azote dans les films réalisés dans cette atmosphère réactive a été vérifiée par spectroscopie Auger.

Dans la mesure où la réalisation de couches minces de GaFeO₃ nécessite d'une part une température de dépôt élevée pour obtenir une qualité cristalline optimale et d'autre part une pression importante en gaz réactif afin d'éviter la formation d'une phase parasite de Fe₃O₄, les dépôts de films seront donc réalisés à 900°C sous 1 mbar de gaz O₂ : N₂. Cette atmosphère réactive est choisie afin de préserver le dispositif de chauffage.

IV. 2. b. Caractérisation structurale.

IV. 2. b. i. Diffraction des rayons X

La figure IV.5. présente le diffractogramme d'une couche réalisée dans les conditions optimales de dépôt, c'est-à-dire 900°C sous 1 mbar O₂ : N₂. Les largeurs à mi-hauteur des rocking curves sont de 0,5° pour la réflexion (040), ce qui met en évidence une bonne qualité de cristallisation.

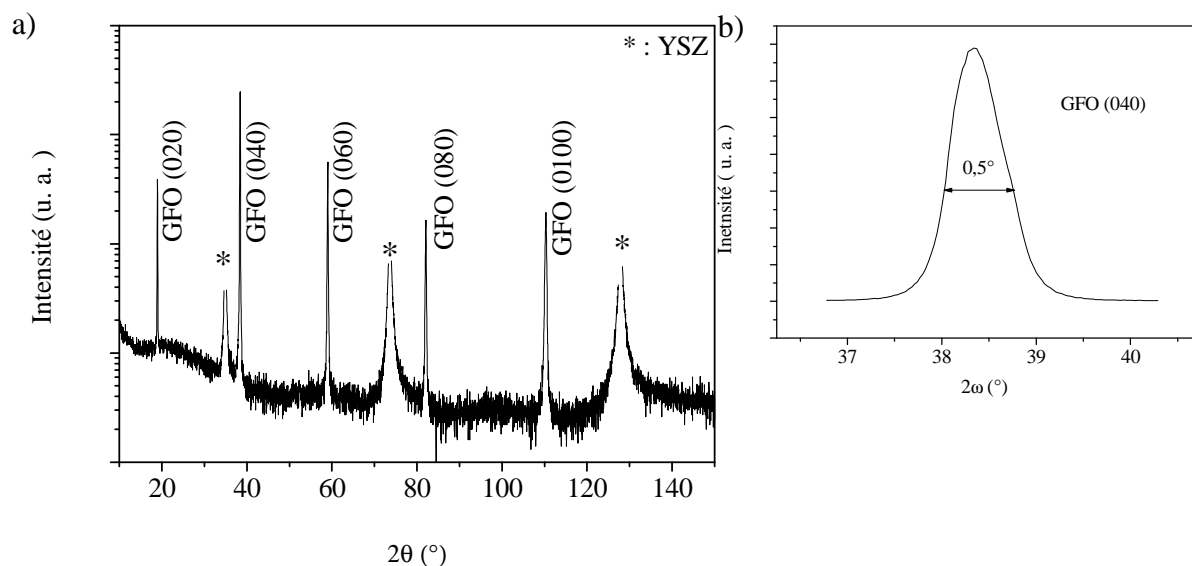


Fig.IV. 5. a) Diffractogramme d'une couche mince de GaFeO₃ réalisée à 900°C sous une pression de dépôt de 1 mbar O₂ :N₂ sur YSZ (100), b) rocking curve autour du pic (040) du GFO

La configuration θ - 2θ utilisée pour observer les couches ne permet que d'étudier les plans parallèles à la surface de la couche et ne donne donc accès qu'au paramètre de maille hors du plan, b , dont la valeur calculée à partir des positions des pics (0k0), est de 9,38(5) Å. La direction de l'axe b a été vérifiée par une rocking curve sur une large gamme d'angles ω . En effet, il existe un angle de déviation de la direction de l'axe b (35° environ) par rapport à la normale, pour lequel une distance inter-réticulaire d_{-350} est telle que :

$$d_{-350} (= 1,579 \text{ \AA}^{-1}) \approx d_{060} (= 1,567 \text{ \AA}^{-1})$$

L'absence de pic autre que celui présent pour $\psi=0$ démontre que l'axe b est perpendiculaire à la surface du substrat. Les axes a et c du GFO sont donc dans le plan de la maille.

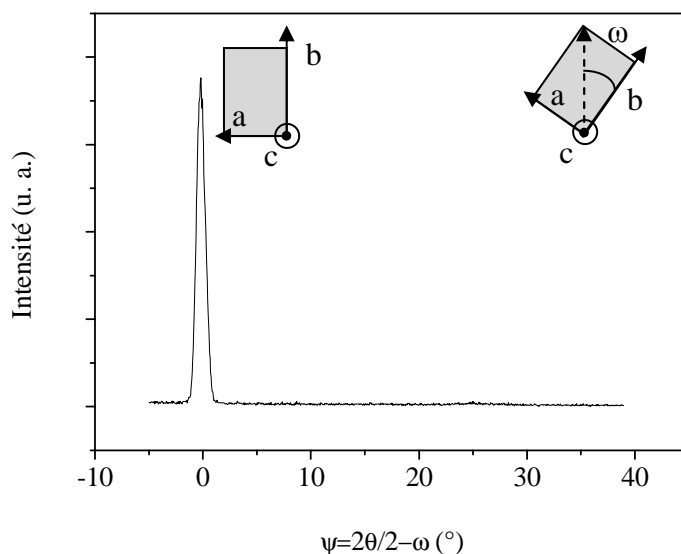


Fig. IV. 6. Rocking curve d'une couche mince de GaFeO_3 réalisée à 900°C sous une pression de dépôt 1 mbar $\text{O}_2 : \text{N}_2$ sur YSZ (100) autour du pic (080) du GFO

Une correspondance évidente entre une maille de GFO et le substrat YSZ existe grâce à la proximité des distances $a_{\text{YSZ}} (=5,139\text{\AA})$ et $c_{\text{GFO}} (=5,07\text{\AA})$. Le substrat possédant une symétrie cubique, il existe donc deux directions de correspondance dans le plan avec la maille de GFO pour laquelle a et c sont dans le plan. On s'attend alors à observer au moins deux variants dans le plan, distants de 90° l'un de l'autre (Fig.IV.7.).

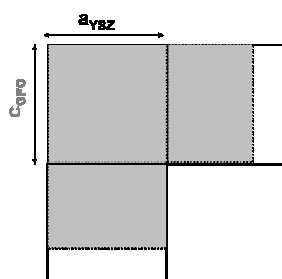


Fig. IV. 7. Schématisation des orientations attendues pour les variants de GFO dans le plan de la couche déposée sur YSZ (100)

Dans le but d'explorer l'orientation de la couche dans le plan, une étude par φ -scan a été réalisée sur des réflexions asymétriques du GFO et du substrat. Considérons le réseau réciproque du GFO avec les directions a^* et c^* dans le plan de la couche, le paramètre b étant

perpendiculaire au plan. La figure.IV.8. représente la superposition des réseaux réciproques du substrat et du GaFeO₃.

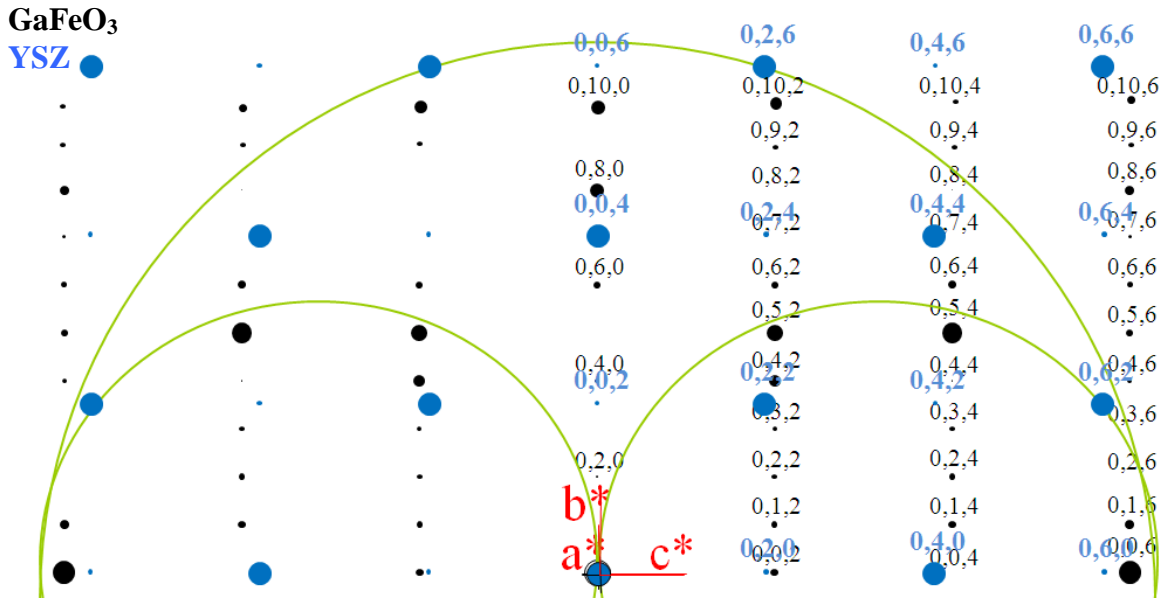


Fig. IV. 8. Superposition des réseaux réciproques du GaFeO₃ (en noir) et du substrat YSZ (en bleu). Les points situés à l'intérieur du grand cercle sont accessibles à la longueur d'onde utilisée (λ_{Cu}), les points situés à l'intérieur des petits cercles sont exclus par la géométrie du dispositif.

La réflexion {062} du GFO est accessible expérimentalement et n'apparaît que lorsque c est dans le plan de diffraction (Fig. IV. 8.). De plus cette réflexion est bien distincte des réflexions du substrat. La réflexion {062} est caractérisée par l'angle ψ qui détermine l'écart de la position de la réflexion par rapport à la normale de la couche et l'angle 2θ qui détermine sa distance de l'origine du réseau réciproque. Cette réflexion hors spéculaire est accessible expérimentalement par un ω - 2θ scan avec :

$$\omega = \frac{2\theta}{2} \pm \psi$$

Dans le cas d'un cristal parfait, cette tache de diffraction disparaît lorsqu'une rotation de l'échantillon est effectuée autour de l'axe b (normale à l'échantillon) dès lors que c n'est plus dans le plan de diffraction. On effectue un scan ω - 2θ pour chaque angle de rotation ϕ , ce qui permet un suivi de l'intensité du pic correspondant à la réflexion {062} en fonction de l'angle de la rotation dans le plan. On détermine ainsi les angles pour lesquels c est dans le plan de diffraction et l'on peut donc remonter à l'orientation des mailles de GFO dans le plan de la

couche mince. La même étude est réalisée sur la réflexion {570} du GFO qui renseigne sur l'orientation du paramètre a et sur la réflexion {024} du substrat afin d'étudier les relations d'épitaxie dans le plan. Comme le montre la figure IV.9., la périodicité des maxima d'intensité correspondant à la réflexion {062} n'est pas de 90° comme attendu, mais de 30°.

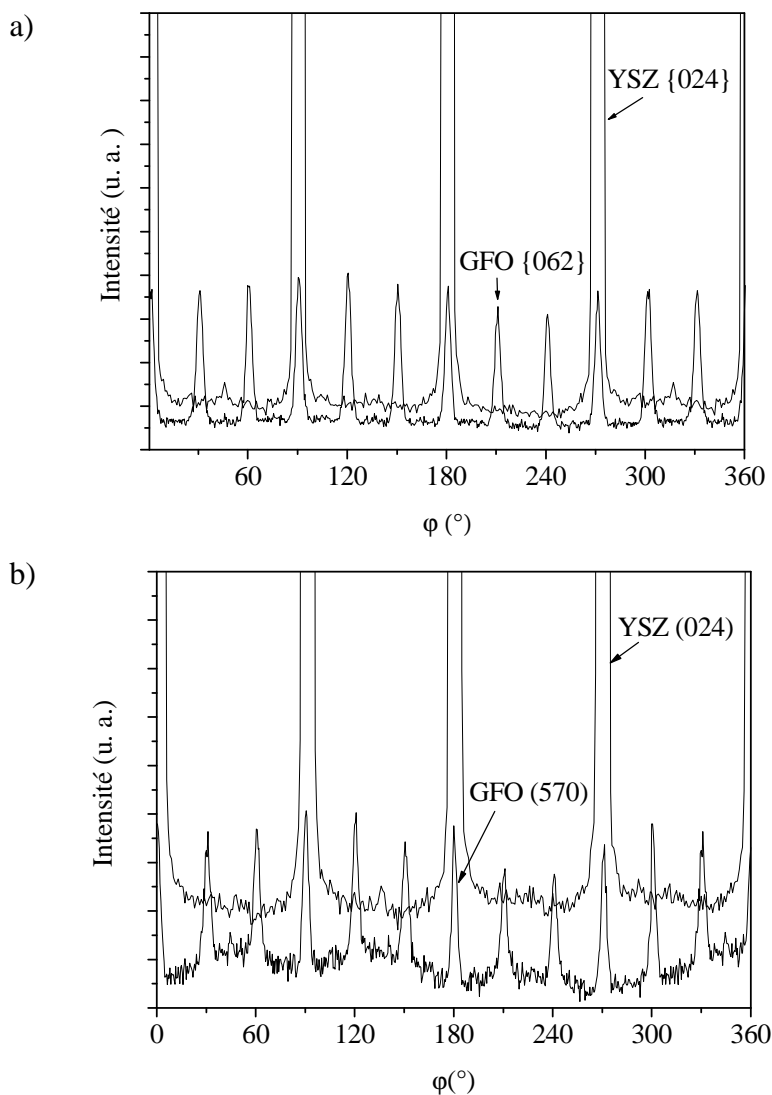


Fig. IV. 9. ϕ -scans réalisés sur les réflexions a) {062} et b) {570} du GFO et {024} d'YSZ.

Les différentes orientations déduites du ϕ -scan mettent en évidence qu'en plus des deux variants attendus, quatre variants sont présents. Ces six variants sont distants de 30° les uns des autres. Les orientations observées s'expliquent par le fait que la diagonale d'une maille de GFO correspond également à une distance de cohérence avec le substrat, avec la relation :

$$\sqrt{c_{GFO}^2 + a_{GFO}^2} (= 10,135 \text{ \AA}) \approx 2 \cdot a_{YSZ} (= 10,278 \text{ \AA})$$

Les six orientations observées de la maille du GFO sur YSZ(100) sont schématisées sur la figure IV.10.

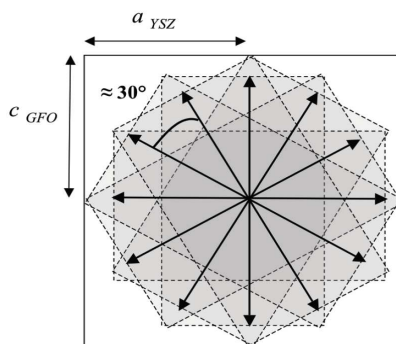


Fig.IV. 10. Schématisation des orientations observées pour les variants de GFO dans le plan de la couche

Les paramètres de maille ont été mesurés par cartographie du réseau réciproque pour des couches minces de 200 nm d'épaisseur. Les réflexions {062} et {570} du GFO ont été choisies pour compléter les informations obtenues par les scans en configuration θ - 2θ . Ces trois mesures nous permettent d'accéder aux trois paramètres de maille a, b et c du GFO.

Une cartographie correspond à une série de scans ω - 2θ réalisés en balayant une région encadrant les valeurs théoriques de ω et 2θ pour différents angles φ .

Les cartographies des réflexions {062} et {570} du GFO sont représentées sur la figure IV.11. ont été obtenues en collaboration avec K.Dumesnil, C. Dufour et S. Robert, LPM, Nancy.

La réalisation de ces cartographies donne accès aux composantes hors du plan de la diffraction Q_{\perp} et dans le plan de la diffraction $Q_{//}$ avec :

$$Q_{//} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cdot \sin \Psi \quad Q_{\perp} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cdot \cos \Psi$$

Dans le cas de la réflexion {062}, Q_{\perp} est proportionnel à $1/b_{GFO}$ et $Q_{//}$ est proportionnel à $1/c_{GFO}$, la cartographie de la réflexion {570} donne accès à $1/a_{GFO}$ par l'intermédiaire de $Q_{//}$ et à $1/b_{GFO}$ par l'intermédiaire de Q_{\perp} .

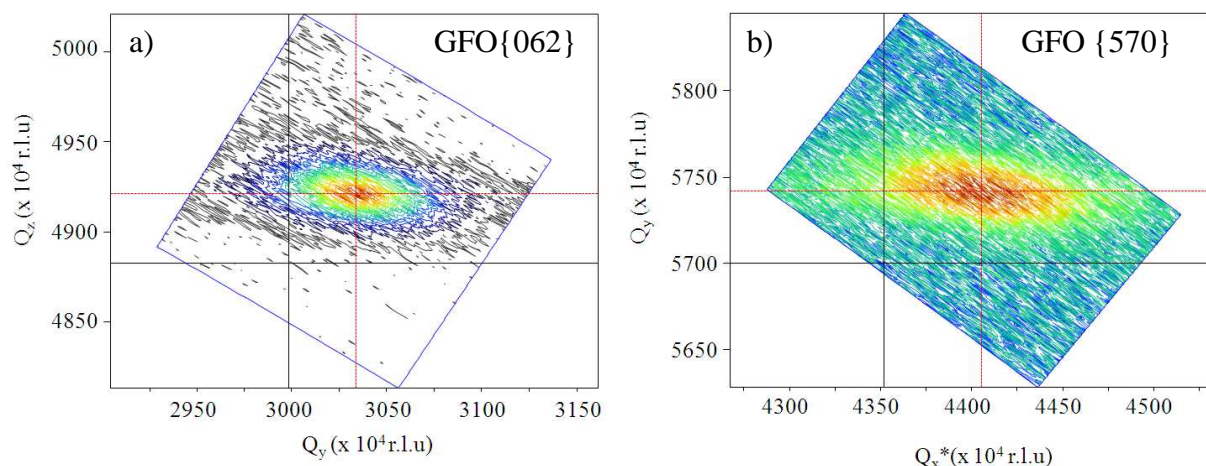


Fig. IV. 11. a), b), Cartographies des réflexions {062} et {570} du GFO pour une couche mince de GFO déposée dans les conditions optimales.

On déduit de l'ensemble de ces mesures les paramètres de maille $a_{\text{GFO}}=8,741 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b_{\text{GFO}}=9,3898 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ et $c_{\text{GFO}}=5,0761 \pm 0,0003 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en total accord avec les paramètres de maille du GaFeO₃ massif^{4,5}, ce qui est en faveur d'une relaxation des couches minces. Elle est possible car les couches minces ont une épaisseur de 200 nm. Les cartographies ont été réalisées pour chaque orientation de maille mise en évidence par le ϕ -scan, c'est à dire tous les 30° dans le plan. Aucune variation des paramètres de maille n'a été observée. La contrainte s'exerçant sur la maille, pourtant différente selon le type de variant de GFO sur YSZ (correspondance le long de c_{GFO} ou le long d'une diagonale de la maille de GFO), n'entre pas en compte ici, ce qui confirme que les couches minces sont relaxées.

IV. 2. b. ii. Microscopie électronique en transmission (MET)

Etude structurale et relation d'épitaxie

Une étude complémentaire sur les couches minces de GFO déposées dans les conditions optimales de dépôt sur substrats YSZ (100) a été réalisée par microscopie électronique en transmission en vue transverse et en vue plane.

Les images de microscopie électronique en haute résolution réalisées en vue transverse montrent une croissance colonnaire (fig.IV.12.) du film et confirment l'orientation de la direction de croissance des couches minces le long de la direction [0k0], déjà mise en évidence par la diffraction des rayons X. La diffraction électronique a permis de visualiser la

présence de plusieurs variants du GaFeO₃ et de confirmer la relation d'épitaxie GFO[0k0]//YSZ[001].

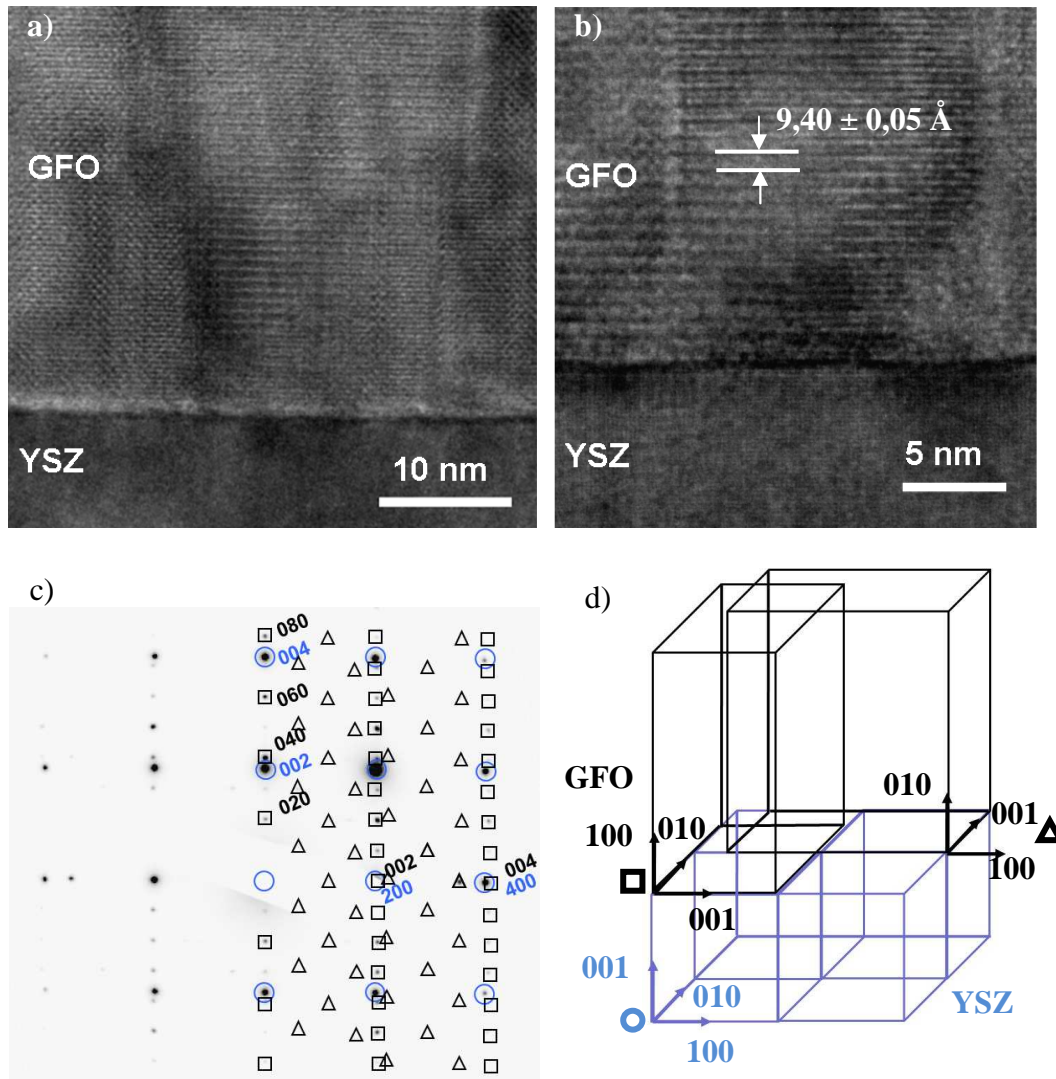


Fig.IV.12. a) observation par microscopie électronique en transmission d'une vue transverse d'un échantillon de GFO déposé sur substrat de YSZ (100), b) image haute résolution de l'interface GFO/YSZ(100), c) cliché de diffraction électronique et d) schématisation des orientations du GFO sur le substrat mises en évidence par la diffraction électronique.

L'imagerie en haute résolution montre la bonne qualité de l'interface GFO/YSZ, les plans (0k0) du GFO sont visibles sur la figure IV.12.b. La mesure de la distance séparant ces plans permet de déterminer le paramètre b de la maille de GFO. On obtient une valeur de $9,40 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Cette mesure est en accord avec la valeur obtenue par l'étude des cartographies du réseau réciproque. Sur le cliché de diffraction présenté sur la figure IV. 12.c), deux

orientations du GFO sont mises en évidence. Ces deux orientations sont schématisées sur la figure IV.12.d) et correspondent à deux variants du GFO distants de 90°.

Les contrastes observés

En imagerie haute résolution, différents contrastes sont observés d'une colonne à l'autre sur la figure IV. 13. et notés 1, 2 et 3. L'étude par simulation d'images (à l'aide du logiciel de simulation JEMS) a permis de montrer que chaque motif correspond à une orientation du GaFeO₃ correspondant à un des six variants. Pour cette étude par simulation d'images, différentes orientations du GFO ont été considérées. L'étude par diffraction des rayons X ayant dévoilé l'existence de six variants du GFO chacun distants de 30° dans le plan, des images ont été générées en considérant des axes de zones où la direction de croissance [0k0] est conservée perpendiculaire à l'interface (direction de croissance le long de l'axe b_{GFO}) mais où des rotations de 30° de la maille de GFO ont été réalisées dans le plan de l'interface.

Une correspondance entre les motifs observés et simulés a été obtenue en considérant pour la simulation l'axe de zone du GFO [001], pour lequel la direction de a_{GFO} est dans le plan de l'interface, et les axes de zone [-103] et [101], correspondant respectivement à une déviation de 30° et de 60° de la direction de cet axe a_{GFO} par rapport à la direction de l'interface, comme schématisé sur la figure IV.13.

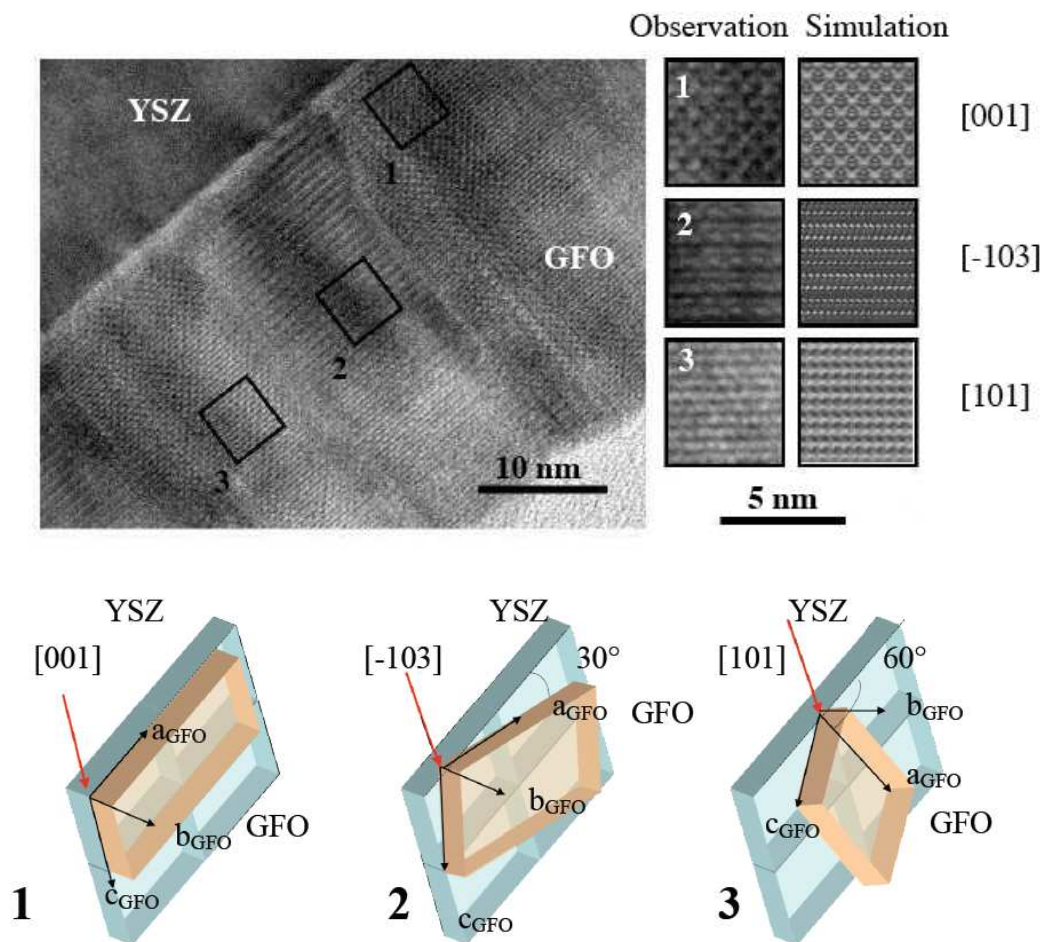


Figure.IV. 13. Observation des domaines de différentes orientations et simulation (pour une épaisseur de 20,4 nm, un défocus 57 nm, microscope TopCon) 1) pour un axe de zone [001], 2) pour l'axe de zone de [-103] et 3) pour l'axe de zone de [101]

L'étude par simulation d'images a donc permis de montrer que chaque colonne correspond à une orientation précise du GFO et que les différents contrastes observés peuvent s'expliquer par une rotation de 30° dans le plan de l'interface GFO/YSZ(100).

On peut donc supposer que l'existence des six variants distants de 30° dans le plan et la croissance colonnaire du GFO sont intimement liées. Les six relations d'épitaxie existantes pour GFO sur le substrat conduisent à la formation de domaines qui croissent le long de la direction b du GFO, formant ainsi des colonnes. Dans le cas présent, la simulation d'images a permis de mettre en évidence cinq des six variants du GFO. En effet, la région 1 correspond à une maille orientée avec a dans le plan de l'interface (0°) et les régions 2 et 3 peuvent correspondre à une rotation de la maille de GFO dans le plan de ±30° et ±60° (la symétrie du réseau réciproque ne permet pas de distinguer le sens la rotation), soit donc quatre orientations

possibles. Cependant, aucune maille orientée à 90° n'a été observée. Le caractère très local de l'observation au microscope électronique en transmission peut expliquer cette absence.

Les images réalisées en vue plane permettent une visualisation du film dans le plan de la couche et donnent accès à une estimation du diamètre moyen des colonnes, qui est de 20 nm environ.

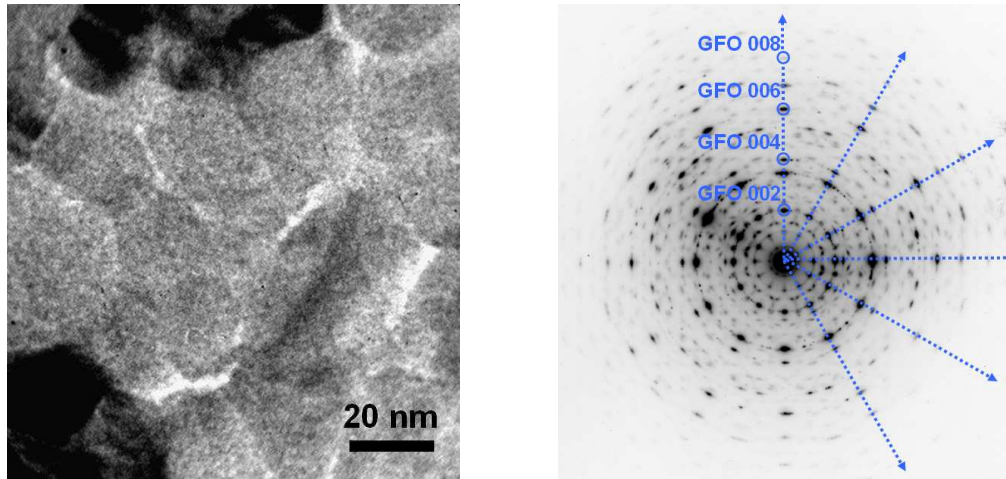


Fig. IV. 14. Observation en vue plane d'une couche de GFO sur YSZ (100) présentant une vue de dessus des colonnes.

La diffraction électronique montre une périodicité de 30° sur le cliché, pouvant être attribuée aux six variants dans le plan du GFO.

IV. 2. c Composition et morphologie de surface

IV. 2. c i. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin d'observer la morphologie de la surface et la composition des films de GFO/YSZ(100).

Cette observation met en évidence une morphologie globalement plane de la surface des films. Seuls quelques agrégats, ou « gouttelettes », dus au phénomène de splashing (Chp.III.1.c.ii.) sont observables sur la figure IV. 15.

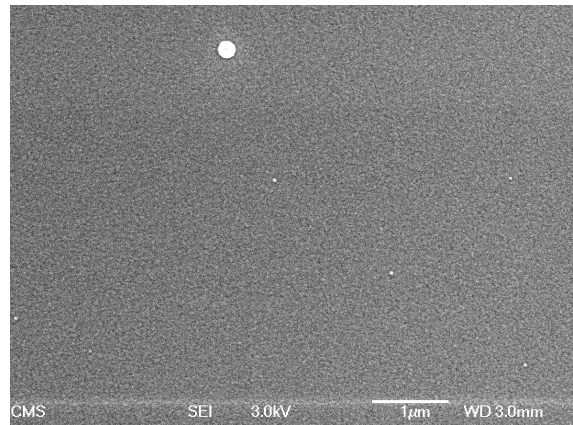


Fig.IV. 15. Image MEB de la surface d'une couche élaborée dans les conditions optimales.

Une analyse quantitative du rapport Fe/Ga a été effectuée par EDX. Les résultats en pourcentages atomiques indiquent des pourcentages atomiques de 49% (+/- 0,8) et 51% (+/- 0,8) pour le fer et le gallium respectivement et sont donc en parfait accord avec la stœchiométrie GaFeO₃ désirée avec un rapport Fe/Ga de 0,97.

IV. 2. c ii. Microscopie à force atomique (AFM)

L'imagerie par microscopie à force atomique met elle aussi en évidence une faible rugosité moyenne des couches minces de GFO/YSZ(100). La rugosité moyenne (RMS) d'une couche mince de 40 nm d'épaisseur est en effet de $0,66 \pm 0,01$ nm.

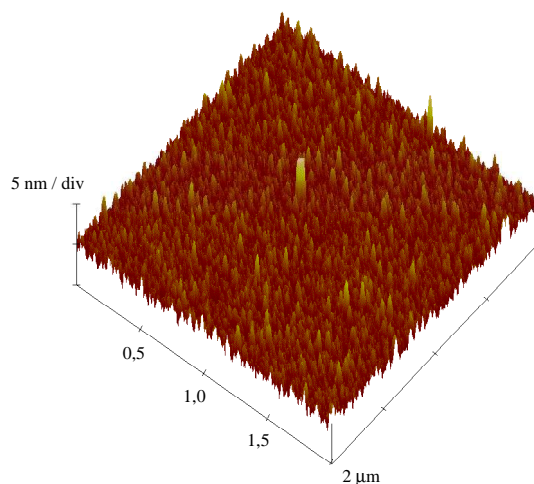


Fig IV. 16. Image de l'état de surface d'une couche mince de GFO/YSZ(100) obtenue par microscopie à force atomique (AFM)

IV. 3. Caractérisation magnétique

IV. 3. a. Variation de l'aimantation avec la température

La figure IV. 17. montre l'évolution de l'aimantation d'une couche mince de GFO/YSZ(100) déposée dans les conditions expérimentales optimisées en fonction de la température. L'aimantation est mesurée par magnétomètre SQUID sous un champ de 200 Oe, de 300 K à 5 K, selon plusieurs directions de la couche : deux directions dans le plan perpendiculaires entre elles (notées //₁ et //₂) et une direction perpendiculaire au plan de la couche (notée ⊥).

Cette mesure met tout d'abord en évidence une température de Néel de 215 K. Cette valeur est en total accord avec les valeurs de températures de Néel obtenues pour le matériau massif de GaFeO₃^{6,7,8,9} (210-230 K).

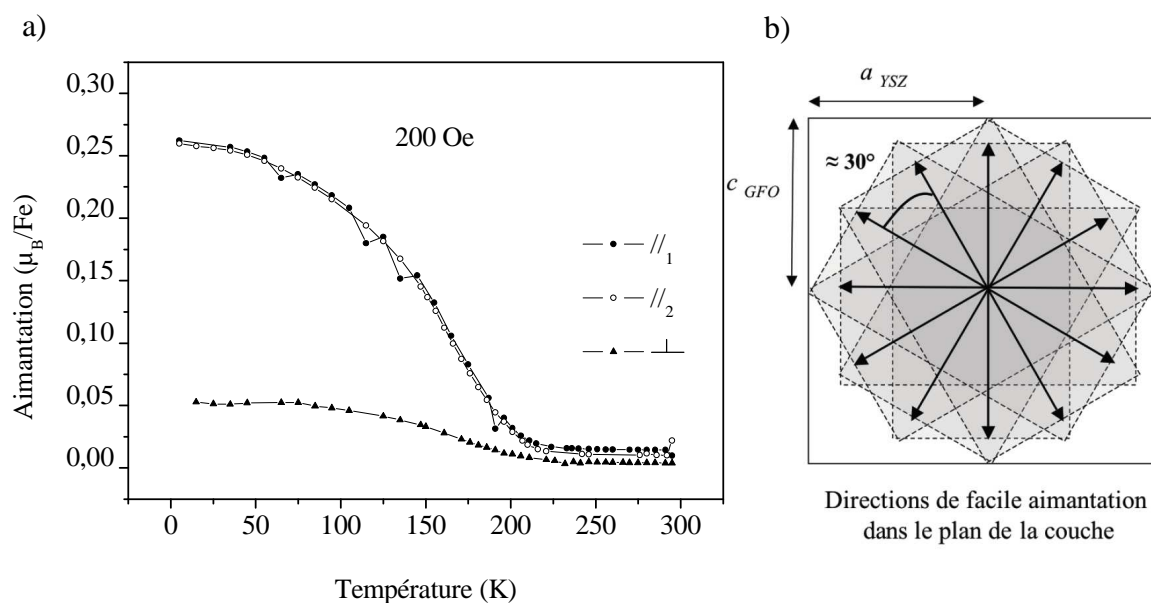


Figure IV. 17. a) Aimantation en fonction de la température dans deux directions du plan perpendiculaires entre elles et dans une direction perpendiculaire au plan de la couche pour un dépôt de GaFeO₃ de 200 nm d'épaisseur sur YSZ(100), b) schématisation des directions de facile aimantation de GFO/YSZ(100) dans le plan de la couche.

L'étude réalisée sur des couches minces de GaFeO₃ par D. C. Kundaliya *et al.*³ a mis en évidence la même température d'ordre magnétique.

Les travaux réalisés précédemment sur le matériau massif ont mis en évidence une forte anisotropie magnétique du GaFeO₃, avec une direction de facile aimantation le long de l'axe

c. Les axes a et b du GFO correspondent à des directions de difficile aimantation^{4,6,7,8,9}. Les valeurs de l'aimantation mesurée à 5 K sous 200 Oe dans les différentes directions font apparaître une forte anisotropie avec une aimantation très faible ($0,05 \mu_B/\text{Fe}$) dans la direction de l'axe perpendiculaire au plan de la couche (\perp), alors que l'aimantation atteint $0,25 \mu_B/\text{Fe}$ dans le plan. Ce comportement est cohérent avec l'étude structurale réalisée précédemment. L'axe c du GFO qui correspond à la direction de facile aimantation est orienté dans le plan de la couche mince, alors que l'axe b qui est un axe de difficile aimantation est perpendiculaire au plan de la couche.

Les deux mesures d'aimantation en fonction de la température réalisées dans deux directions perpendiculaires dans le plan de la couche ($//_1$ et $//_2$) montrent un comportement identique. Ce dernier résultat peut s'expliquer par l'existence de six variants du GFO dans le plan de la couche, distants de 30° . Il en résulte donc une direction de l'axe c du GFO, donc une direction de facile aimantation, tous les 30° (fig.IV.17.). L'existence des six variants du GFO est responsable du comportement magnétique isotrope dans le plan de la couche mince de GFO sur YSZ (100).

IV. 3. b. Cycle d'hystérésis

La courbe d'aimantation en fonction du champ mesurée à 5K dans deux directions perpendiculaires dans le plan ($//_1$ et $//_2$) et dans la direction perpendiculaire au plan de la couche (\perp) à 5K est montrée sur la figure IV.18.

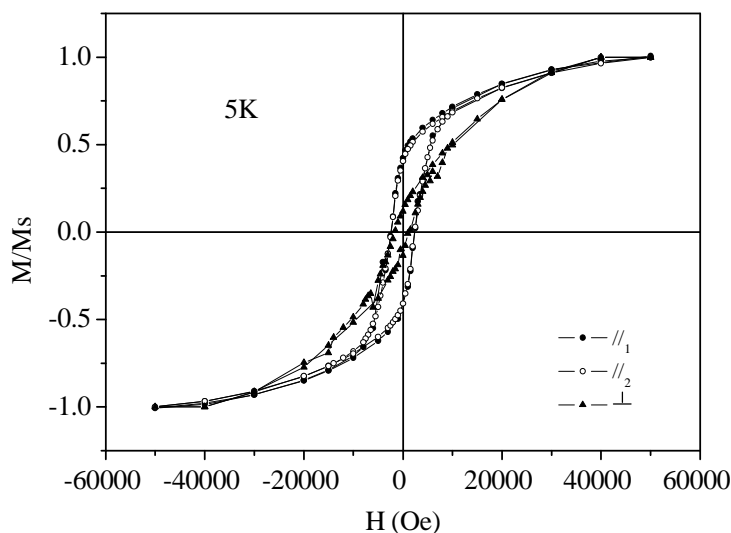


Fig.IV. 18. Aimantation en fonction du champ mesurée à 5K selon deux directions du plan perpendiculaires entre elles et dans une direction perpendiculaire au plan de la couche pour un dépôt de GaFeO₃ de 200 nm d'épaisseur sur YSZ(100).

L'aimantation à saturation à 5K de $0,81 \pm 0,02 \mu_B/\text{Fe}$ est tout à fait comparable aux valeurs obtenues pour le matériau massif, comprises entre $0,78\mu_B/\text{Fe}$ ⁵ et $0,87\mu_B/\text{Fe}$ ¹⁰ selon la méthode de synthèse utilisée. La seule autre référence faisant état de l'aimantation de dépôts de GaFeO₃ en couches minces donne une valeur d'aimantation à saturation de $0,79 \mu_B/\text{Fe}$ ³.

La valeur d'aimantation à saturation à 5K mesurée est proche de celle de $0,76 \mu_B/\text{Fe}$ calculée si l'on considère la répartition cationique dans les sites tétraédriques Ga₁ et octaédriques Ga₂, Fe₁ et Fe₂ déterminée par Arima *et al.*⁴.

On peut donc supposer une occupation des sites comparable dans le cas de nos dépôts. Les sites tétraédriques Ga₁ sont exempts de fer, les sites octaédriques Fe₁ et Fe₂ sont majoritairement occupés par les cations Fe³⁺, enfin les Fe³⁺ occupent en partie (24%) les sites octaédriques Ga₂.

La forme du cycle mesuré dans la direction perpendiculaire au plan (\perp) met en évidence une direction de difficile aimantation. Comme précédemment, le comportement de la couche est

identique selon les deux directions dans le plan ($//_1$ et $//_2$), avec un retournement plus facile de l'aimantation et une inclinaison plus faible du cycle. Le champ coercitif est mesuré à 2500 Oe.

IV. 4. Conclusion du chapitre

Les conditions optimales de dépôt des couches minces de GaFeO₃ par ablation laser sur substrat d'YSZ(100) ont été déterminées : la température de dépôt est de 900°C sous une pression de gaz réactif O₂:N₂ de 1 mbar.

Dans ces conditions expérimentales, les couches minces orientées (0k0) sur YSZ(100) présentent une bonne qualité cristalline. L'étude structurale a permis de mettre en évidence l'existence de six variants distants de 30° les uns des autres dans le plan de la couche. Les paramètres de maille des couches minces de GaFeO₃ sont en accord avec les mesures réalisées sur le matériau massif et aucune phase parasite n'est observée.

Les couches minces de GaFeO₃ sont ferrimagnétiques en dessous d'une température de Néel de 215 K. L'aimantation à saturation à 5 K des couches magnétiques est comparable à celle du matériau massif. L'existence des six variants dans le plan des couches ne permet pas de déceler d'anisotropie magnétique des couches minces dans le plan.

L'obtention de couches de GaFeO₃ de bonne qualité cristalline et présentant des propriétés magnétiques similaires à celles du matériau massif permet maintenant d'envisager de modifier le rapport Fe/Ga afin d'amener la température de transition vers l'ordre ferrimagnétique à la température ambiante.

IV. 5. Références bibliographiques du chapitre

- ¹ Z. H. Sun, S. Dai, Y. L. Zhou *et al.*, Thin Solid Films **516** (21), 7433 (2008).
- ² Z. H. Sun, Y. L. Zhou, S. Y. Dai *et al.*, Applied Physics a-Materials Science & Processing **91** (1), 97 (2008).
- ³ D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. Dhar *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **299** (2), 307 (2006).
- ⁴ T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko *et al.*, Physical Review B **70** (6), 064426 (2004).
- ⁵ B. F. Levine, C. H. Nowlin, and R. V. Jones, Physical Review **174** (2), 571 (1968).
- ⁶ J. H. Jung, Journal of the Korean Physical Society **46** (2), 508 (2005).
- ⁷ J. H. Jung, M. Matsubara, T. Arima *et al.*, Physical Review Letters **93** (3), 037403 (2004).
- ⁸ Y. Kaneko, T. Arima, J. P. He *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272-76**, 555 (2004).
- ⁹ Z. H. Sun, B. L. Cheng, S. Dai *et al.*, Journal of Physics D-Applied Physics **39** (12), 2481 (2006).

Chapitre V : Modification du rapport Fe/Ga dans les couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

La possibilité de modifier le rapport Fe/Ga dans le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ tout en conservant la structure orthorhombique du composé permet de moduler la température de Néel de ce composé. Pour le composé sous forme massif il a été montré que la température de transition magnétique pouvait dépasser la température ambiante pour une valeur de x autour de 1,4. Cette observation ouvre la perspective d'observer un comportement magnétoélectrique à température ambiante. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la modification du rapport Fe/Ga dans les couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et à l'influence de ce dernier sur la structure et sur les propriétés magnétiques des films déposés.

V. 1. Les cibles utilisées

La réalisation de dépôts de compositions différentes en fer et gallium a nécessité l'élaboration de nouvelles cibles. Les études en compositions x du composé orthorhombique $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sous forme de poudres^{1,2} ou de monocristaux³ ayant montré que pour des valeurs de x comprises entre 0,7 et 1,4 la structure orthorhombique était conservée (*cf.* Chp II.), nous avons réalisé trois nouvelles cibles du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec des valeurs de x de 0,8, 1,2 et 1,4 par frittage de mélanges adéquats des poudres de Ga_2O_3 (99,99%, Fluka A.G.) et Fe_2O_3 (99%, Prolabo) pendant 24 heures à 1400°C sous air.

La topographie de la surface des cibles a été observée par microscopie électronique à balayage et leurs compositions et homogénéité ont été vérifiées par microanalyse X.

La figure V. 1. représente les images obtenues ainsi que les compositions déterminées par microanalyse X de chaque cible pour des valeurs nominales de x de 0,8, 1,2 et 1,4.

a)

Valeur de x	0,8	1,2	1,4
Rapport Fe/Ga nominal	0,66	1,5	2,33
Rapport Fe/Ga déterminé par microanalyse X	$0,67 \pm 0,05$	$1,53 \pm 0,05$	$2,36 \pm 0,05$

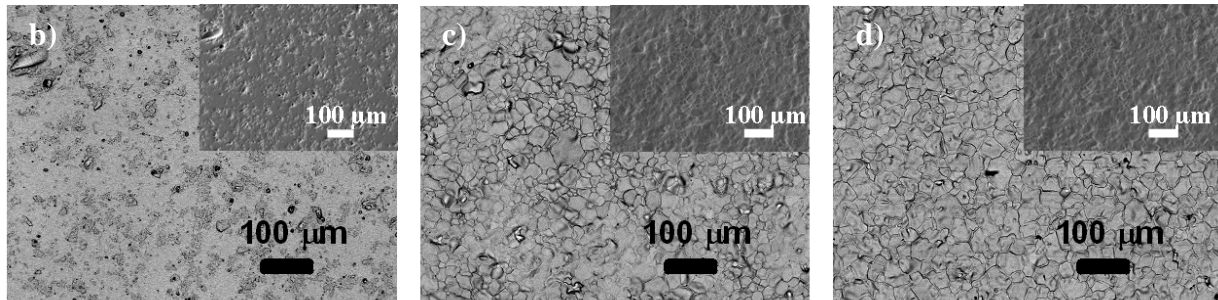


Fig. V. 1. a) comparaison des rapports Fe/Ga nominaux et déterminés par microanalyse X et b) images obtenues par microscopie électronique à balayage en mode composition pour $x=0,8$, c) $x=1,2$ et c) $x=1,4$ en insert les images obtenues en mode LEI correspondantes.

Les compositions observées sont proches des compositions nominales. On ne décèle aucune inhomogénéité de composition sur les images en mode composition. Le contraste sur les images présentées est dû au relief des surfaces (mis en évidence en mode LEI) et non à des grains de composition plus ou moins riche en fer.

V. 2. Composition et caractérisation structurale des couches minces

A partir des cibles de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,8 < x < 1,4$) présentées au paragraphe précédent, des couches minces de 200 nm d'épaisseur de différentes compositions ont été déposées sur substrats YSZ(100) dans les conditions expérimentales optimales déterminées précédemment pour le dépôt de GFO ($x=1$) sur YSZ (100) (cf. chp IV.)

V. 2. a. Composition des couches minces

La composition des couches a été vérifiée par microanalyse X en microscopie électronique à balayage et par la technique d'analyse Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). Les compositions mesurées sont reportées dans le tableau V. 1.

La simulation des spectres RBS confirme les valeurs de compositions déterminées par microanalyse.

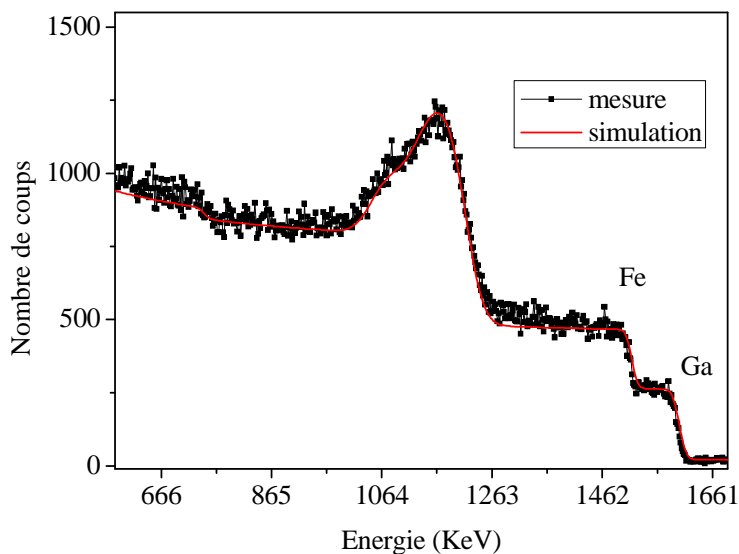


Fig.V.2. Spectre RBS et simulation (rapport Fe/Ga de 1,1) de la mesure pour une couche mince de rapport nominal Fe/Ga de 1.

Rapport Fe/Ga nominal	Rapport Fe/Ga déterminé par microanalyse X	Rapport Fe/Ga déterminé par RBS
0,66	$0,65 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,2$
1,00	$0,97 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,2$
1,5	$1,53 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,2$
2,33	$2,35 \pm 0,05$	$2,4 \pm 0,2$

Tableau. V. 1. Détermination des compositions des différentes couches minces élaborées à partir des cibles de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0,8 < x < 1,4$). Valeurs des rapports Fe/Ga obtenus par RBS et par microanalyse X couplée à la microscopie électronique à balayage

La composition obtenue pour les couches minces est globalement celle de la cible utilisée.

V. 2. b. Caractérisation structurale

Les diffractogrammes obtenus pour les couches minces déposées sur YSZ (100) avec $0,8 < x < 1,4$ sont présentés sur la fig.V.3. L'orientation (0k0) du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sur YSZ(100) est conservée pour chaque composition. Aucune phase parasite n'est observée quelle que soit la valeur de x étudiée. La qualité cristalline est maintenue avec des largeurs à mi-hauteur de rocking curve de $0,5^\circ$ autour du pic (040) pour chaque composition.

Un φ -scan a été réalisé sur la réflexion {062} du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pour toutes les compositions déposées. La périodicité de 30° de la réflexion {062} du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ montre qu'il y a conservation des six variants dans le plan de la couche pour toutes les valeurs de x étudiées (cf. Fig.V.4).

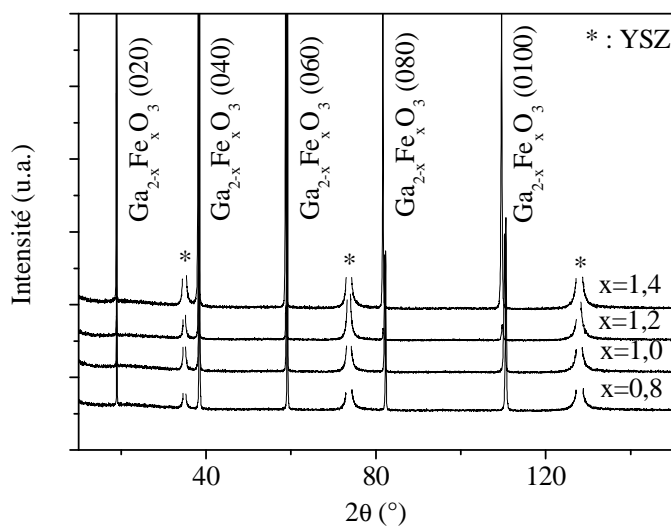


Fig. V. 3. Diffractogrammes des couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,8 < x < 1,4$) déposées à 900°C sous 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ sur YSZ(100)

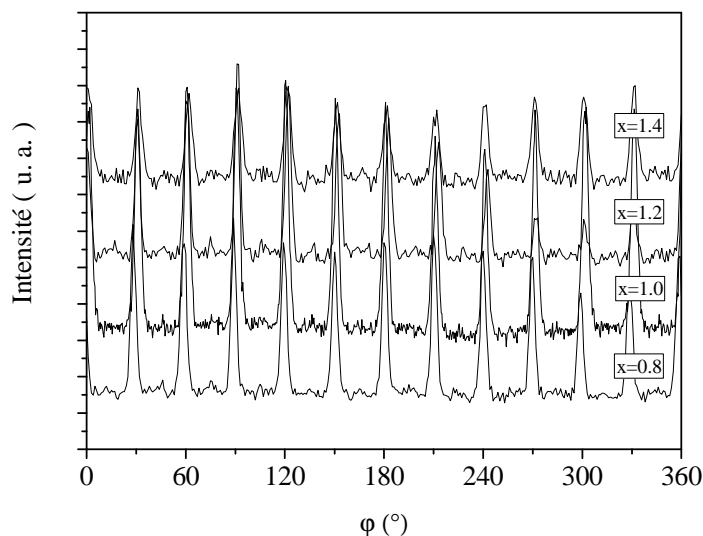


Fig V. 4. ϕ -scan de la réflexion $\{062\}$ de différentes couches de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ pour $0,8 < x < 1,4$

La microscopie électronique en transmission confirme l'orientation des couches et la qualité de l'empilement observée par diffraction des rayons X. Aucune ségrégation d'une phase de composition différente n'a été observée par analyse EDX. Le diamètre des colonnes de croissance est de 20 nm comme pour les couches de composition $x=1$ (cf. Chp. IV.) et on observe les mêmes contrastes en imagerie haute résolution.

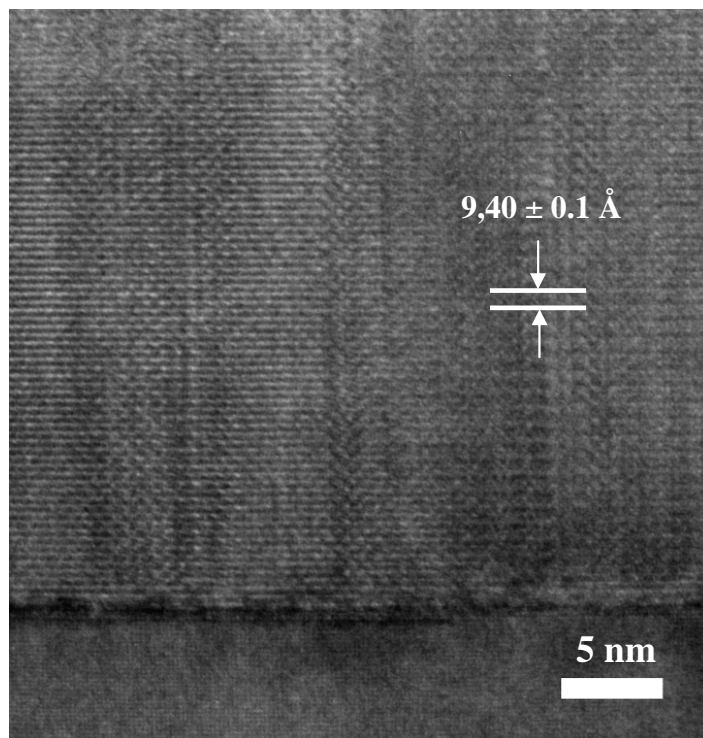


Fig V. 5. Observation d'une coupe transverse de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ pour $x=1,2$

V. 2. c. Détermination des paramètres de maille

Les paramètres de maille ont été mesurés pour chaque composition par cartographie du réseau réciproque combinée aux mesures en configuration θ - 2θ donnant accès au paramètre b_{GFO} . La réflexion $\{062\}$ du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nous informe sur b_{GFO} et c_{GFO} et la réflexion $\{570\}$ du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ permet d'obtenir les informations sur a_{GFO} et b_{GFO} (Chp IV.).

La figure V.6. représente pour chaque composition ($0,8 < x < 1,4$) les cartographies des réflexions $\{062\}$, (Q_{\perp} proportionnel à $1/b$, $Q_{//}$ proportionnel à $1/c$) et $\{570\}$ (Q_{\perp} proportionnel à $1/b$, $Q_{//}$ proportionnel à $1/a$).

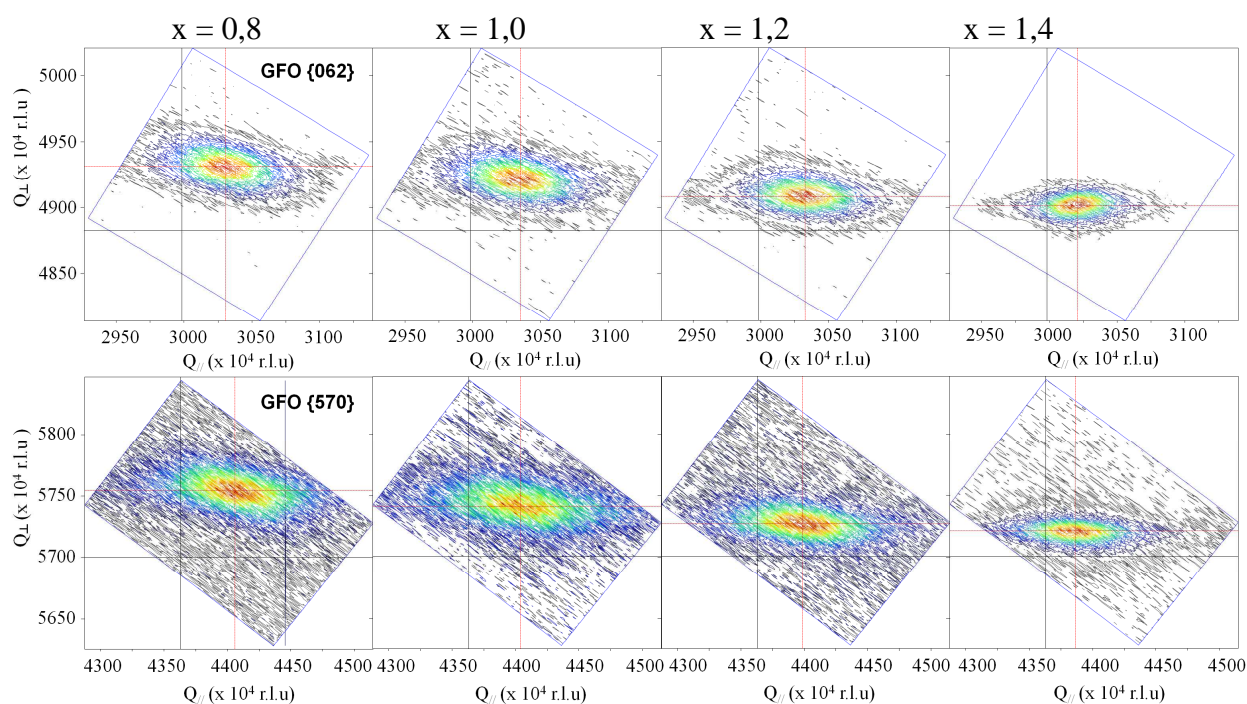
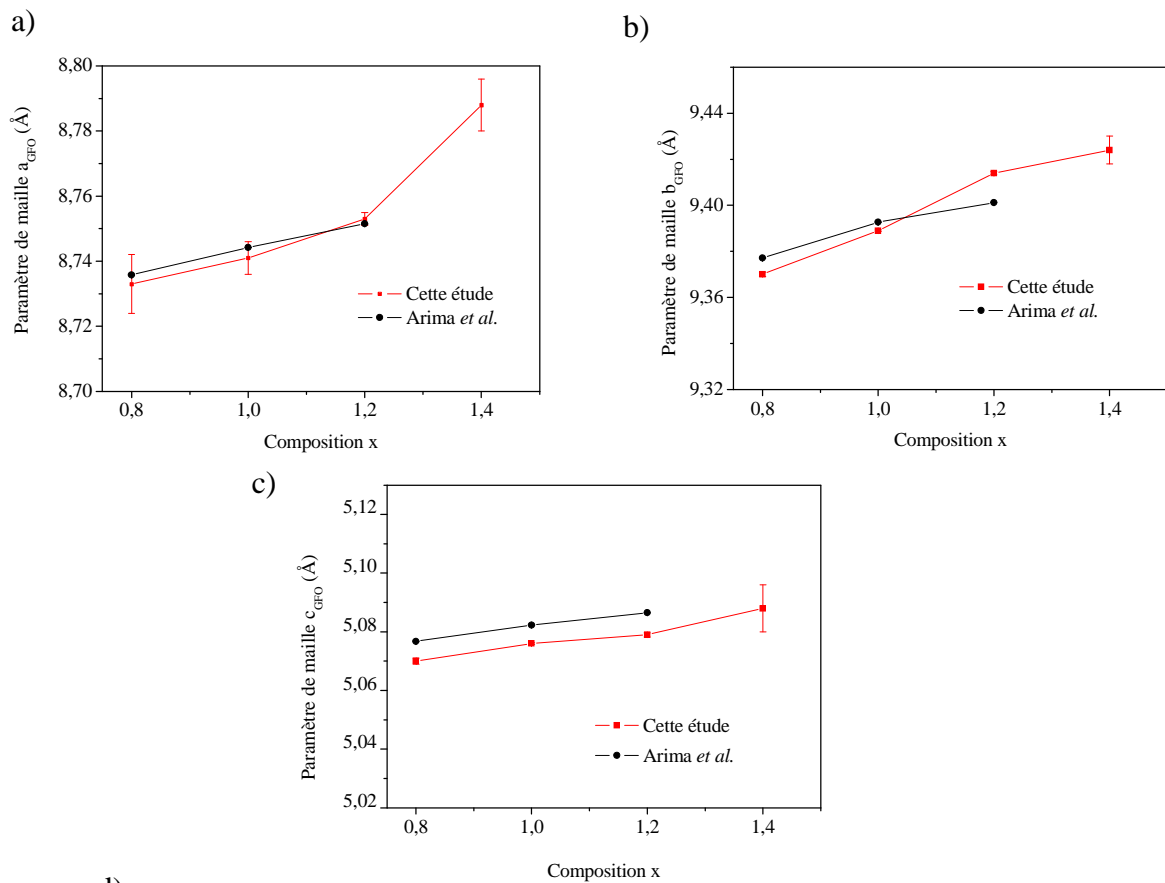


Fig.V. 6. Cartographies des réflexions $\{062\}$ et $\{570\}$ du GFO pour chaque composition ($0,8 < x < 1,4$).

Le déplacement de la tache correspondant à la réflexion $\{062\}$ vers les valeurs plus faibles de Q_{\perp} et de $Q_{//}$ lorsque x augmente met en évidence une augmentation des paramètres de maille b_{GFO} et c_{GFO} lorsque la quantité en fer augmente. Il en est de même pour le paramètre de maille a_{GFO} avec la diminution de $Q_{//}$ pour la réflexion $\{570\}$ du GFO lorsque x augmente.

La détermination précise des paramètres de maille du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a été réalisée pour les différentes compositions avec $0,8 < x < 1,4$ et l'évolution de ces différents paramètres en fonction de la valeur de x est présentée sur la figure.V.7.



Composition x	x = 0,8	x = 1,0	x = 1,2	x = 1,4
a_{GFO} (Å)	$8,733 \pm 0,009$	$8,741 \pm 0,005$	$8,753 \pm 0,002$	$8,788 \pm 0,008$
b_{GFO} (Å)	$9,370 \pm 0,001$	$9,3890 \pm 0,0003$	$9,4140 \pm 0,0007$	$9,424 \pm 0,006$
c_{GFO} (Å)	$5,070 \pm 0,001$	$5,0760 \pm 0,0003$	$5,0790 \pm 0,0007$	$5,088 \pm 0,008$

Fig V.7. Evolution des paramètres de maille a) a_{GFO} , b) b_{GFO} et c) c_{GFO} des couches minces de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ en comparaison avec les travaux de Arima et al.¹ sur monocristaux, d) récapitulatif des valeurs mesurées.

L'augmentation des différents paramètres avec l'augmentation de la teneur en fer est en total accord avec les mesures réalisées sur monocristal par Arima et al.¹. L'augmentation quasi isotrope des paramètres de maille avec la teneur en Fe est due à la différence des rayons ioniques entre les ions Fe^{3+} et Ga^{3+} , respectivement, 65 pm et 62 pm.

V. 3. Caractérisation magnétique

Cette partie concerne l'étude du comportement magnétique de couches minces du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $0,8 < x < 1,4$ déposées sur substrat YSZ(100).

La mesure d'aimantation en fonction de la température a été réalisée sous 200 Oe en température croissante dans plusieurs directions dans le plan et dans la direction perpendiculaire au plan des films. Toutes les couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $0,8 < x < 1,4$ ont montré un comportement magnétique isotrope dans le plan et une direction de difficile aimantation perpendiculaire au plan. En effet, nous avons montré la persistance des six variants dans le plan du GFO pour chaque composition étudiée et ces six variants sont responsables de l'isotropie magnétique dans le plan.

La figure V.8. montre l'évolution de l'aimantation dans le plan des couches en fonction de la température sous un champ de 200 Oe pour des couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ déposées sur YSZ(100) avec $0,8 < x < 1,4$.

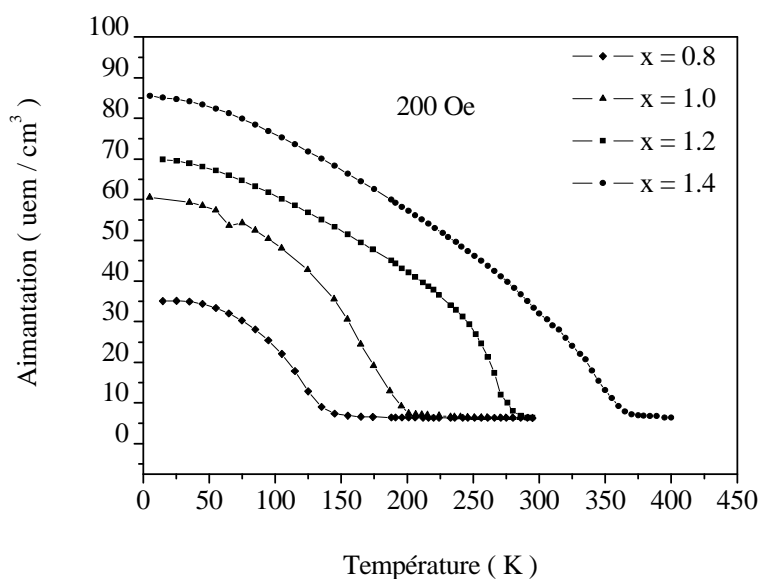


Figure V. 8. Aimantation dans le plan des couches en fonction de la température pour des dépôts de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,8 < x < 1,4$) de 200 nm d'épaisseur sur YSZ(100).

La température de Néel du composé augmente avec la quantité en fer dans le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. L'évolution de la température de Néel avec la composition en fer est en total accord avec les résultats obtenus sur le matériau massif¹⁻⁴ mettant en évidence une augmentation de

température de transition de 130 K pour $x=0,8$ et 360 K pour $x=1,4$. Le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ présente une température de Néel supérieure à la température ambiante pour $x=1,4$.

Les températures de Néel déterminées en fonction de la composition des couches sont représentées sur la figure V.9. Pour chaque composition, un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ à 5 K a été observé.

Nous avons comparé les valeurs d'aimantations à saturation à 5 K mesurées avec les valeurs que l'on peut estimer à partir des données obtenues par Arima *et al.*¹ (population des sites Ga_1 , Ga_2 , Fe_1 et Fe_2 et des moments portés par les atomes de Fer dans ces sites) par l'étude de diffraction des rayons X et des neutrons sur des monocristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pour $0,8 < x < 1,2$. Toutes ces données sont regroupées dans la figure V.9.

La cohérence entre les aimantations mesurées et calculées permet de supposer que l'évolution des occupations des différents sites par le fer est comparable à celle observée par Arima *et al.*⁵. On peut ainsi estimer que la population en fer dans les sites Ga_1 reste quasi nulle pour chaque composition étudiée. Les sites Fe_1 et Fe_2 sont préférentiellement remplis en fer et l'occupation des sites Ga_2 par le fer augmente lorsque x augmente.

a)

Composition (x)		0,8	1,0	1,2	1,4
T_N (K)		130	215	280	360
Ms mesurée à 5K($\mu\text{em}/\text{cm}^3$)		120	146	220	255
Hc (Oe) (à 5 K)		2200	2400	2500	3200
Occupation des sites (à 300K)	Ga1 (Ga/Fe)	0,93/0,07	0,90/0,10	0,74/0,25	N.D.
	Ga2 (Ga/Fe) $m_{\text{Fe}} = -3,9\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$	0,80/0,20	0,76/0,24	0,55/0,45	N.D.
	Fe1 (Ga/Fe) $m_{\text{Fe}} = +4,5\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$	0,35/0,65	0,16/0,84	0,14/0,86	N.D.
	Fe2 (Ga/Fe) $m_{\text{Fe}} = +4,7\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$	0,32/0,68	0,17/0,83	0,15/0,85	N.D.
Ms calculée à 5K($\mu\text{em}/\text{cm}^3$)		130	142	230	N.D.

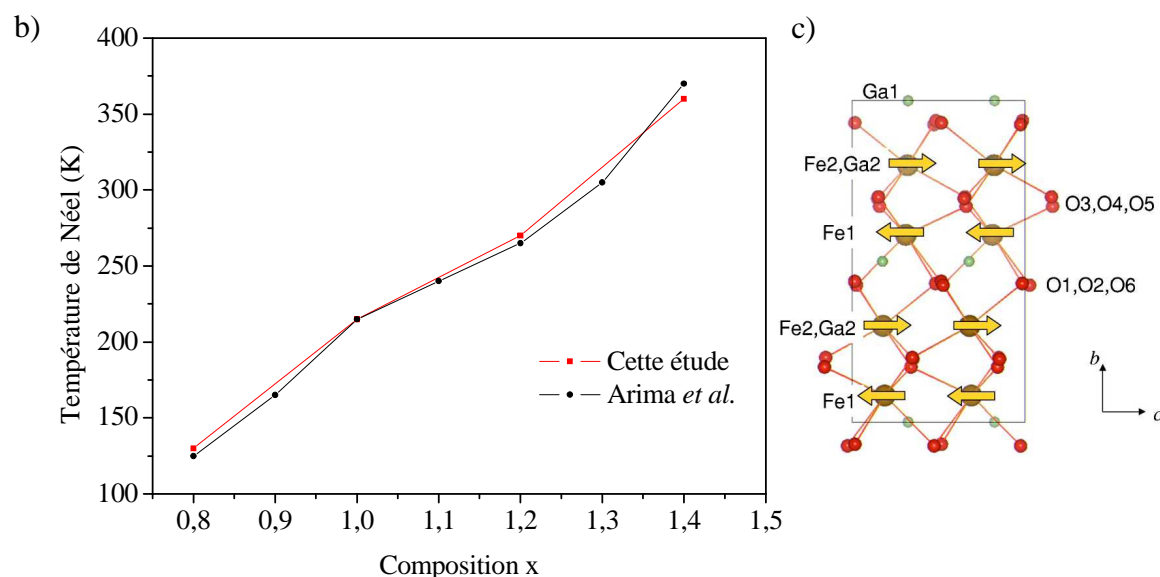


Fig. V.9. a) Tableau récapitulatif des grandeurs mesurées pour chaque composition ($0,8 < x < 1,4$): température de Néel, aimantation à saturation à 5K, champ coercitif à 5K et aimantation à saturation calculée à partir des populations (déterminées à 300K) et moments des atomes de Fer (déterminés à 4K) dans les différents sites déterminés par Arima et al.¹, b) Evolution de la température de Néel en fonction de la composition x comparée à l'étude réalisée par Arima et al.¹ c) Rappel des positions des différents sites dans la maille du GFO tirée de Arima et al.¹

La figure V.10. montre qu'il a bien été possible d'observer un cycle d'hystérésis à 300 K pour la composition $x=1,4$.

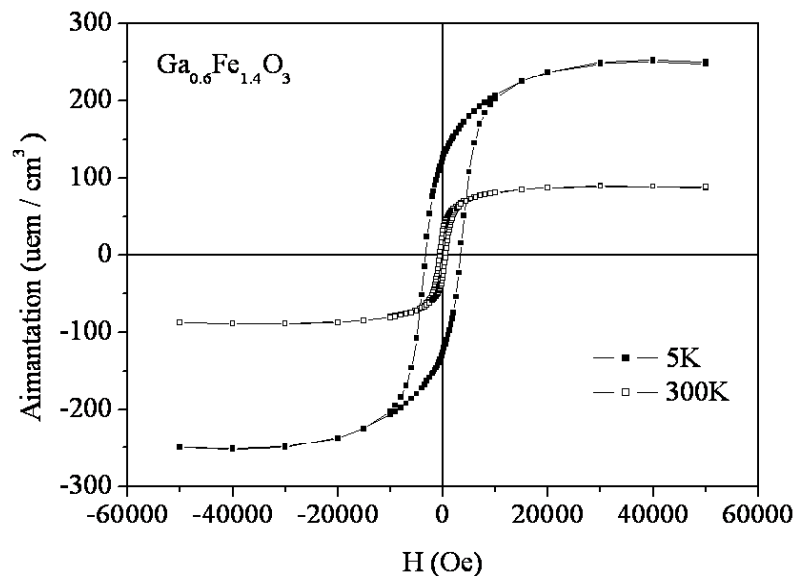


Fig.V. 10. Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ mesurée à 300 K et à 5 K dans le plan de la couche pour un dépôt de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ avec $x=1,4$.

Ceci confirme le caractère ferrimagnétique à température ambiante du composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ pour $x=1,4$ avec un champ coercitif de 600 Oe et une aimantation à saturation de 90 uem/cm^3 à 300K. L'observation de propriétés ferrimagnétiques à température ambiante avec une température de Néel de 360 K permet d'envisager l'étude des propriétés magnétoélectriques du composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ avec $x=1,4$ à température ambiante.

V. 4. Conclusion du chapitre

Les études structurales ont démontré la conservation de la qualité cristalline et de la texture des couches minces de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ pour tout x ($0,8 < x < 1,4$). Aucune phase parasite n'a été observée. La détermination des paramètres de maille a permis de mettre en évidence une augmentation de la taille de la maille de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ avec les valeurs de x croissantes en total accord avec les études menées sur le matériau massif.

Enfin, les caractérisations magnétiques des couches minces montrent l'augmentation de la température de Néel lorsque x augmente, ce qui est également cohérent avec les précédents travaux réalisés sur les poudres et les monocristaux.

Le composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ est ferrimagnétique à température ambiante pour $x=1,4$.

V. 5. Références bibliographiques du chapitre

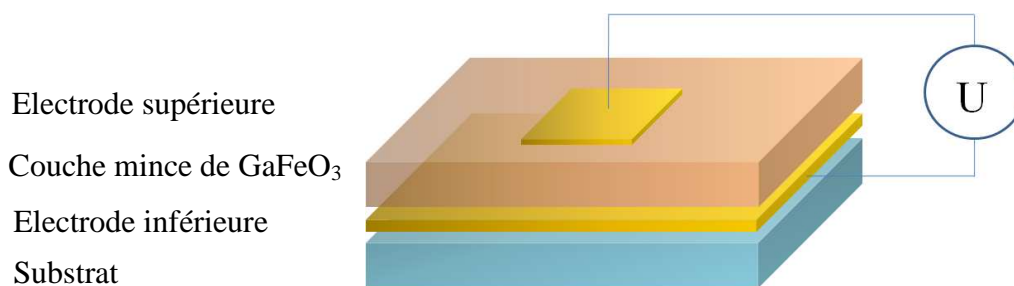
- ¹ T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko *et al.*, Physical Review B **70** (6), 064426 (2004).
- ² J. P. Remeika, Journal of Applied Physics **31**, 263S (1960).
- ³ B. F. Levine, C. H. Nowlin, and R. V. Jones, Physical Review **174** (2), 571 (1968).
- ⁴ Y. Kaneko, T. Arima, J. P. He *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272-76**, 555 (2004).
- ⁵ T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko *et al.*, Physical Review B **70** (6) (2004).

Chapitre VI : Caractérisations électriques des couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ déposées sur électrodes conductrices.

L'obtention de couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ de bonne qualité sur une gamme de compositions comprises entre $x=0,8$ et $x=1,4$ permet d'envisager les caractérisations magnétoélectriques des couches minces. Ces dernières caractérisations nécessitent cependant un important travail en amont. Il est notamment indispensable d'employer une électrode inférieure conductrice permettant l'application d'une tension au sein du matériau déposé. Il n'existe qu'une seule étude concernant les caractérisations électriques du composé GaFeO_3 en couche mince et ce travail ne présente pas de conclusion claire quant aux propriétés pyroélectriques ou ferroélectriques des films, l'électrode inférieure utilisée n'ayant pas permis une croissance des films de bonne qualité.

VI. 1. Problématique des électrodes conductrices : définition des besoins

L'orientation (0k0) des couches de GaFeO_3 sur YSZ (100) démontrée par l'étude structurale des couches minces (chp. IV.) implique une orientation de l'axe polaire b du GaFeO_3 hors du plan de la couche. Une mesure de polarisation perpendiculairement au plan de la couche est envisageable par un empilement schématisé sur la figure VI.1. Dans un tel dispositif, une tension peut être appliquée perpendiculairement au plan de la couche mince. La présence d'une électrode conductrice insérée sous la couche de GaFeO_3 est indispensable à la caractérisation électrique des échantillons. La qualité cristalline de cette électrode inférieure conditionne la qualité de croissance de tout l'empilement.



FigVI. 1. Schéma de l'empilement nécessaire à la caractérisation électrique de couches minces en configuration transverse. Une tension peut être appliquée au film par l'intermédiaire des électrodes conductrices.

L'électrode inférieure doit être conductrice et permettre une bonne croissance cristalline de la couche mince à déposer. L'idéal est d'imposer une croissance épitaxiée de l'électrode conductrice inférieure et du GaFeO_3 afin de permettre la conservation de l'orientation (0k0).

Il doit donc exister une relation cristallographique entre cette électrode et la couche mince de GaFeO_3 . L'électrode doit aussi présenter une surface la plus plane possible afin d'éviter les courts-circuits dans la structure.

Les paramètres de maille du GaFeO_3 dans le plan ($a_{\text{GFO}}=8,741 \pm 0,005 \text{ \AA}$ et $c_{\text{GFO}}=5,0761 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, cf. Chp IV.) nous limitent dans le choix de l'électrode inférieure et excluent l'emploi de l'électrode conductrice de SrRuO_3 (SRO) (110) déposée sur substrat SrTiO_3 (STO) (100) communément utilisée pour les caractérisations électriques de matériaux multiferroïques comme BiFeO_3 ¹ ou bien de manganites². Les paramètres de maille du SRO sont $a=5,573 \text{ \AA}$, $b=5,538 \text{ \AA}$, $c=7,586 \text{ \AA}$ ³. L'orientation SRO(110) sur STO(001) conduit à un paramètre hors du plan de $3,96 \text{ \AA}$ et un paramètre dans le plan de $3,90 \text{ \AA}$ ⁴. Ils sont en désaccord trop important avec ceux du GaFeO_3 . De plus, le caractère ferromagnétique⁵ du SRO pour des températures inférieures à $T_C=165 \text{ K}$ pourrait perturber les caractérisations magnétoélectriques du GaFeO_3 à basse température.

L'unique étude des caractérisations électriques des films de GaFeO_3 a été réalisée sur substrats de SrTiO_3 rendu conducteur par dopage au Nb (STON) orientés (111) avec un paramètre de maille de $11,02 \text{ \AA}$ dans le plan hexagonal⁶. Le désaccord de maille important de $8,2 \%$ avec les paramètres a et c du GaFeO_3 n'a pas permis l'obtention de films de bonne qualité cristalline.

Nous nous sommes intéressés à trois systèmes d'électrodes inférieures. Le premier consiste en une couche mince conductrice d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) orientée (100) sur substrat YSZ (100). Les deux autres électrodes inférieures seront à base de platine orienté (111) avec des substrats $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ ou YSZ(111). Le choix de ces électrodes est motivé par le fait que l'ITO(100) et le Pt(111) présentent un désaccord de maille raisonnable avec le GaFeO_3 , de $0,3\%$ et $5,3\%$, respectivement.

VI. 2. Dépôts sur électrode conductrice d'oxyde d'indium dopé à l'étain

Des deux électrodes envisagées, c'est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO pour Indium Tin Oxide) qui présente le désaccord de maille avec le GaFeO_3 le plus faible ($0,3\%$), c'est pourquoi nous avons étudié en priorité la réalisation et l'utilisation de cette électrode.

VI. 2. a. Etat de l'art sur la réalisation de dépôts d'ITO

La structure cristalline de l'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ est identique à la structure de l'oxyde d'indium. Il s'agit de la structure bixbyite^{7,8} qui appartient au groupe d'espace Ia3 (groupe d'espace n°206). C'est un réseau cubique centré (type fluorite avec $\frac{3}{4}$ des sites occupés) qui présente un paramètre de maille de 10,117 Å et un faible désaccord de maille avec le GFO de 0,3% avec

$$a_{\text{ITO}} (= 10,117 \text{ \AA}) \approx 2.c_{\text{GFO}} (= 10,14 \text{ \AA}).$$

Les couches minces d'ITO décrites dans la littérature sont déposées principalement sur des substrats de verre et sur des substrats d'YSZ orientés (100) et (111). L'ITO est alors recherché pour ses propriétés d'oxyde conducteur transparent en vue d'applications pour les diodes électroluminescentes⁹ (DEL). Dans ce cas, la cristallisation des films n'est pas une contrainte.

L'ITO présente une résistivité électrique pouvant être aussi faible que $7,7 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ sur YSZ¹⁰ ou $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ sur des substrats de verre¹¹. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le monocristal de SrRuO_3 (SRO) présentant une résistivité électrique de $2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ⁵. De nombreuses études ont été réalisées sur la croissance d'ITO sur substrat de verre¹²⁻¹⁴. Les travaux de Sun *et al.*¹⁵ et de Korobov *et al.*¹⁶ ont mis en évidence une température de dépôt correspondant à une transition entre les modes de croissances 2D et 3D. Lorsque les dépôts sont effectués par ablation laser sur substrats de verre pour des températures de dépôt supérieures à 150°C, une croissance 2D est observée. Pour des températures inférieures, la croissance est de type 3D. Une rugosité moyenne des films inférieure à 1 nm a été obtenue pour des couches minces de 100 nm d'épaisseur réalisées par pulvérisation cathodique¹⁷. Les films sont cependant polycristallins sur substrats de verre.

Il est possible d'obtenir des films d'ITO orientés (100) sur YSZ (100)^{10,18,19}, le désaccord de maille étant de 1,6% :

$$2.a_{\text{YSZ}} (= 10,278 \text{ \AA}) \approx a_{\text{ITO}} (= 10,117 \text{ \AA})$$

L'orientation (111) de films d'ITO peut également être obtenue sur YSZ (111)¹⁰. Cependant cette orientation n'est pas recherchée ici pour la croissance du GFO dans la mesure où l'orientation (111) de l'ITO conduit à la disparition de distance de cohérence avec le GFO.

Les travaux de Kim *et al.*¹⁸ présentent l'obtention de films d'ITO par ablation laser avec une très bonne qualité cristalline. Les films déposés à 300°C sous une pression d'environ 10^{-5} mbar O_2 présentent l'orientation ITO(100)/YSZ(100) et des largeurs à mi-hauteur de rocking

curve (FWHM) de $0,32^\circ$ ainsi qu'une résistivité électrique très faible de $1,6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. La rugosité moyenne des films a été mesurée à $0,8 \text{ nm}$.

VI. 2. b. Réalisation de l'électrode

La cible d'ITO utilisée pour l'ablation laser est obtenue par frittage d'une pastille de poudre de $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ 10% en masse (Aldrich 99.99%), pastillée et frittée à 1400°C pendant 48 heures.

Dans la mesure où la pression de gaz réactif influe fortement sur les propriétés de conduction de l'ITO⁹, nous avons réalisé des couches minces d'ITO sous une pression équivalente à celle utilisée par Kim *et al.*¹⁸, c'est à dire de $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar O}_2 : \text{N}_2$ à 300°C (le choix du gaz $\text{O}_2 : \text{N}_2$ étant fait dans le but de permettre, par la suite, la croissance du GaFeO_3 par une simple augmentation de la pression). Les premiers dépôts réalisés dans ces conditions n'ont pas permis d'obtenir des films cristallisés. Afin de favoriser la cristallisation des films, la température de dépôt a été augmentée à 600°C . Les figures VI.2. et VI.3. montrent le diffractogramme et le ϕ -scan obtenus pour une couche mince déposée sous une atmosphère réactive $\text{O}_2 : \text{N}_2$ à $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ pour une température de substrat de 600°C .

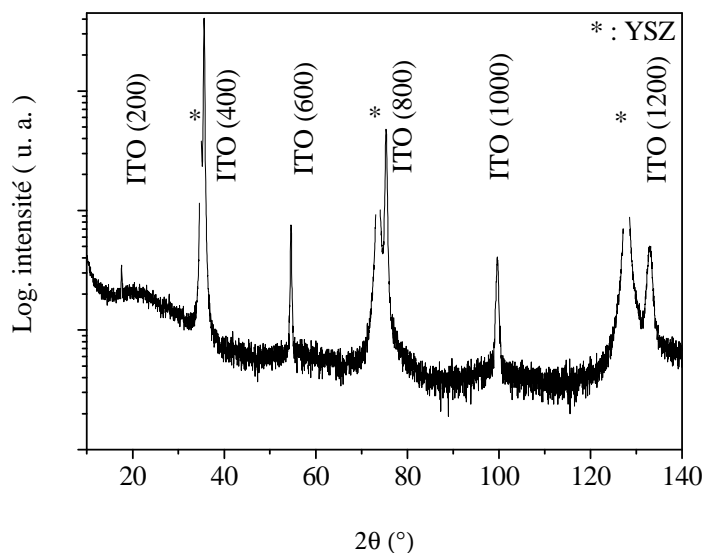


Fig.VI.2. Diffractogramme mettant en évidence l'orientation ($h00$) d'une couche mince d'ITO déposée à 600°C sous $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar O}_2 : \text{N}_2$ sur YSZ(100)

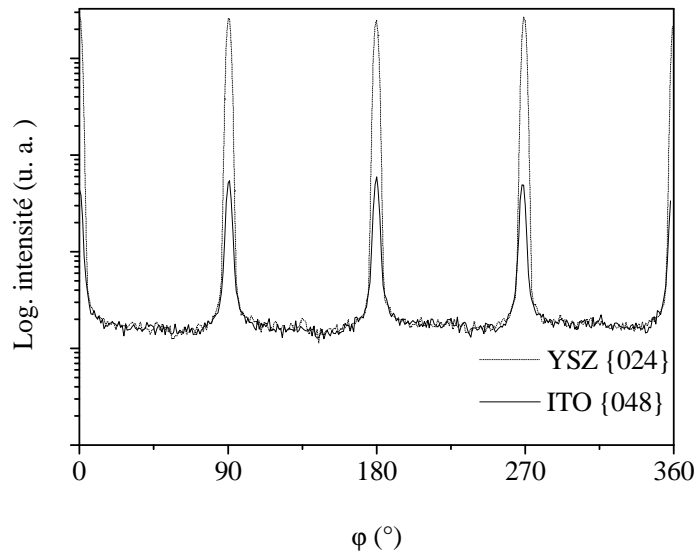
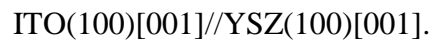


Fig.VI.3. ϕ -scan des réflexions {048} de l'ITO et {024} du substrat.

Le diffractogramme démontre l'obtention d'une croissance de l'ITO orienté (h00) sur YSZ(100). Les rocking curves présentent une largeur à mi-hauteur autour du pic (400) de l'ITO de $0,4^\circ$. Cette valeur témoigne d'une qualité cristalline comparable à celle obtenue par Kim *et al.*¹⁸ ($0,32^\circ$). L'analyse par ϕ -scan met en évidence une croissance de type cube sur cube sur le substrat YSZ (100) avec une périodicité de 90° pour la réflexion {048} de l'ITO. La microscopie électronique en transmission en mode haute résolution démontre l'excellente qualité de l'interface ITO/YSZ. Le cliché de diffraction électronique confirme bien la relation d'épitaxie observée par diffraction des rayons X entre l'ITO et YSZ :



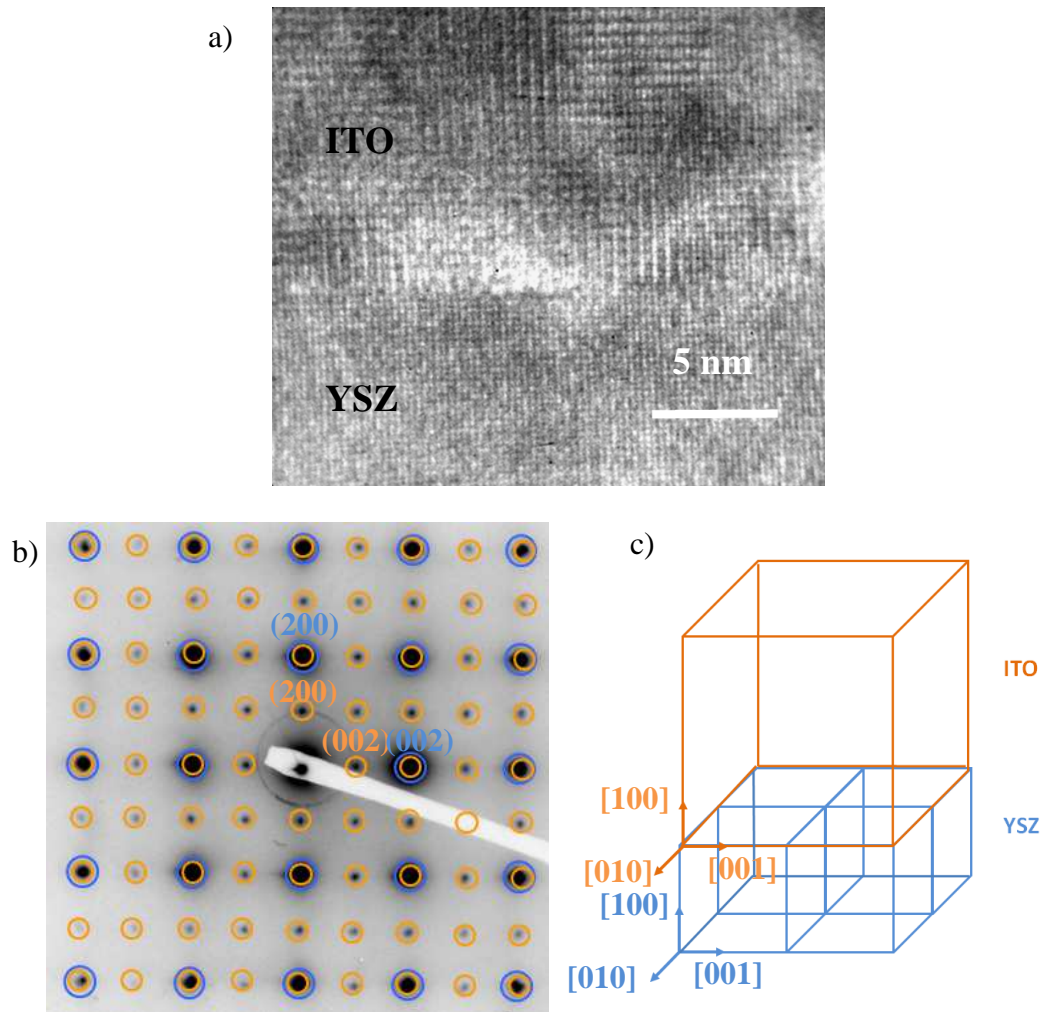


Fig.VI.4. Caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission a) Image haute résolution de l'interface ITO/YSZ, b) Cliché de diffraction électronique d'une coupe transverse d'une couche mince d'ITO/YSZ(100), c) Schématisation de la relation d'épitaxie entre ITO(100) et YSZ(100).

Afin de caractériser l'état de rugosité de la couche d'ITO déposée, des études par microscopie à force atomique et par microscopie électronique à balayage ont été réalisées. La microscopie à force atomique a mis en évidence la présence de petits agrégats d'une hauteur moyenne de 30 nm séparés en moyenne les uns des autres de 1 μm . Entre ces agrégats, la surface des films d'ITO est de très faible rugosité avec une valeur de rugosité de fond moyenne (RMS) de 0,69 nm. La présence d'agrégats conduit à une augmentation de la rugosité moyenne (RMS) égale à 1,9 nm quand elle est analysée sur une surface de 10x10 μm^2 .

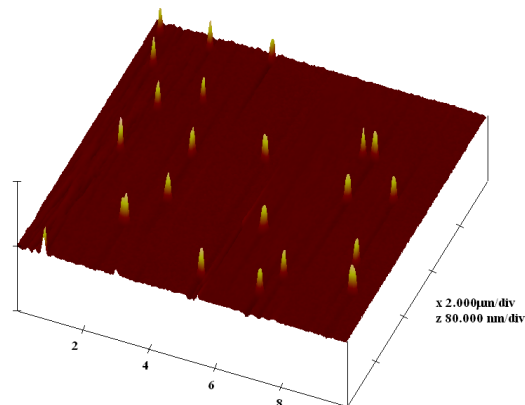


Fig.VI.5. Image obtenue par microscopie à force atomique de la surface d'une couche mince d'ITO déposée à 600°C sous $7,5 \cdot 10^{-5}$ mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$).

De tels agrégats de surface rendent la couche impropre à l'utilisation en tant qu'électrode inférieure conductrice. En effet, ces irrégularités de surface sont susceptibles de traverser la couche de GaFeO_3 déposée par la suite et d'atteindre l'électrode supérieure, générant ainsi des courts-circuits qui rendent impossible l'application d'une tension au sein du GaFeO_3 .

Influence de la température de dépôt.

Afin de diminuer la rugosité moyenne des couches minces d'ITO déposées, nous nous sommes intéressés à l'influence de la température de dépôt. Plusieurs couches minces d'épaisseurs fixées à 80 nm ont été élaborées sous une pression de gaz réactif $\text{O}_2:\text{N}_2$ constante de $7,5 \cdot 10^{-5}$ mbar pour des températures de dépôt comprises entre 80°C et 900°C . Les images obtenues par microscopie électronique à balayage sont représentées sur la figure VI.6. et les mesures AFM reportées dans le tableau VI.1. Ces résultats montrent clairement l'augmentation de la rugosité des couches quand la température de dépôt augmente.

Pour les couches minces préparées à 900°C , on observe la croissance d'agrégats cubiques présentant une orientation spécifique sur l'ensemble de la surface de l'échantillon, suivant la direction [011] du substrat. La formation d'îlots cubiques permise par une croissance colonnaire a déjà été observée par Ohta *et al.* pour des dépôts réalisés à haute température sur YSZ (100)¹⁰. Taga *et al.*²⁰ ont observé l'influence du dopage à l'étain dans l'oxyde d'indium sur l'orientation spécifique des îlots cubiques. La migration de l'In présent dans les plans (111) est ralentie par la présence de Sn, ce qui a pour conséquence une vitesse de croissance accélérée le long de la direction [111] et les pyramides à facettes (111) observées lors de la croissance de l'oxyde d'indium disparaissent et laissent place à des cubes dont les faces sont

orientées (011) pour des dopages importants. Dans notre cas, c'est la température de dépôt qui est à l'origine de la formation d'agrégats cubiques. On peut donc être amené à penser que le rapport In/Sn du dépôt est modifié avec la température de dépôt. Cette hypothèse est difficile à vérifier car In et Sn étant voisins dans le tableau périodique, leur quantification relative par analyse EDX est quasi impossible.

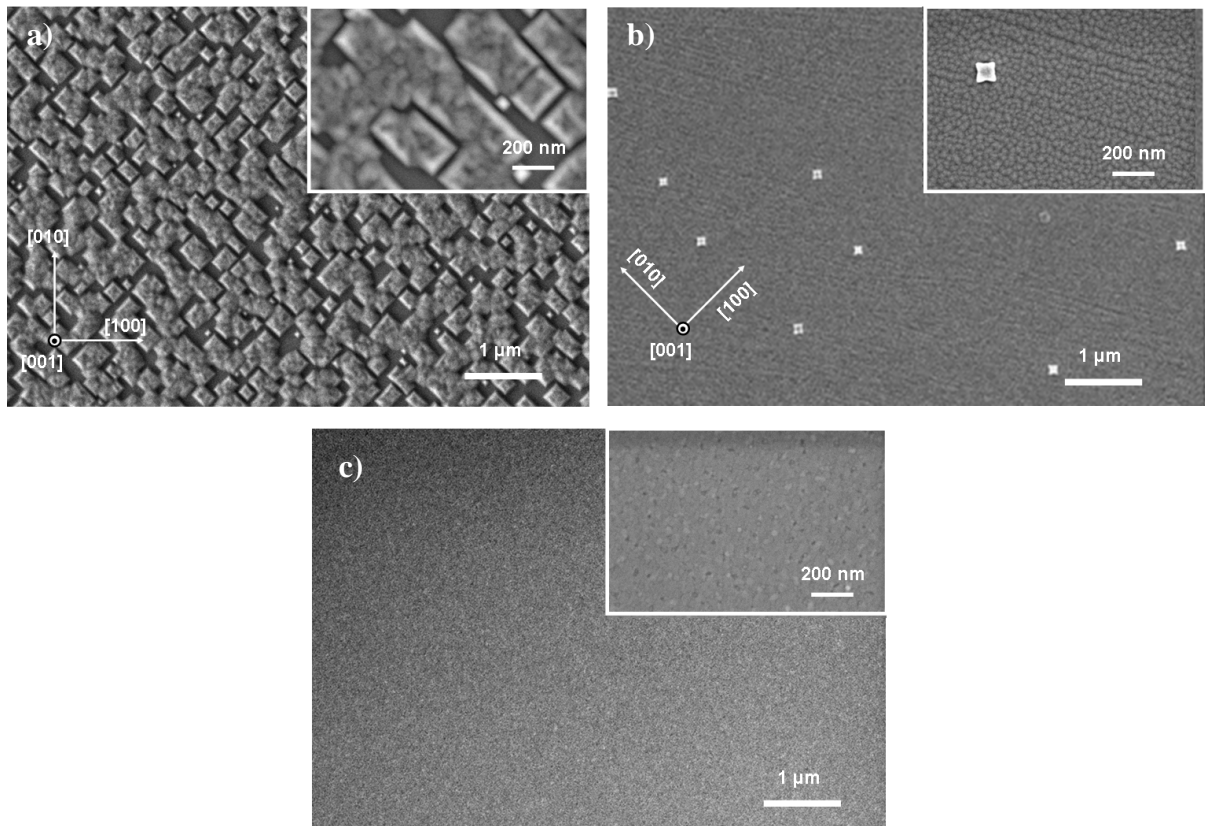


Fig.VI.6. Images obtenues par microscopie électronique à balayage de la surface d'une couche mince d'ITO déposée sous $7,5 \cdot 10^{-5}$ mbar $\text{O}_2 : \text{N}_2$ a) à 900°C , b) à 600°C et c) à 80°C . A 900°C , les agrégats à la surface de la couche sont orientés dans le plan le long de la direction [011] du substrat. Les axes indiquent l'orientation du substrat YSZ.

Température de dépôt	Rugosité moyenne (nm)
900°C	16.7±0,2
600°C	1,8±0,2
500°C	1,3±0,1
300°C	0,7±0,1
80°C	0,5±0,1

Tableau. VI.1. Evolution de la rugosité moyenne des couches minces d'ITO, mesurée par AFM en fonction de la température de dépôt.

Alors que sur substrats de verre, l'ITO adopte une croissance 2D pour des températures de dépôt supérieures à 150°C^{15,16}, sur substrats d'YSZ(100), la croissance 2D est favorisée à basse température. Afin d'obtenir une morphologie d'électrode d'ITO la plus plane possible, il convient donc de réaliser les couches minces à 80°C. Un recuit *in situ* est ensuite réalisé à 600°C pendant 1 h afin d'obtenir la cristallisation des films. L'étude réalisée par microscopie électronique à balayage couplée à une étude AFM a montré qu'une pression de recuit de 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ ne modifie pas la faible rugosité de la couche mince d'ITO. Le diffractogramme montre qu'à la suite du recuit, le film est cristallisé et présente une orientation (100). La qualité cristalline de ces films est acceptable si l'on considère la largeur à mi-hauteur des rocking curve obtenues autour du pic (400) (FWHM) de 1°. Une résistivité de $2,8.10^{-4} \Omega.\text{cm}$, estimée par la méthode dite « quatre points », est obtenue pour les films réalisés dans ces conditions.

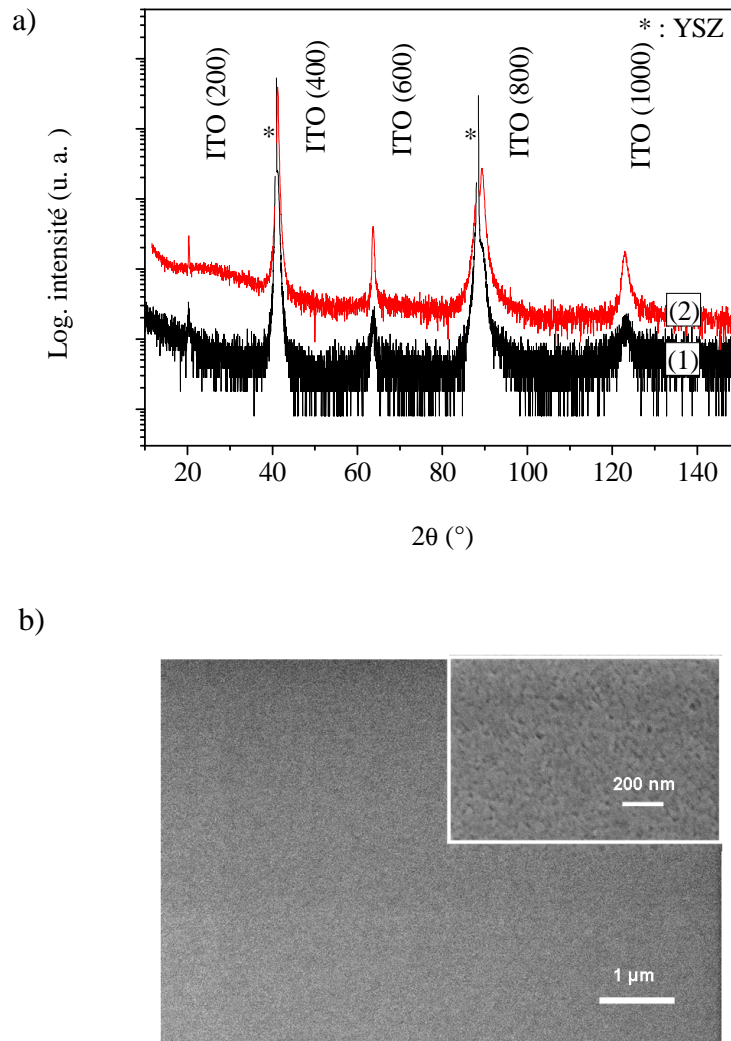


Fig.VI.7. a) comparaison des diffractogrammes obtenus pour des couches minces d'ITO déposées sous $7,5 \cdot 10^{-5}$ mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ à (1) 80°C puis ayant subi un recuit in-situ 1h à 600°C sous 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ et (2) directement à 600°C , b) image obtenue par microscopie électronique à balayage de la surface d'une couche mince d'ITO déposée sous $7,5 \cdot 10^{-5}$ mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ à 80°C après un recuit in situ à 600°C sous 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$.

VI. 2. c. Dépôts de GFO sur électrode d'ITO

VI. 2. c. i. Caractérisation structurale

Cette partie concerne l'étude des dépôts de GFO sur une électrode conductrice d'ITO de 80 nm d'épaisseur. L'électrode d'ITO est réalisée dans les conditions expérimentales décrites dans la partie précédente, c'est-à-dire déposée à 80°C sous une pression de gaz réactif $\text{O}_2:\text{N}_2$ de $7,5 \cdot 10^{-5}$ mbar, puis recuite une heure à 600°C sous 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$.

Nous avons montré dans le chapitre IV. que les conditions optimales de dépôt de GFO étaient 900°C sous 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ sur YSZ (100). Lorsque le GFO est ainsi déposé sur ITO(100)/YSZ(100), on constate l'apparition d'une phase parasite de $(\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3})_2\text{SnO}_5$ [fiche JCPDS 89-4626] (Fig.VI.8.) pouvant être expliquée par une forte diffusion au niveau de l'interface GFO/ITO due à la température de dépôt élevée.

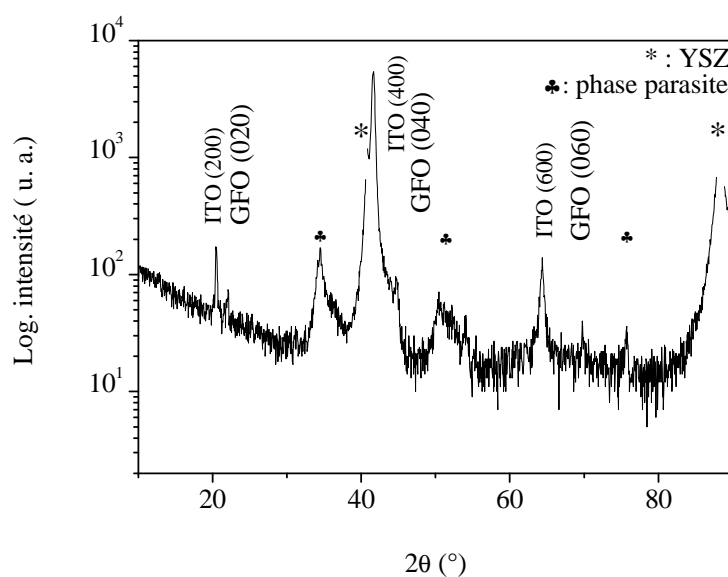


Fig.VI.8. Diffractogramme obtenu pour une couche mince de GFO déposé sous 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ sur ITO(100)/YSZ(100) directement à 900°C.

Afin de limiter le phénomène de diffusion à l'interface GFO/ITO, la couche mince de 150 nm d'épaisseur de GFO est déposée lors de la montée en température du substrat dès 600°C. Le dépôt se poursuit au cours de la montée jusqu'à 900°C. La rampe en température est de 10°C/minute et l'épaisseur déposée pendant la variation de température est d'environ 25 nm. La figure VI.9. montre le diffractogramme obtenu pour une couche mince de GFO déposée

sur ITO(100)/YSZ(100) dans ces conditions. L'orientation du GFO (0k0) est conservée sur ITO(100)/YSZ(100) et aucune phase parasite n'est observée. L'orientation de la couche dans le plan a également été étudiée par ϕ -scan de la réflexion {062} du GFO.

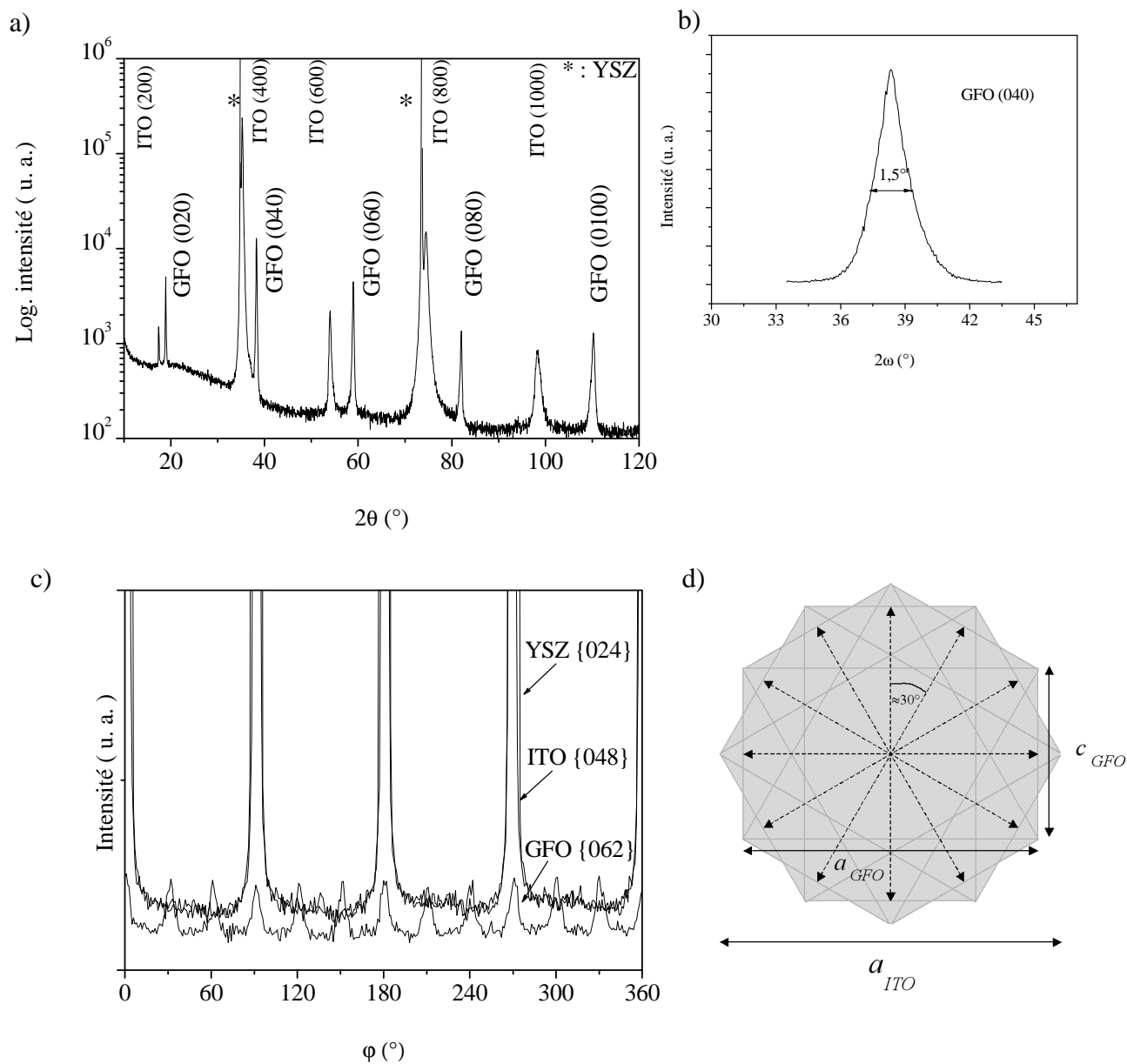


Fig.VI.9. Caractérisation structurale d'une couche mince de GFO déposée sous 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ sur ITO(100)/YSZ(100) sous gradient de température a) diffractogramme θ - 2θ mettant en évidence une orientation GFO(0k0) sur ITO(100)/YSZ(100), b) rocking curve obtenue pour le pic GFO(040) sur ITO(100)/YSZ(100), c) ϕ -scan des réflexions {062} du GFO, {048} de l'ITO et {024} du substrat YSZ montrant la conservation de la périodicité de 30° de la réflexion {062} du GFO sur ITO(100)/YSZ(100), d) schéma des orientations du GFO sur ITO déduites du ϕ -scan.

La périodicité de 30° de la réflexion du GFO $\{062\}$ montre la conservation des six variants dans le plan déjà observés lors de la croissance de GFO directement sur le substrat YSZ (100). L'orientation du film de GFO est identique à celle obtenue sur YSZ(100). En effet, les relations d'épitaxie sont semblables sur les deux substrats (Fig.VI.10.). La largeur à mi-hauteur des rocking curves mesurées autour du pic (040) du GaFeO_3 est de $1,5^\circ$, ce qui témoigne d'une qualité cristalline du GaFeO_3 un peu inférieure à celle des dépôts directs sur YSZ, mais qui reste tout à fait raisonnable.

On peut observer ces variants sur les clichés de diffraction électronique obtenus sur ce même empilement. La figure VI.10. présente le cliché de diffraction obtenu pour une coupe transverse où 3 des 6 variants sont observés et notés \circ , \square et Δ .

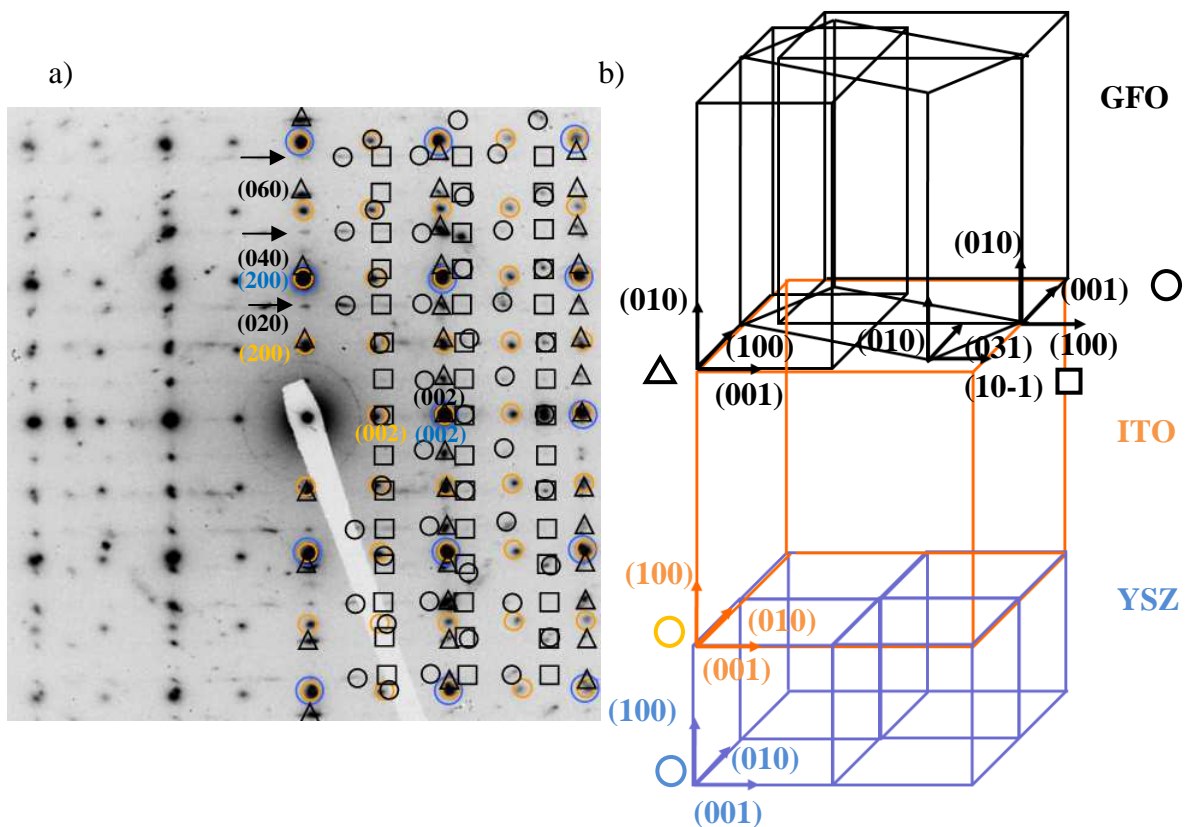


Fig.VI.10. a) Cliché de diffraction électronique obtenu pour une coupe transverse d'un empilement $\text{GFO}(0k0)/\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$, seules les taches correspondant à l'orientation notée Δ sont indiquées b) schématisation des orientations déduites, les flèches indiquent les taches de double diffraction.

Remarque :

Les taches supplémentaires de diffraction le long de la direction $[0k0]$ du GFO indiquées par des flèches sur la figure VI.10. sont dues au phénomène de double diffraction. Afin de mettre clairement en évidence ce phénomène de diffraction, la zone sélectionnée pour la diffraction a été réduite à la couche de GFO. Le cliché obtenu est présenté sur la figure VI. 11. Les taches notées correspondent à celles attendues pour le GFO. Les taches supplémentaires dans la direction $[0k0]$ du GFO sont dues à la double diffraction. Le faisceau électronique est tout d'abord diffracté par les plans $(0,1,2)$ puis une nouvelle fois diffracté par les plans $(0,0,-2)$.

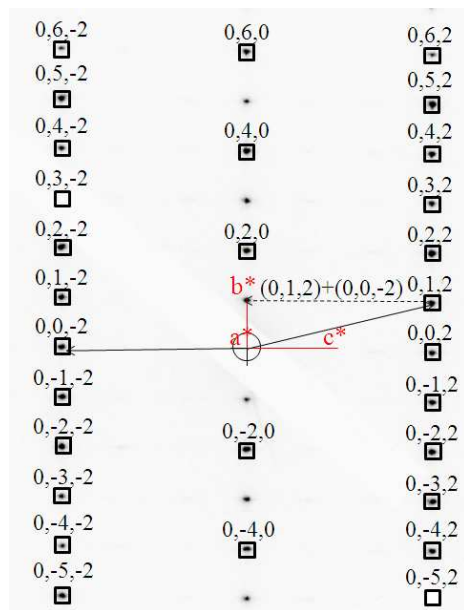


Fig. VI. 11. Cliché de diffraction électronique réalisé sur une couche mince de GFO, mettant en évidence le phénomène de double diffraction au sein de la couche de GFO.

L'imagerie en champ clair confirme la conservation de la croissance colonnaire du GFO sur ITO(100)/YSZ(100). L'imagerie en champ sombre avec sélection du spot (600) du GaFeO_3 permet de mettre en évidence un contraste entre les différentes colonnes. Les conditions de diffraction ne sont pas uniformément satisfaites par les différentes colonnes et seuls les plans orientés avec la direction $[100]$ dans le plan de la section de l'empilement GFO/ITO/YSZ diffractent. Les colonnes qui paraissent sombres diffractent, les colonnes claires ne diffractent pas et présentent donc une autre orientation. La taille des colonnes est, comme dans le cas des dépôts directs sur YSZ(100) d'environ 20 nm.

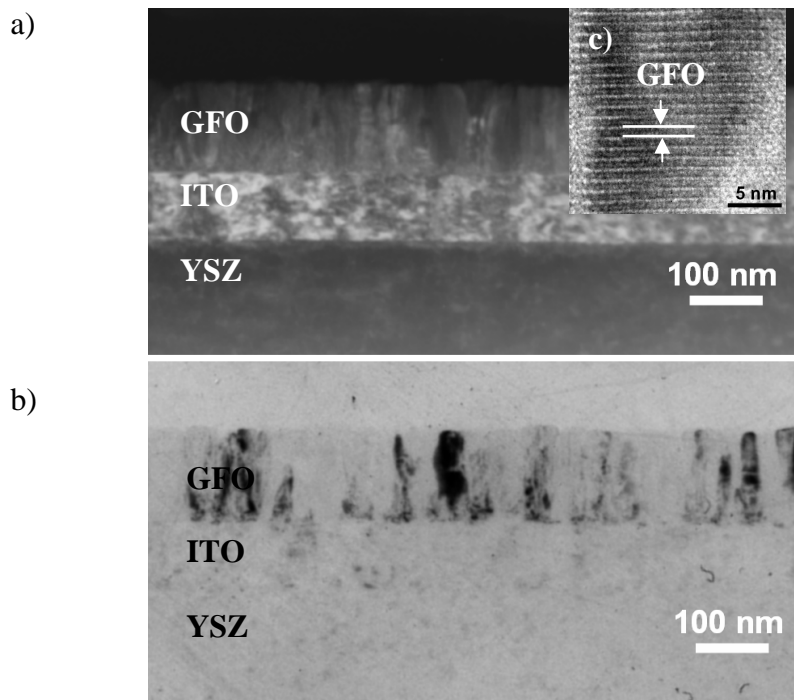


Fig.VI.12. Caractérisation par microscopie électronique en transmission en vue transverse d'un empilement $\text{GFO}(010)/\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$ avec un dépôt de GFO sous gradient de température, a) image en champ clair mettant en évidence une croissance colonnaire du GaFeO_3 , b) image en champ sombre (spot (600)) mettant en évidence l'existence de différentes orientations des colonnes, c) image haute résolution montrant les plans (0k0) du GFO.

L'observation de différentes orientations pour les colonnes s'explique par l'existence de six variants dans le plan, mis en évidence lors de l'étude par diffraction des rayons X. L'imagerie haute résolution permet de confirmer l'orientation (0k0) du GaFeO_3 et de mesurer le paramètre hors du plan qui vaut ici $b = 9,39 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude par diffraction des rayons X.

VI. 2. c. ii. Caractérisation chimique de l'interface GFO/ITO

Les caractérisations électriques sont sensibles à la qualité des interfaces entre couche mince et électrode conductrice. Une interdiffusion de l'électrode inférieure d'ITO dans la couche de

GaFeO_3 peut engendrer d'importantes modifications dans le comportement diélectrique de ces couches minces. La microscopie électronique en transmission couplée à une analyse EDX a permis d'étudier la nature chimique de l'interface ITO/GFO. La figure montre le profil de concentration des différentes espèces présentes au niveau de l'interface ITO/GFO.

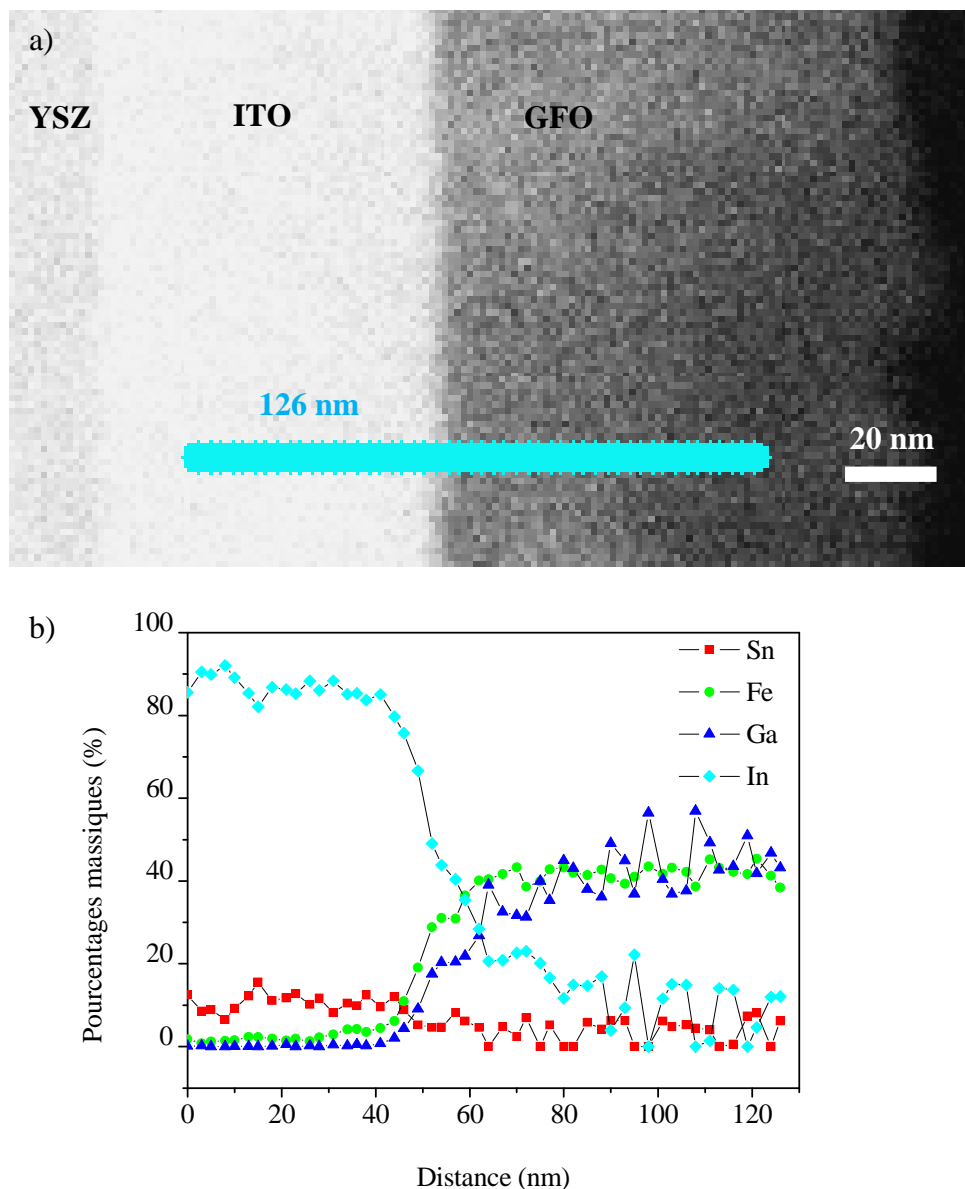


Fig.VI.13. Etude de la composition chimique de l'interface ITO/GFO par analyse EDX, a) image STEM HAADF correspondant au parcours de l'analyse, b) profil des concentrations des espèces présentes à l'interface.

L'image en champ sombre annulaire HAADF (pour High Angle Annular Dark Field) sensible au contraste chimique met en évidence une bonne qualité au niveau des interfaces.

Le profil en concentration des espèces présentes à l'interface montre un changement abrupt des concentrations au niveau de l'interface, ce qui témoigne d'une bonne qualité d'interface et de l'absence de diffusion entre les couches déposées à l'échelle de la taille de la sonde utilisée (ici 3\AA).

La mesure réalisée par microscopie à force atomique (AFM) présentée sur la figure VI.14. met en évidence une rugosité moyenne de 1,8 nm de la couche mince de GFO d'une épaisseur de 200 nm déposée sur l'électrode ITO(100)/YSZ(100), rugosité qui est compatible avec le dépôt d'une électrode supérieure dans de bonnes conditions.

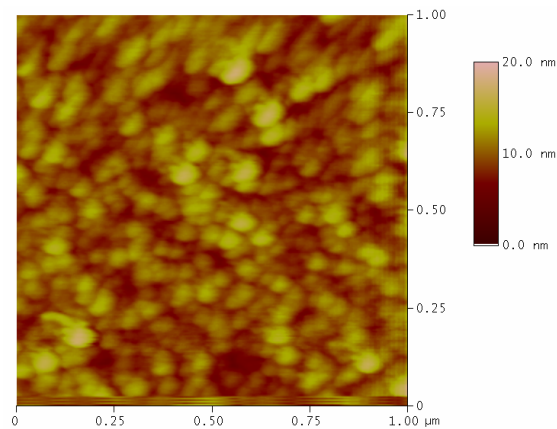


Fig.VI.14. Imagerie ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) obtenue par microscopie à force atomique de la surface d'une couche mince de GFO de 200 nm déposée sur l'électrode ITO(100)/YSZ(100).

VI. 2. d. Caractérisation magnétique des couches minces de GFO/ITO

La figure VI.15. montre l'évolution de l'aimantation d'une couche mince de GFO/ITO(100)/YSZ(100) en fonction de la température. L'aimantation est mesurée par magnétomètre SQUID selon deux directions perpendiculaires dans le plan //1 et //2, respectivement parallèles aux directions a et b du substrat et dans la direction perpendiculaire au plan de la couche (\perp), sous un champ de 200 Oe, de 300 K à 5 K.

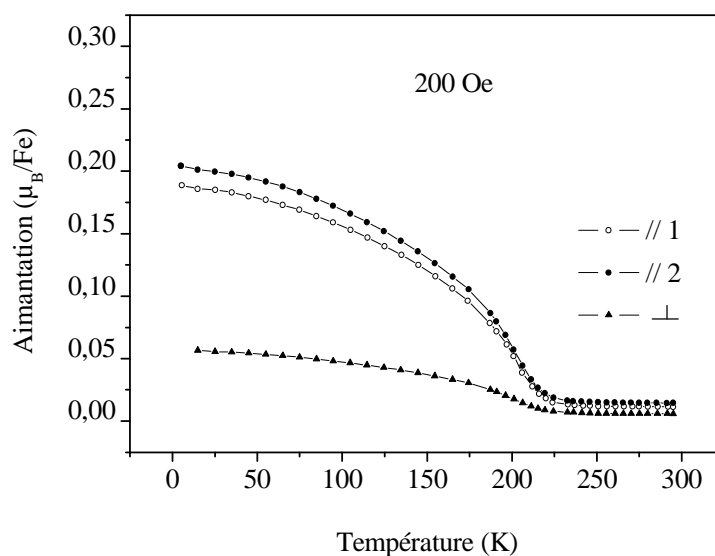


Fig. VI.15. Aimantation en fonction de la température dans deux directions perpendiculaires entre elles dans le plan ($//1$ et $//2$) et dans une direction perpendiculaire au plan de la couche (\perp) pour un dépôt de GaFeO_3 de 200 nm d'épaisseur sur $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$. On observe que la température de Néel reste constante à 215K.

L'insertion de l'ITO n'a pas d'influence sur la température de Néel de la couche mince de GaFeO_3 qui est toujours égale à 215 K. On retrouve également l'isotropie magnétique dans le plan de la couche observée pour les dépôts de GaFeO_3 directement sur YSZ. Comme la conservation des six variants du GFO sur $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$ a été démontrée dans l'étude structurale des couches minces de GFO/ITO/YSZ, le comportement isotrope du GFO dans le plan sur l'électrode d'ITO était attendu. La direction de difficile aimantation reste le long de l'axe b, perpendiculaire au plan de la couche. La courbe d'aimantation en fonction du champ à 5 K est représentée sur la figure VI.16. La valeur de l'aimantation à saturation de $0,66 \mu_B/\text{Fe}$ à 5K est légèrement inférieure à celle observée pour un dépôt direct sur YSZ(100).

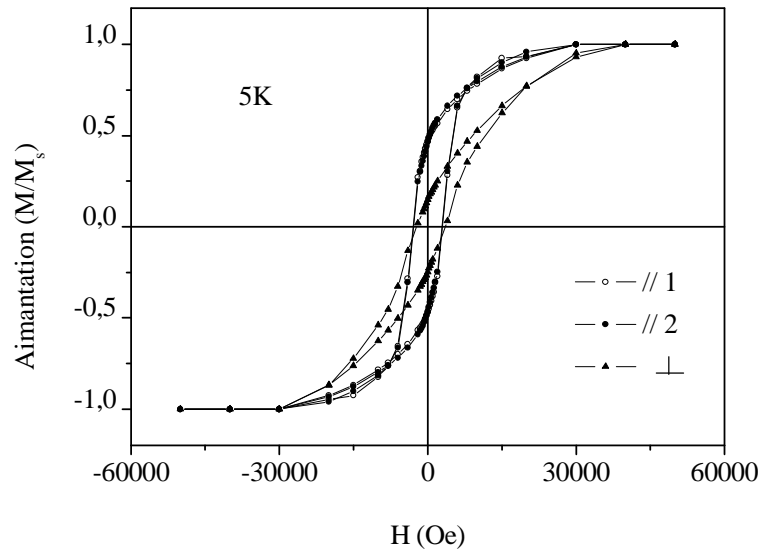


Fig.VI.16. Aimantation en fonction du champ mesurée à 5K dans deux directions perpendiculaires entre elles dans le plan et dans une direction perpendiculaire au plan de la couche pour un dépôt de GaFeO_3 de 200 nm d'épaisseur sur $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$.

Kundaliya *et al.*²¹ ont observé une variation de la valeur d'aimantation à saturation avec la nature du substrat utilisé. Ils expliquent cette variation par un changement de contraintes entre la couche et le substrat. Plus la contrainte exercée sur le film est importante, plus la couche a tendance à relaxer et donc à présenter des propriétés proches du matériau massif. Dans notre cas, l'épaisseur des couches déposées laisse penser que les couches sont toujours relaxées, par contre, la différence des températures initiales d'élaboration des films de GFO, sur $\text{YSZ}(100)$ (900°C) et sur $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$ (sous gradient de température) peut entrer en jeu. Nous avons en effet montré dans le chapitre précédent que la cristallisation du GFO était optimale à 900°C . Les premières couches de GaFeO_3 déposées à plus basse température peuvent donc présenter des propriétés magnétiques différentes et ainsi expliquer cette diminution de l'aimantation.

La valeur du champ coercitif reste du même ordre de grandeur que celui mesuré pour un dépôt sur $\text{YSZ}(100)$ avec une valeur de 2700 Oe.

Les couches minces de GaFeO_3 déposées sur $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$ semblent posséder des propriétés cristallographiques et magnétiques tout à fait similaires à celles des dépôts effectués directement sur YSZ .

Ce système $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$ apporte donc bien une possibilité d'étude des propriétés électriques des couches minces de GaFeO_3 .

VI. 2. e. Caractérisation électrique des couches minces de GFO/ITO

(Mesures effectuées en collaboration avec W. Jo, J.H. Lee, M. Choi, Ewha womans University, Séoul, Corée du Sud.)

Dans cette partie nous allons étudier les propriétés électriques des couches minces du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ déposées sur électrode conductrice d'ITO(100)/YSZ(100), avec $0,8 < x < 1,4$. La littérature explique la polarisation du GFO par le déplacement des atomes de gallium dans les sites tétraédriques²² Ga_1 ou bien par le mouvement des atomes de fer dans les sites octaédriques²³ Fe_1 , Fe_2 et Ga_2 . Nous avons donc cherché à étudier la variation de la polarisation en fonction du rapport Fe/Ga afin d'approcher expérimentalement l'origine de la polarisation du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

VI. 2. e. i. Caractérisation par microscopie à force électrique (EFM)

La figure VI.17. montre les images EFM obtenues pour les couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,8 < x < 1,4$) déposées sur ITO(100)/YSZ(100). Le contraste obtenu sur l'image correspond à l'observation de différents domaines électriques polarisés hors du plan de la couche. Ce dispositif de mesure a permis d'observer localement des cycles de polarisation en fonction de la tension appliquée pour toutes les compositions des couches minces. Ces cycles présentent une forme pouvant être attribuée à un comportement ferroélectrique des couches minces.

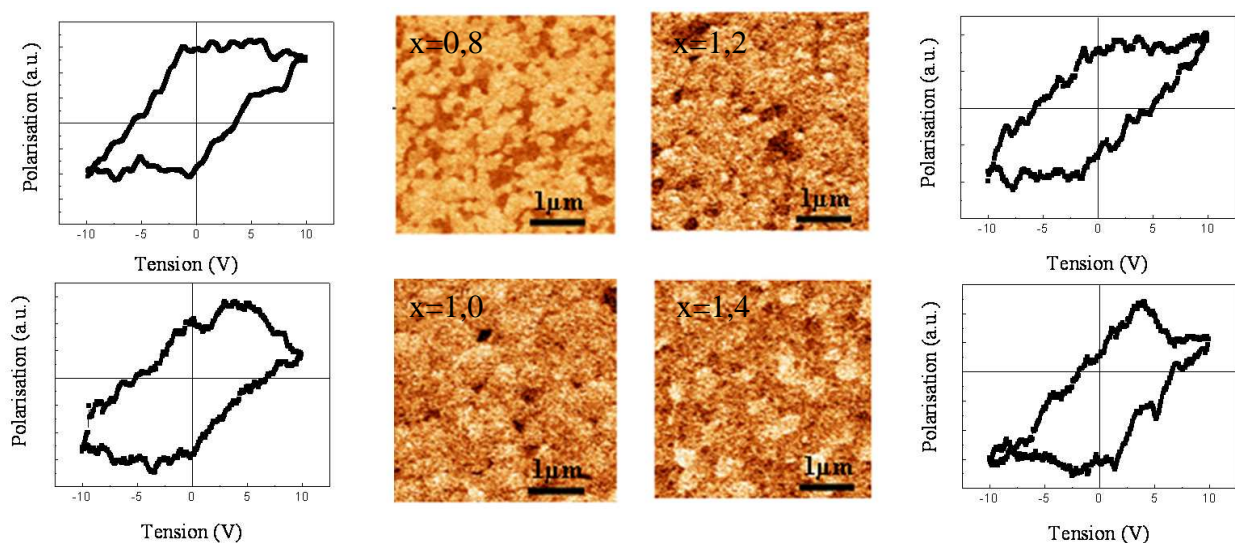


Fig.VI.17. Images EFM et cycles d'hystérésis ferroélectriques microscopiques obtenus par EFM pour des couches minces de composition $x = 0,8, 1,0, 1,2$ et $1,4$.

Le cycle d'hystérésis microscopique met en effet en évidence un retournement local de la polarisation de la couche mince. Cependant les mesures EFM sont sensibles aux charges de surface et à l'effet piézoélectrique. La distinction de l'effet piézoélectrique d'un réel renversement de polarisation est délicate car un effet piézoélectrique engendre une variation de la topographie de surface lors du passage de la pointe par laquelle la tension est appliquée. Cette variation de topographie génère une déflexion de la pointe qui s'ajoute aux déflexions dues aux variations des polarisations de surface. Il est donc difficile de conclure quant à la réalité du comportement ferroélectrique des couches minces.

Nous nous sommes également intéressés à l'écriture de domaines électriques sur la couche mince. On considère une région d'environ $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (région III). On balaye alors une région de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ (région II) contenue dans cette zone avec une pointe maintenue à une tension de -10 V afin « d'écrire », d'imposer une direction de polarisation. Le balayage est ensuite effectué sur une sous-région (région I) avec une tension de pointe à $+10 \text{ V}$. La tension de pointe est ensuite annulée pour la « lecture ».

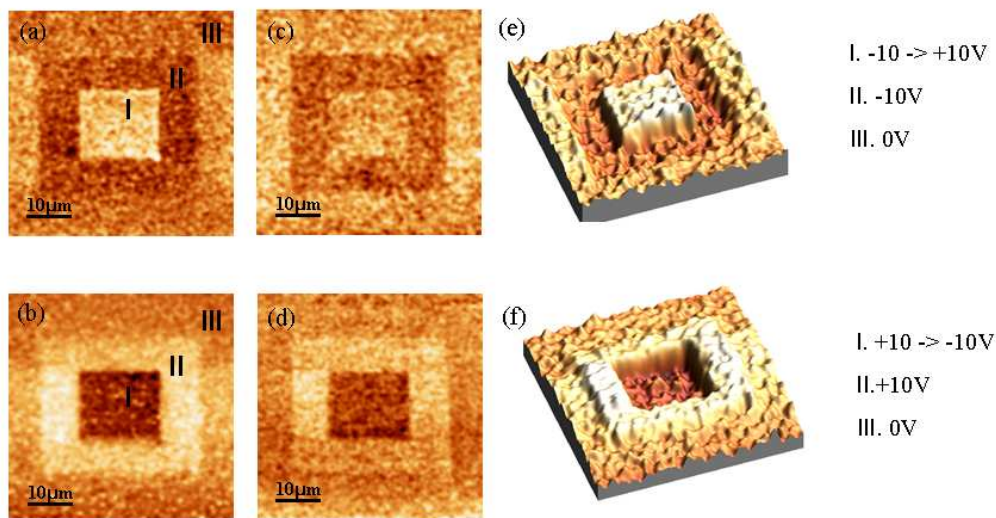


Fig.VI.18. « Ecriture-Lecture » de domaines de polarisation électrique, a) écriture des régions II et I sur une couche mince de composition $x = 1,2$, b) idem avec des polarisations inversées, e) et f) visualisation 3D de la polarisation de la couche mince, c) et d) opérations et observations identiques sur une couche mince de composition $x = 1,4$

L'obtention de contraste entre les différentes régions I, II et III par observation EFM montre un retournement de polarisation avec le changement de la tension appliquée par la pointe de -10 V à $+10 \text{ V}$. Une étude de l'évolution dans le temps du motif a été réalisée. Une image a été

prise toutes les quatre minutes pendant 1 heure. La figure VI.19. représente des images prises après 4, 20, 40 et 60 minutes.

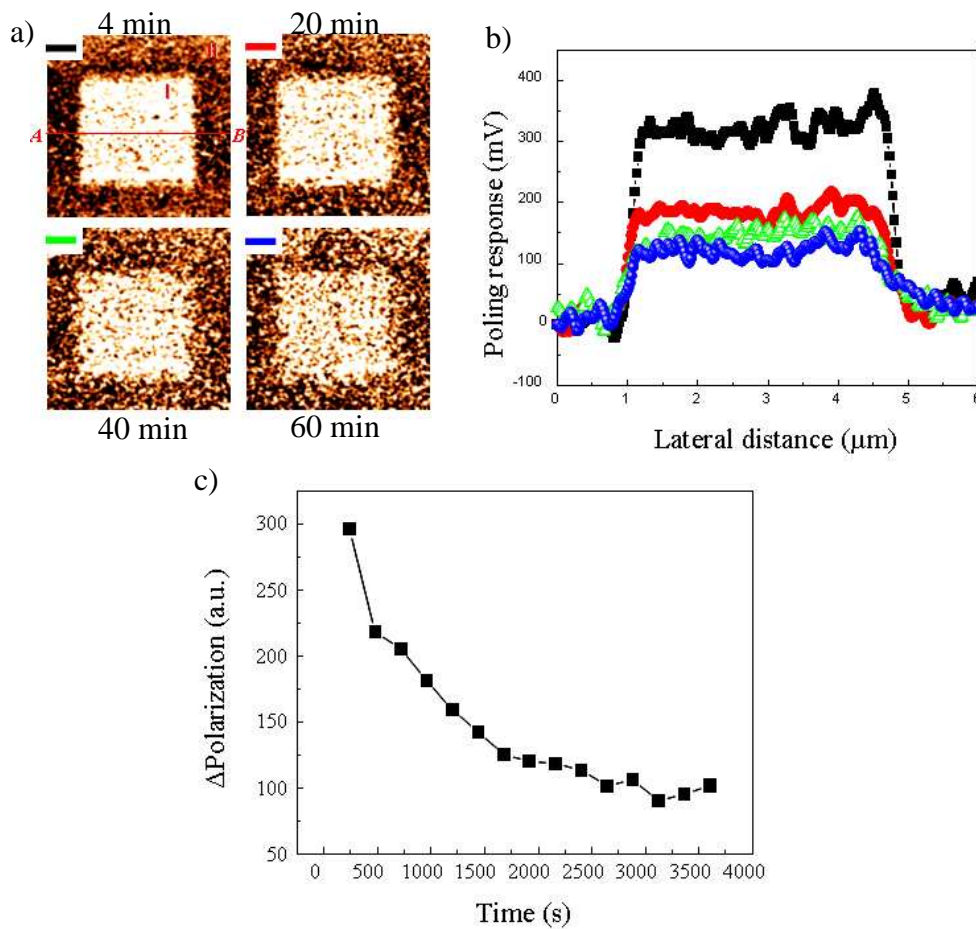


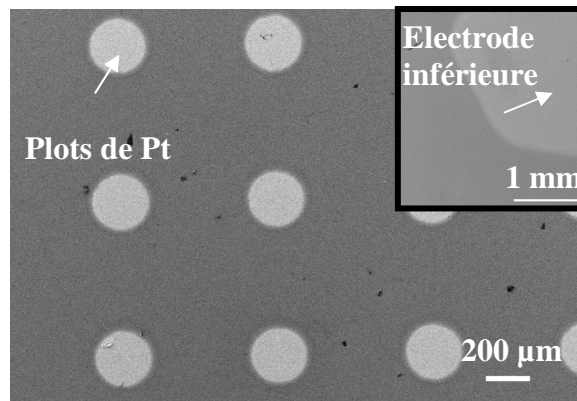
Fig.VI.19. a) Evolution de la réponse de l'échantillon en fonction du temps b) polarisation sur une section A-B de la surface, c) variation de polarisation de la surface en fonction du temps.

La figure VI.19. montre l'évolution temporelle de la variation de polarisation de l'échantillon par EFM. La polarisation rémanente décroît avec le temps assez brutalement au cours des 2000 premières secondes puis sa valeur se stabilise. Cette forte et rapide chute de polarisation en début d'observation peut s'expliquer par un simple effet de charge de surface, non relié à une polarisation de surface propre aux propriétés électriques du matériau. Les charges accumulées à la surface sont rapidement évacuées par des courants de fuite au sein de la couche mince. Seul le signal stable mesuré après 2000 secondes peut être attribué aux propriétés électriques intrinsèques des couches minces.

L'obtention de cycles d'hystérésis locaux ainsi que l'observation de renversement de domaines électriques ne permettent pas à elles seules de conclure sur la ferroélectricité des couches minces.

VI. 2. e. ii. *Caractérisation macroscopique P-E*

Afin de vérifier la validité des mesures réalisées localement, des caractérisations électriques macroscopiques sont effectuées. Des plots de platine de $300\ \mu\text{m}$, correspondant à l'électrode supérieure, sont ensuite déposés sur la surface du film de GFO par pulvérisation cathodique à température ambiante.



FigVI.20. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des électrodes supérieures pour les caractérisations électriques macroscopiques. En insert on observe l'électrode inférieure.

Les mesures ont été réalisées par TF analyser à température ambiante mais aussi à 73 K sur des dépôts de GFO de 200 nm d'épaisseur. La figure VI.21. a) montre les cycles obtenus pour une couche mince de GFO déposée dans les conditions optimales sur une électrode d'ITO(100)/YSZ(100). L'allure des cycles est comparable à celle des cycles obtenus par Sun *et al.*⁶. Ces cycles d'hystérésis ne mettent pas en évidence une saturation pour les tensions maximales appliquées. L'absence de saturation et de point d'inflexion sur le cycle, même à basse température, ne permettent pas de conclure sur la ferroélectricité des couches minces. En effet, l'obtention de tels cycles peut s'expliquer par de forts courants de fuite comme dénoncé par J. F. Scott²⁴. La figure VI.21. montre le cycle obtenu pour un échantillon présentant des courants de fuite, ici, une peau de banane.

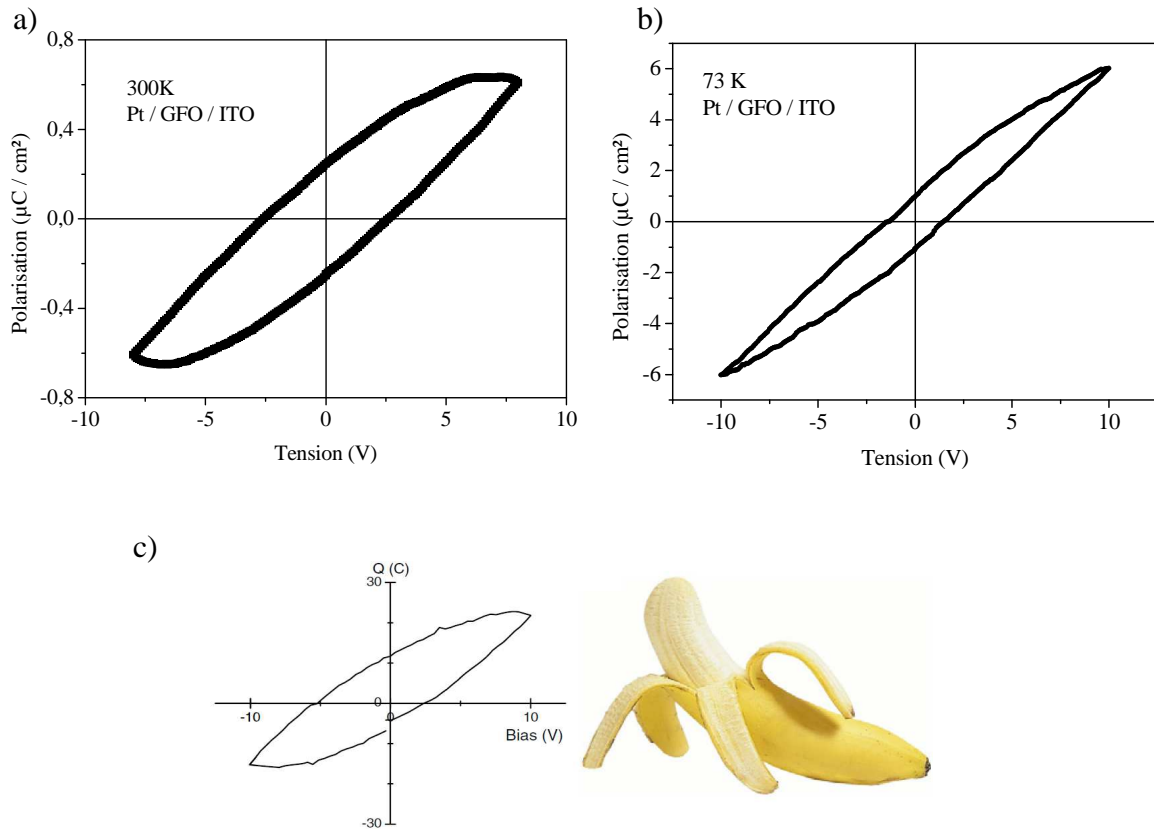


Fig.VI.21. Cycles d'hystérésis obtenus pour une couche mince de GFO déposée sur électrode conductrice d'ITO(100)/YSZ(100) a) à température ambiante, b) à 73K, c) mesure réalisée sur une peau banane (tiré de J.F. Scott et al.²⁴)

La mesure macroscopique utilisant deux électrodes conductrices planes donne accès uniquement au renversement de la charge Q . Si l'on considère un matériau isolant idéal entre deux électrodes planes, la relation entre la charge Q et la polarisation P est donnée par :

$$Q = 2.P_r.A ,$$

où P_r est la polarisation rémanente et A est la surface des électrodes.

Pour un matériau diélectrique réel, il faut considérer la conductivité électrique du matériau σ qui entre en jeu et la relation précédente entre la charge Q et la polarisation P devient :

$$Q = 2.P_r.A + \sigma.E.A.t ,$$

où σ est la conductivité électrique du matériau, E le champ électrique appliqué et t le temps de mesure. Les pertes diélectriques étant proportionnelles à la conductivité électrique σ , pour un matériau présentant de forts courants de fuite, la mesure macroscopique donne en réalité accès à la charge définie par :

$$Q = \sigma.E.A.t .$$

Des cycles d'hystérésis peuvent donc être obtenus pour des matériaux non ferroélectriques présentant des forts courants de fuite.

Nous allons à présent nous intéresser à ces courants parasites.

VI. 2. e. iii. Caractérisation I-V

La mesure des courants de fuite correspond à l'étude de courbes $I=f(V)$. On applique entre l'électrode inférieure d'ITO(100)/YSZ(100) et l'électrode supérieure de platine (plots de 300 μm de diamètre), une tension comprise entre +10V et -10V et on mesure le courant qui traverse la structure.

Rappelons qu'un matériau ferroélectrique se doit d'être isolant et que ces courants, dits courants de fuites, doivent être les plus faibles possible afin de limiter les artefacts observés précédemment. Ces courants de fuite dépendent notamment des conditions de dépôt de la couche mince de GFO⁶, mais aussi de l'électrode inférieure utilisée. Une mesure dans de bonnes conditions n'est possible que si les courants de fuite sont inférieurs à 10^{-7} A à température ambiante²⁵. La figure VI.22. donne les courbes $I=f(V)$ obtenues pour les couches minces de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0,8 < x < 1,4$) déposées sur ITO(100)/YSZ(100). Les courbes $I=f(V)$ mettent en évidence des courants de fuite très importants avec une valeur de courant qui atteint 10^{-2} A.

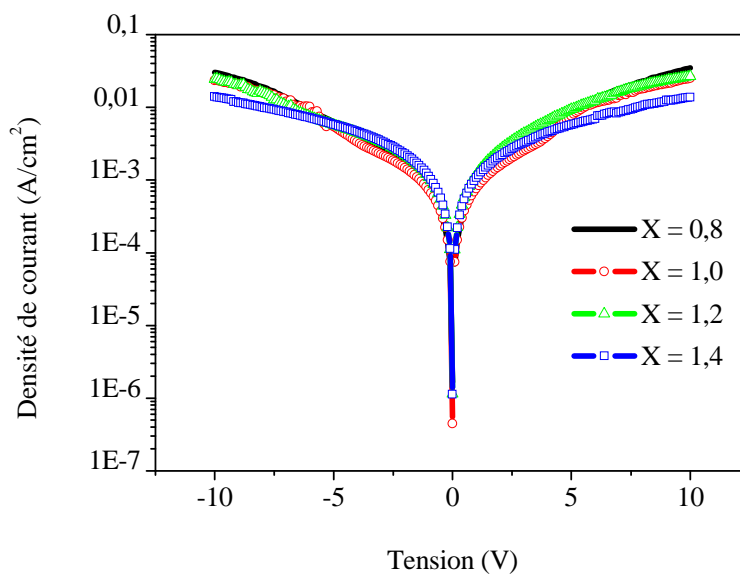


Fig.VI.22. Courbes $I=f(V)$ pour des couches minces de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0,8 < x < 1,4$), déposées sur électrode conductrice d'ITO(100)/YSZ(100) mettant en évidence de forts courants de fuite

La valeur de densité de courant parasite semble indépendante de la composition. Ces forts courants de fuite ne permettent pas de poursuivre l'étude des propriétés électriques macroscopiques des couches minces. Le retournement de polarisation observé lors des mesures réalisées localement est probablement dû à des artefacts causés par les forts courants de fuite.

Ces courants de fuite importants peuvent avoir plusieurs origines possibles, par exemple :

- i) Un relief trop important de l'électrode conductrice peut générer des courts circuits au sein de l'empilement.
- ii) Une interdiffusion des couches peut générer des phases parasites qui modifient les propriétés électriques du GaFeO_3 .
- iii) Un défaut de stœchiométrie des films de GaFeO_3 ou la présence de lacunes d'oxygène au sein du film peuvent rendre le film de GaFeO_3 conducteur.
- iv) La croissance colonnaire peut induire des canaux de conduction entre les deux électrodes conductrices.

Les hypothèses i) et ii) sont exclues par les caractérisations AFM réalisées sur les films d'ITO et par l'analyse EDX en mode STEM qui montrent respectivement une excellente planéité de l'électrode inférieure conductrice et une bonne qualité chimique de l'interface GFO/ITO. Le caractère parfaitement isolant des films de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,8 < x < 1,4$) déposés sur YSZ (100) rend peu probable l'hypothèse iii) (La résistance des films mesurée par mesure « quatre points » dépassent la limite de l'appareillage de $10^{10} \Omega$).

La présence de points chauds dus à la structure en colonne des films pourrait être à l'origine de ces forts courants de fuite.

VI. 3. Dépôts sur électrode conductrice de Pt(111) /Ti/SiO₂/Si(001)

Les substrats utilisés dans cette partie sont des substrats de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) commercialisés par Inostek (Inostek Inc. Korea). Les épaisseurs de platine, de la couche d'adhésion de titane, et de la couche de SiO₂ sont respectivement de 150 nm, 10 nm et 300 nm (épaisseurs confirmées par la microscopie électronique en transmission). Les empilements du type Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) sont largement utilisés pour les caractérisations des couches minces ferroélectriques du fait des très bonnes propriétés conductrices du platine. Ce système est notamment utilisé pour la caractérisation de matériaux ferroélectriques comme le PZT ou BaTiO₃²⁶⁻²⁸ ou bien encore le composé multiferroïque BiFeO₃²⁹.

Ces substrats présentent une rugosité moyenne de $1,4 \pm 0,2$ nm. La présence de la couche amorphe SiO₂ ne permet pas la croissance épitaxiée du platine. La direction de croissance du platine est [111], la rocking curve donne une largeur à mi-hauteur autour du pic (111) de $1,4 \pm 0,1^\circ$ et le film est aléatoirement orienté dans le plan du substrat.

VI. 3. a. Dépôt de GFO sur électrode Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001)

La stabilité thermique de ces substrats sous atmosphère oxydante est limitée du fait de la tendance de la couche d'adhésion de Ti à s'oxyder pour former une couche TiO_x à haute température sous atmosphère oxydante. La figure VI.23. montre une image de microscopie électronique à balayage d'un film de GaFeO₃ déposé directement à 900°C sur substrat Pt(111)/Ti/SiO₂/Si (001) et met en évidence des craquelures et une détérioration du film dues à la dégradation de la couche de platine à 900°C sous 1 mbar O₂ :N₂.

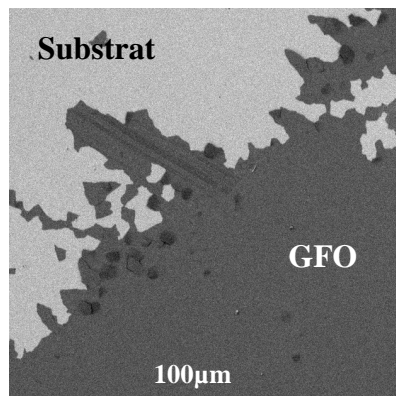


Fig.VI.23. Image de microscopie électronique à balayage de la surface d'un dépôt de GFO sur substrat Pt(111)/Ti/SiO₂/Si (001) à 900°C sous 1 mbar O₂ :N₂.

Les dépôts de GaFeO_3 sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ débuteront donc à 600°C pour se terminer à 900°C sous 1mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ pour éviter la dégradation du substrat mais aussi afin de limiter les phénomènes de diffusion éventuels aux interfaces observés lors du dépôt utilisant la couche inférieure d'ITO. La figure VI.24. montre le diffractogramme obtenu pour un dépôt de GFO sous gradient de température de 600°C à 900°C sous 1 mbar $\text{O}_2:\text{N}_2$ sur substrat $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$.

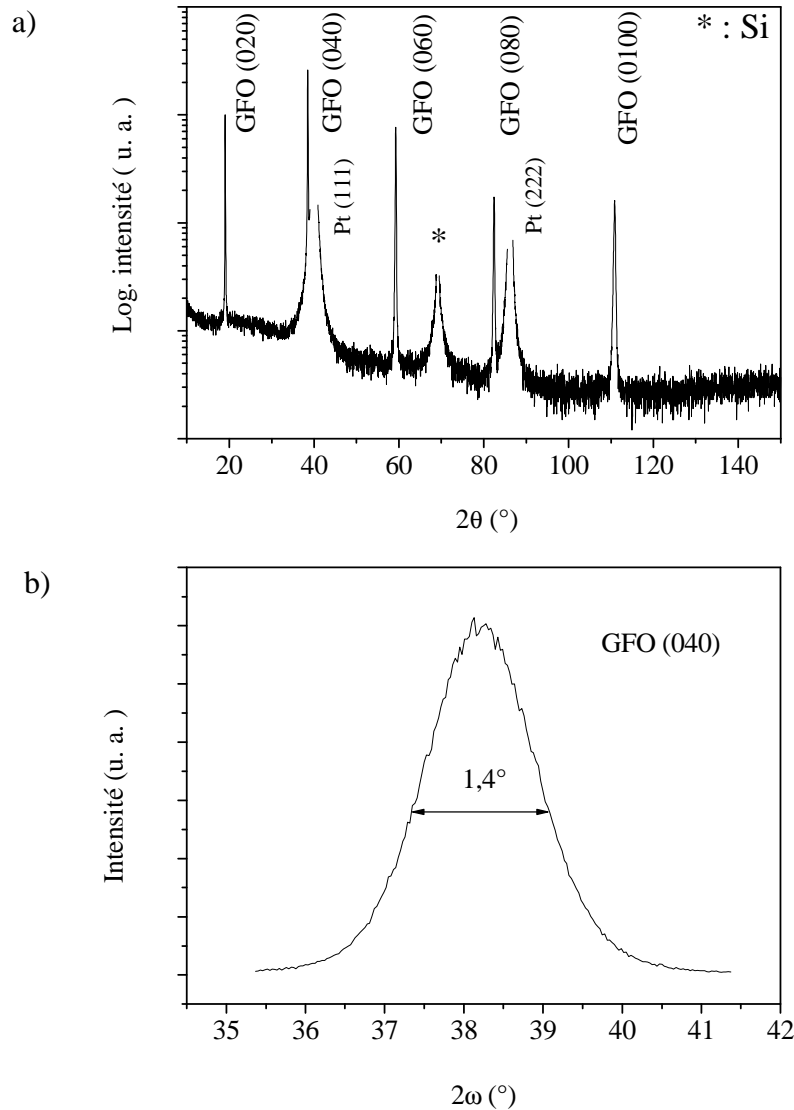


Fig.VI.24. a) Diffractogramme mettant en évidence une orientation $(0k0)$ du GFO déposé sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$, b) rocking curve obtenue pour le pic GFO(040) sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$

L'orientation (0k0) observée pour la couche de GFO sur Pt(111) s'explique par les relations d'épitaxie entre les distances interatomiques observées pour la surface Pt(111) et les paramètres c_{GFO} et a_{GFO} décrites figure VI.25.

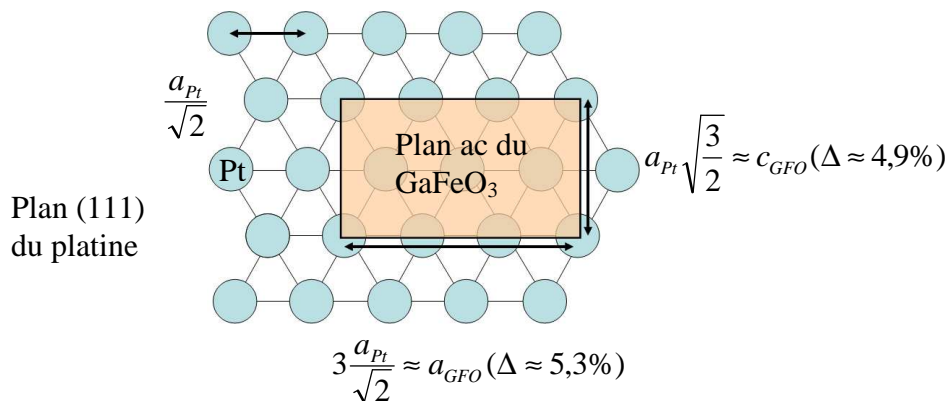


Fig.VI.25. Schéma des distances de cohérence entre les distances interatomiques du plan (111) du platine et les paramètres a et c du GaFeO_3 .

La qualité cristalline des films obtenus est assez bonne avec une largeur à mi-hauteur de rocking curve (FWHM) de $1,4^\circ$ pour le pic (040) du GFO, alors que cette valeur est déjà de $1,4^\circ$ pour le pic (111) du platine. Aucune phase parasite n'est observée.

La caractérisation par φ -scan, réalisée sur les réflexions {311} du platine et {062} du GFO a confirmé le caractère aléatoirement orienté du platine et donc également du GFO dans le plan. Les directions des paramètres a_{GFO} et c_{GFO} sont aléatoirement distribuées dans le plan de la couche.

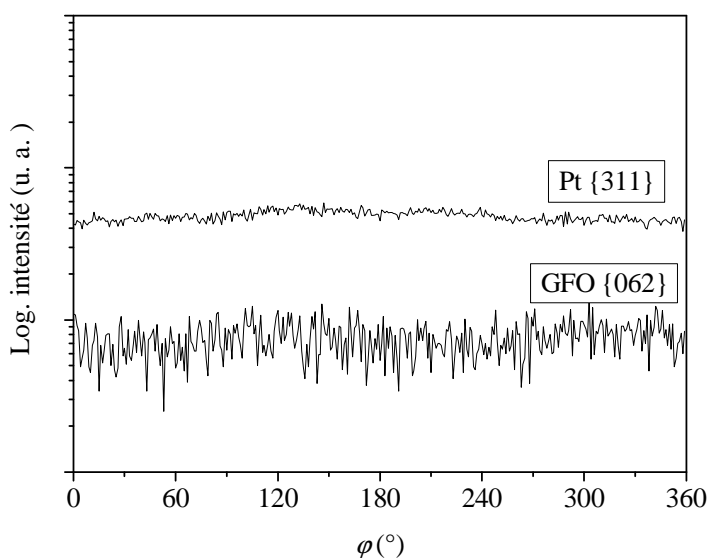


Fig.VI.26. φ -scan des réflexions {311} et {062} du platine et du GaFeO_3 .

La microscopie électronique en transmission d'une vue transverse d'un dépôt de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=1,4$) de 40 nm d'épaisseur permet de visualiser l'empilement $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ et de constater une croissance colonnaire du GaFeO_3 . L'imagerie en haute résolution met en évidence la qualité du film de GFO et permet de visualiser les plans (0k0) du GFO.

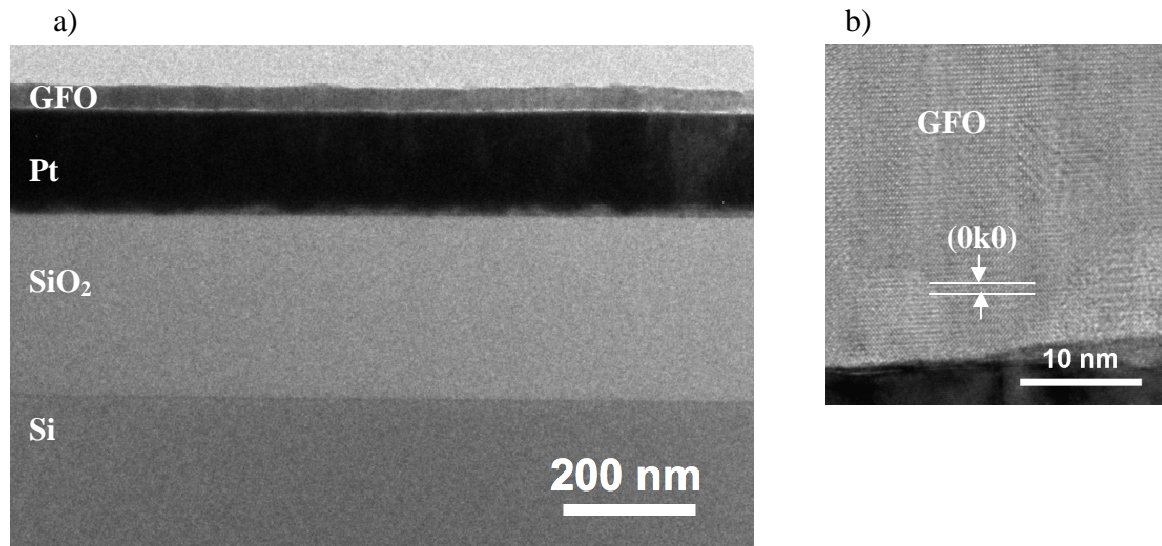


Fig.VI.27. Images de microscopie électronique en transmission d'une coupe de l'empilement $\text{GFO}(010)/\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ a) vue de l'ensemble de l'empilement, b) image en haute résolution de l'interface GFO/Pt et visualisation des plans $\text{GFO}(0k0)$.

Une étude de cet empilement par analyse EDX a permis de déterminer un profil de concentration des éléments présents au niveau des interfaces. La figure VI.28. représente l'évolution du pourcentage massique des espèces présentes le long d'une vue transverse pour une couche de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=1,4$) déposée sur substrat de $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$. Le changement brusque de concentration au niveau de l'interface est le signe de l'absence d'interdiffusion entre l'oxyde et le platine.

La mesure, tout comme l'imagerie en contraste chimique HAADF en mode STEM, met en évidence une migration du Ti dans la couche de platine. Du titane est en effet détecté jusqu'au niveau de l'interface GaFeO_3/Pt , formant ainsi une couche d'épaisseur estimée entre 10 et 15 nm au niveau de la surface de l'électrode de platine. Aucune trace de Ti n'a cependant été détectée dans l'oxyde.

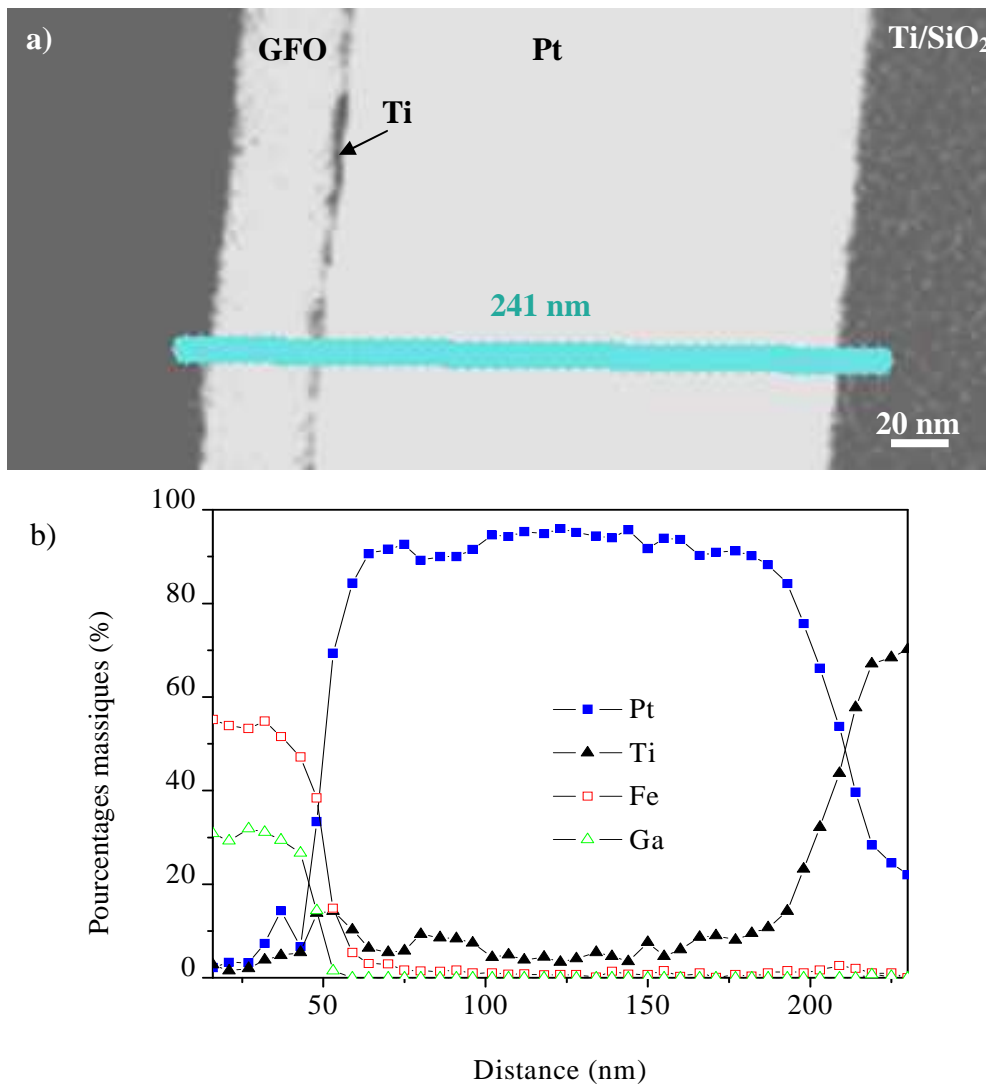


Fig.VI.28. Analyse chimique de l'interface $\text{GFO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ par analyse EDX, a) parcours de l'analyse, b) profil de concentration des espèces présentes.

L'image obtenue d'une vue plane d'une couche mince de GaFeO_3 de 150 nm d'épaisseur sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ permet de déterminer un diamètre moyen des colonnes de croissance de 100 nm. Le diamètre des colonnes est donc environ cinq fois plus important que celui mesuré pour des dépôts sur $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$ et sur $\text{YSZ}(100)$.

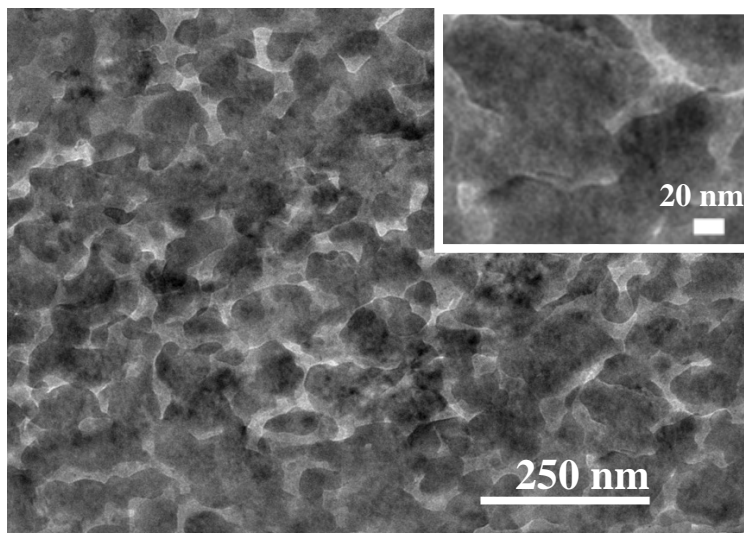


Fig. VI.29. Image d'une vue plane d'un dépôt de GaFeO_3 sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$.

VI. 3. b. Caractérisation magnétique des couches minces sur électrode de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001)

La figure VI.30. montre l'évolution de l'aimantation d'une couche mince de 150 nm d'épaisseur de $\text{GaFeO}_3/\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ en fonction de la température. La mesure, réalisée le long de deux directions perpendiculaires dans le plan ($//1$ et $//2$) sous 200 Oe, montre un comportement magnétique isotrope dans le plan de la couche. Ce résultat est cohérent avec l'emploi des substrats de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si (001) qui conduisent à une orientation aléatoire des directions dans le plan de la couche et donc à une distribution aléatoire de la direction de facile aimantation dans le plan.

On ne constate aucun changement de la température de Néel, qui est encore de 215 K pour un dépôt sur Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001). La direction perpendiculaire au plan correspond, comme observé pour les dépôts sur les substrats étudiés jusqu'alors, à une direction de difficile aimantation.

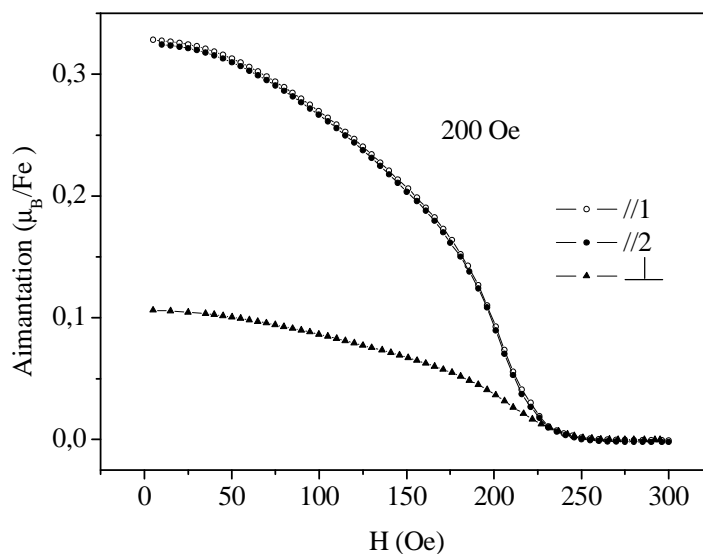


Fig.VI.30. Aimantation en fonction de la température dans deux directions perpendiculaires dans le plan ($//1$ et $//2$) et dans une direction perpendiculaire au plan de la couche (\perp) pour un dépôt de GaFeO_3 de 200 nm d'épaisseur sur Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001). On observe que la température de Néel est d'environ 215 K.

La courbe d'aimantation en fonction du champ à 5 K présentée sur la figure VI.31., met en évidence l'obtention d'un cycle pour une couche mince de GaFeO_3 déposée sur

Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001). Le champ coercitif à 5 K est d'environ 3500 Oe et l'aimantation à saturation est de 0,78 μ_B/Fe .

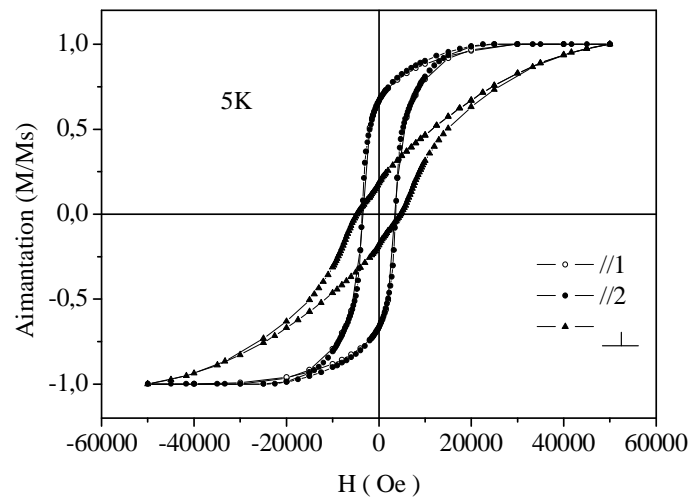


Fig.VI.31. Aimantation en fonction du champ mesurée à 5K dans deux directions perpendiculaires dans le plan et dans une direction perpendiculaire au plan de la couche pour un dépôt de GaFeO_3 de 200 nm d'épaisseur sur Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001).

Le comportement est isotrope dans le plan, la direction de difficile aimantation reste la direction perpendiculaire au plan de la couche, c'est-à-dire, le long de la direction de l'axe b_{GFO} . Le champ coercitif est de 3750 Oe, ce qui est légèrement plus important que pour les dépôts réalisés précédemment sur YSZ(100) (3750 Oe contre 2750 Oe).

L'aimantation à saturation à 5 K du GFO déposé sur l'électrode de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) est du même ordre de grandeur que pour les dépôts directs sur substrats YSZ(100) (0,78 μ_B/Fe contre 0,79 μ_B/Fe). Ceci permet de conclure que la couche enrichie en Ti à la surface du platine, mise en évidence par l'étude par microscopie électronique en transmission couplée à l'analyse EDX, n'altère pas les propriétés magnétiques des films.

VI. 3. c. Caractérisation électrique des couches minces de GFO sur électrode

Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001)

(Mesures effectuées en collaboration avec W. Jo, J.H. Lee, M. Choi. Ewha Womans University, Séoul, Corée du Sud)

Les précédentes caractérisations électriques des couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sur électrode inférieure conductrice d'ITO ont mis en évidence l'importance des courants de fuite.

C'est pourquoi nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de ces éventuels courants de fuite lors de la caractérisation électrique des dépôts de GaFeO_3 sur cette nouvelle électrode de platine polycristallin.

VI. 3. c. i Caractérisation I-V

La figure VI.32. donne une comparaison des courbes $I=f(V)$ mesurées pour une couche mince de GaFeO_3 déposée sur substrat de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) et sur électrode ITO(100)/YSZ(100), avec comme électrode supérieure des plots de platine d'un diamètre fixe de 300 μm .

On remarque que les courants de fuite sont nettement plus faibles lorsque la couche mince est déposée sur substrat de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001). Pour des conditions de dépôt identiques de GFO, les fuites sont diminuées d'un facteur 10^3 sur substrat Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) en comparaison avec le dépôt sur ITO(100)/YSZ(100).

La valeur de ces courants atteint $1,5 \cdot 10^{-5}$ A aux valeurs de tensions élevées (+/-10 V).

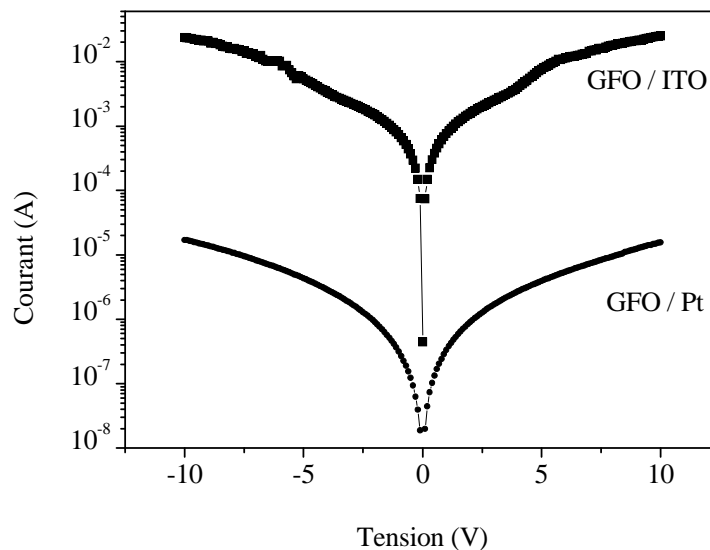


Fig.VI.32. Courbes $I=f(V)$ pour une couche mince de GFO déposée sur électrodes conductrices de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) et sur électrode conductrice d'ITO(100)/YSZ(100)

Ce résultat démontre l'importance du choix de l'électrode inférieure conductrice pour la caractérisation des propriétés électriques.

Remarque :

Des mesures d'hystérésis des courbes $I=f(V)$ ont permis de mettre en évidence un comportement de type ReRAM³⁰ (Resistive Random Access Memory).

La figure VI.33. montre une série de mesures mettant en évidence des sauts de résistance reproductibles pour des valeurs de tensions seuil fixes de valeurs environ égales à +0,3V et -0,1V. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le professeur S-W. Cheong, Rutgers University (New Jersey, USA). L'origine de ces valeurs de tension de seuil est encore inconnue.

L'origine de ce comportement observé principalement dans l'oxyde de Nickel^{31,32}, très intéressant en terme d'applications dans le domaine du stockage de l'information, est encore aujourd'hui discutée. On distingue deux types de variations de résistance : le premier est dit unipolaire et le saut de résistance ne dépend que de l'amplitude de la tension appliquée et non de sa polarité. Le second type de variation est dit bipolaire et la dépendance en fonction de la polarité est marquée.

Dans le cas du GaFeO_3 , le comportement est de type bipolaire.

Il existe principalement deux mécanismes³⁰ évoqués dans la littérature pour expliquer ces variations de résistance en fonction de la tension appliquée. Le premier (fig.VI.33.b) fait entrer en jeu la formation dans le matériau isolant de filaments conducteurs au niveau des joints de grain. La rupture est causée par un échauffement très localisé dû au passage du courant³³ et provoque les variations de résistance.

Le second mécanisme décrit une variation de résistance moins localisée, impliquant les interfaces. Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire ce type de comportement dans lesquels les lacunes d'oxygènes ou bien le piégeage des porteurs de charges sont évoqués.

Il est donc difficile de conclure quant à l'origine de ce comportement complexe. Nous tenterons par la suite, lors de l'étude microscopique de déterminer quel mécanisme peut être mis en jeu.

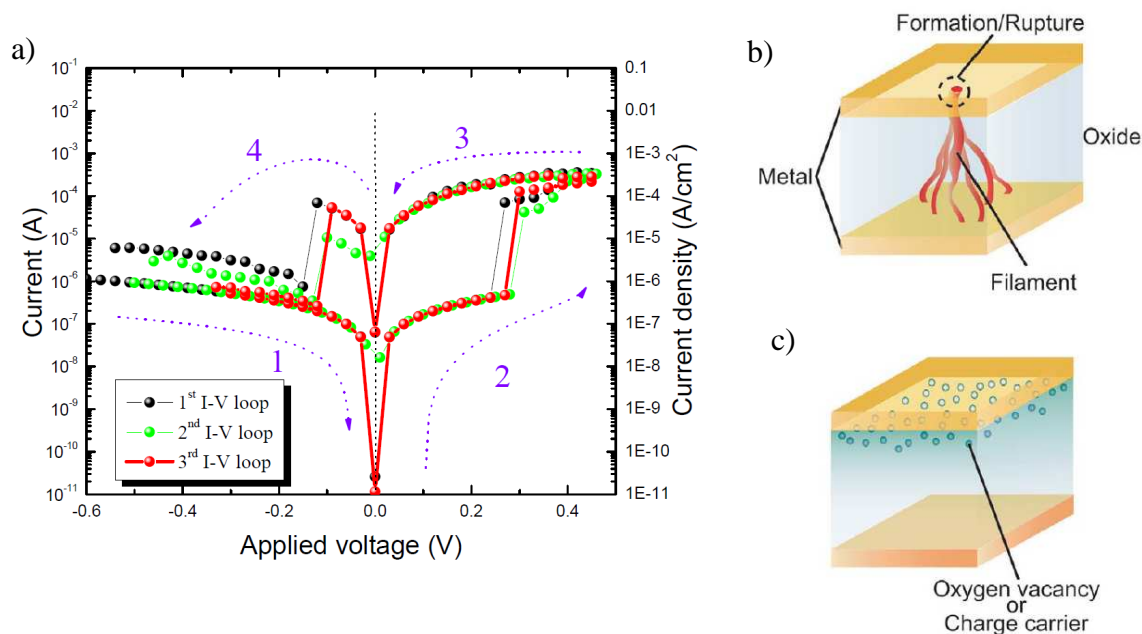


Fig.VI.33. a) Hystérésis de courbes $I=f(V)$ pour une couche mince de GaFeO_3 déposée sur électrode inférieure conductrice de $\text{Pt}(111)/\text{YSZ}(111)$ (Collaboration avec le prof. Cheong de l'université de Rutgers) et modèles proposés³⁰ : b) filament de conduction ou c) conduction au niveau de l'interface

Puisque les couches minces déposées sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ présentent de plus faibles courants de fuite que celles déposées sur $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$, nous avons également tenté d'obtenir des cycles d'hystérésis macroscopiques pour ces couches

VI. 3. c. ii. Caractérisation macroscopique P-E

Les mesures ont été réalisées par TF analyser à température ambiante mais aussi à 73 K sur des dépôts de GaFeO_3 de 200 nm d'épaisseur sur substrats conducteurs $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$.

La figure VI.34. montre l'allure des cycles obtenus pour une couche mince de GaFeO_3 déposée dans les conditions optimales sur substrats de $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$.

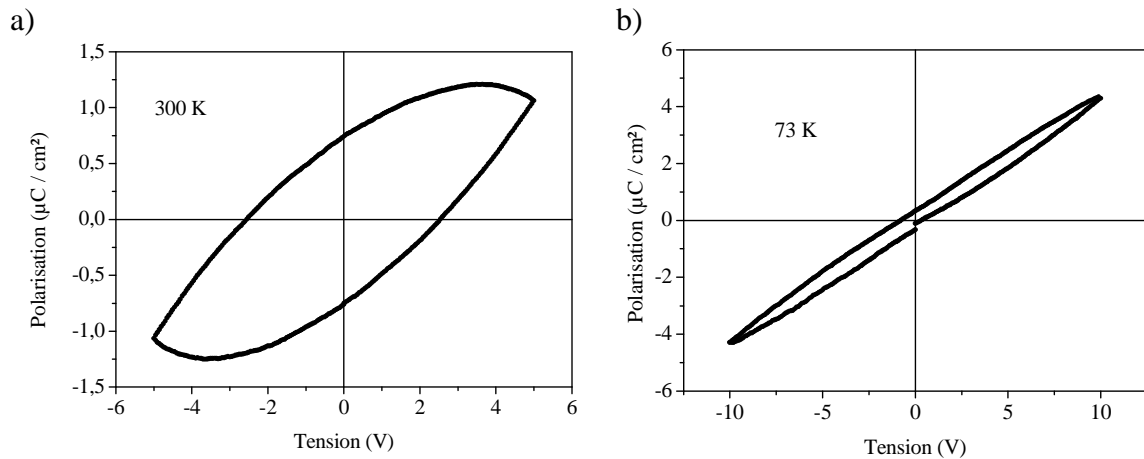


Fig.VI.34. Cycles d'hystérésis obtenus pour une couche mince de GFO déposée sur substrat de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) a) à température ambiante, b) à 73K

Malgré une diminution notable des courants de fuite, l'utilisation de platine polycristallin comme substrat conducteur ne permet pas d'obtenir des cycles d'hystérésis ferroélectriques, ni à température ambiante, ni à basse température. L'allure des cycles obtenus met en évidence un comportement où les courants de fuite sont encore présents et dominent le retournement de la charge Q .

Puisque la mesure par TF analyser ne permet pas de conclure sur la ferroélectricité des couches minces, nous nous sommes intéressés aux autres dispositifs de mesure permettant d'obtenir le renversement de polarisation comme Sawyer-Tower ou encore la méthode PUND. Cette dernière technique de mesure permet de soustraire la composante du signal due aux courants de fuite.

VI. 3. c. iii. Caractérisation Sawyer Tower

La figure VI.35. montre le résultat obtenu lors de la caractérisation d'une couche mince de GaFeO_3 déposée sur Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) par la méthode Sawyer-Tower. La mesure a été réalisée à une fréquence de 100 kHz avec une amplitude en tension de 10V.

Cette mesure ne met toujours pas en évidence de saturation de polarisation pour les valeurs de tensions élevées.

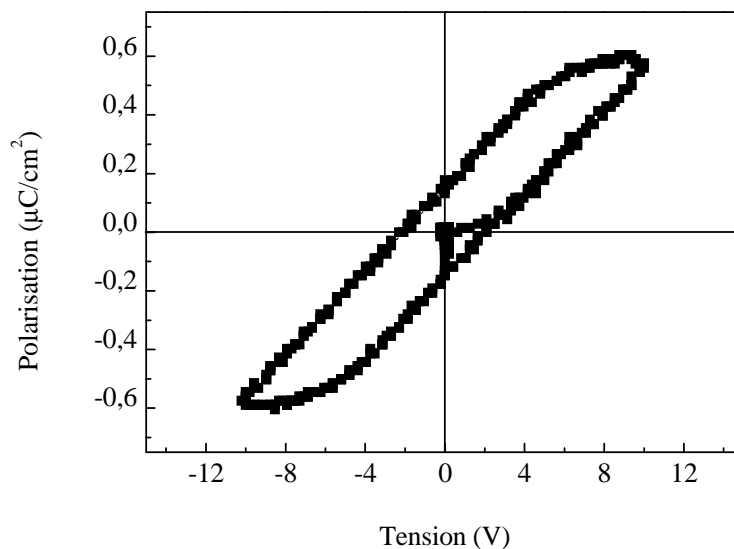


Fig.VI.35. Cycle d'hystérésis obtenu à température ambiante par la méthode Sawyer-Toyer pour une couche mince de GFO déposée sur substrat de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001).

Le cycle obtenu présente une allure comparable aux résultats précédemment obtenus et montre que les courants de fuite perturbent également la mesure par la méthode Sawyer-Tower.

VI. 3. c. iv. Caractérisation PUND

La méthode PUND est très utile afin de distinguer la réponse d'un matériau ferroélectrique de celle d'un matériau diélectrique présentant des courants de fuites³⁵. La figure VI.36. montre une comparaison des résultats obtenus par mesure TF analyser et par mesure PUND pour une couche mince de GFO déposée sur substrat conducteur de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001).

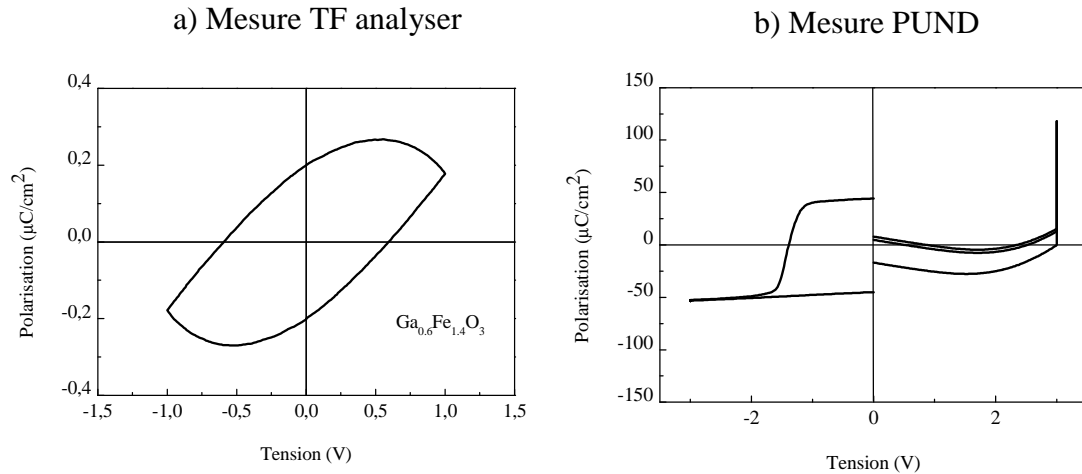


Fig.VI.36. Cycles d'hystérésis obtenus sur une couche de $\text{GFO}/\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ a) par mesure TF analyser, b) par mesure PUND.

Le résultat PUND met clairement en évidence l'absence de réponse ferroélectrique macroscopique de l'échantillon, aucun cycle d'hystérésis saturé n'étant obtenu, le signal observé précédemment est uniquement dû aux courants de fuite.

VI. 3. c. v. Caractérisation microscopique

La présence de forts courants de fuite peut être en partie due à la taille importante de l'électrode supérieure de platine (plots de $300\ \mu\text{m}$ de diamètre).

Nous nous sommes donc intéressés à une étude microscopique des couches minces par AFM à pointe conductrice (C-AFM).

Cartographie de courant

La surface d'une couche de GaFeO_3 de 200 nm d'épaisseur est balayée par une pointe conductrice, alors qu'une tension est appliquée entre la pointe et le substrat conducteur. On obtient ainsi une cartographie de courant de la surface sur des régions de quelques μm^2 . Cette étude a mis en évidence la présence de points chauds. Ces points chauds correspondent ici à des grains qui sont également responsables du relief de la couche.

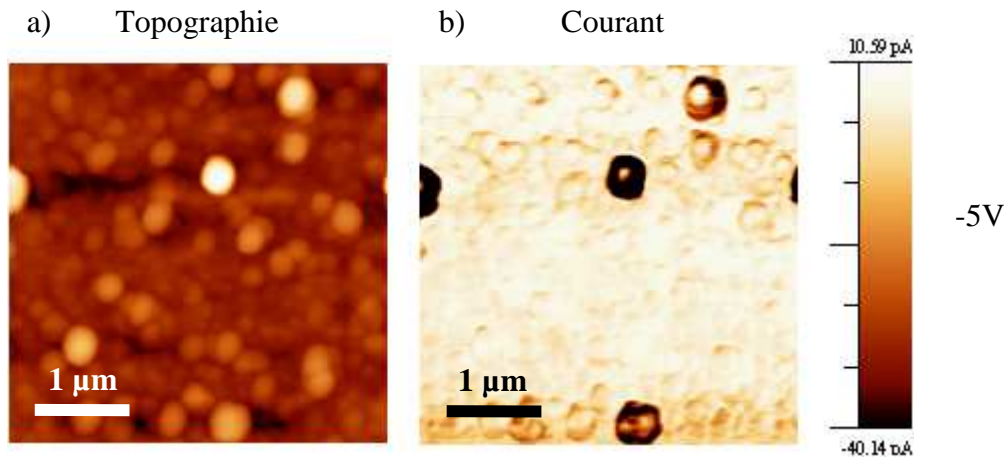


Fig.VI.37. Etude par microscopie à force atomique d'une couche de GaFeO_3 , a) topographie de la surface de l'échantillon, b) cartographie de courant, les points sombres correspondent aux courants élevés (la tension appliquée est négative).

Courbes $I=f(V)$

Les mesures de courant réalisées à l'aide de ce dispositif sur ces points chauds ont permis de montrer que les courants de fuite pouvaient atteindre le nanoampère pour des valeurs de tension de +/- 10V.

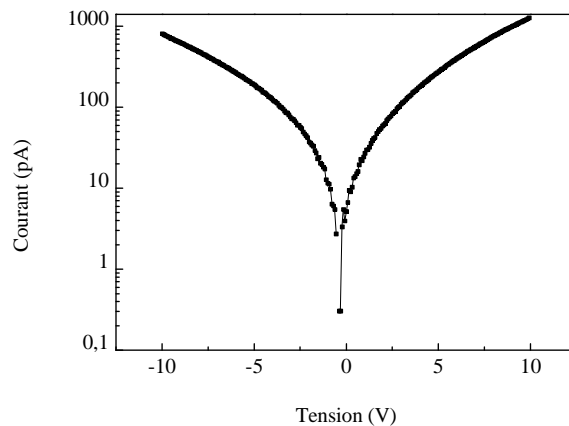


Fig.VI.38. Courbe $I=f(V)$ mesurée localement au niveau d'un point chaud localisé par cartographie de courant.

La présence de points chauds, mise en évidence par ces mesures locales, explique l'existence des forts courants de fuite à l'échelle macroscopique. En augmentant la taille de l'électrode supérieure à des dimensions de plusieurs centaines de microns, on augmente la probabilité de présence des défauts tels que ces points chauds.

L'observation de points chauds permet de supposer que le mécanisme responsable de l'effet Re-RAM observé macroscopiquement peut impliquer des filaments de conduction.

L'emploi de platine polycristallin en tant que substrat conducteur permet une croissance de qualité cristallographique raisonnable des couches minces de GaFeO_3 et la conservation de leurs propriétés magnétiques. L'absence de texture de la couche de platine conduit cependant à une distribution aléatoire de la direction de facile aimantation dans le plan.

Les caractérisations électriques montrent une importante diminution des courants de fuite ainsi qu'un effet de type Re-RAM. Ces courants de fuite sont tout de même encore présents et empêchent la mesure d'une éventuelle polarisation.

Il est difficile de se prononcer quant à l'influence de la fine couche riche en Ti à la surface de l'électrode de platine, aucune diffusion n'ayant été mise en évidence entre le Pt ou le Ti et la couche de GaFeO_3 lors de l'étude EDX par microscopie électronique en transmission.

VI. 4. Dépôts sur électrode conductrice de Pt(111)/YSZ(111)

L'emploi des substrats de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) fait que les directions des axes a_{GFO} et c_{GFO} sont aléatoirement distribuées dans le plan du film.

Nous nous sommes intéressés à la réalisation et à l'emploi d'une électrode inférieure de platine monocristalline afin de réduire le nombre de directions de facile aimantation dans le plan de la couche et d'améliorer la qualité cristallographique des films déposés pour se rapprocher du monocristal.

On peut rappeler que lorsque l'on envisage la croissance de GaFeO_3 (0k0) sur une surface de Pt(111), les désaccords de maille à prendre en considération sont ;

$$\frac{a_{\text{Pt}}}{\sqrt{2}} \approx \frac{1}{3} a_{\text{GFO}} \quad a_{\text{Pt}} \sqrt{\frac{3}{2}} \approx c_{\text{GFO}}$$

et sont respectivement de 5,3% et de 4,9%.

Malgré un désaccord de maille plus important que celui estimé entre l'ITO et GFO, une électrode de Pt(111) permet d'envisager la diminution du nombre de variants de GFO dans le plan observés lors de la croissance sur substrats YSZ(100) (fig.VI.39.).

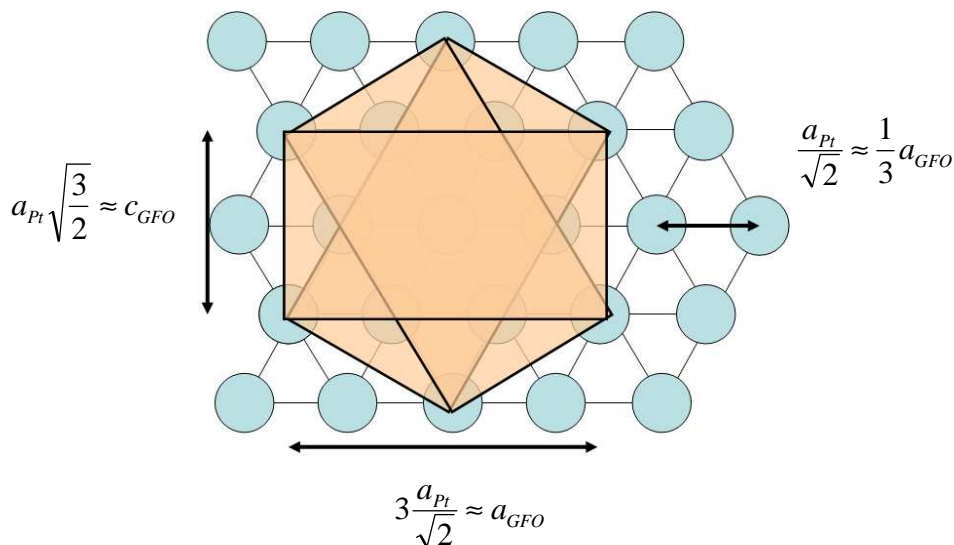


Fig.VI.39. Schématisation des orientations de croissance possibles du GaFeO_3 (0k0) sur une surface idéale de Pt(111)

VI. 4. a. Etat de l'art de la réalisation de dépôts de Pt(111)

Il est possible d'obtenir une orientation de croissance du platine (111) sur différents substrats comme les substrats de MgO orientés (111) ou encore les substrats de Al_2O_3 orientés (0001)³⁶, cependant les études les plus approfondies concernent les dépôts réalisés sur substrats d'YSZ (100) et (111). Afin d'obtenir une orientation cristalline dans le plan de l'électrode de platine, Hesse *et al.*³⁷ ont réalisé des films de Pt(111) sur YSZ (100), avec pour objectif d'imposer au Pt une orientation par épitaxie sur YSZ (100). Le désaccord de maille est d'environ 6,6% si l'on considère la relation de correspondance :

$$a_{\text{YSZ}} = a_{\text{Pt}} \sqrt{\frac{3}{2}}$$

Cependant les différentes relations d'épitaxie possibles entre le Pt (111) et YSZ (100) conduisent à l'obtention de films présentant deux variants dans le plan (fig.VI.40.). Afin de réduire ce nombre de variants, Beck *et al.*³⁸ déposent le platine par ablation laser sur YSZ (111) et démontrent la possibilité d'obtenir une couche de platine monovariant orientée (111) sur YSZ (111) pour des couches minces déposées sous vide à 700°C.

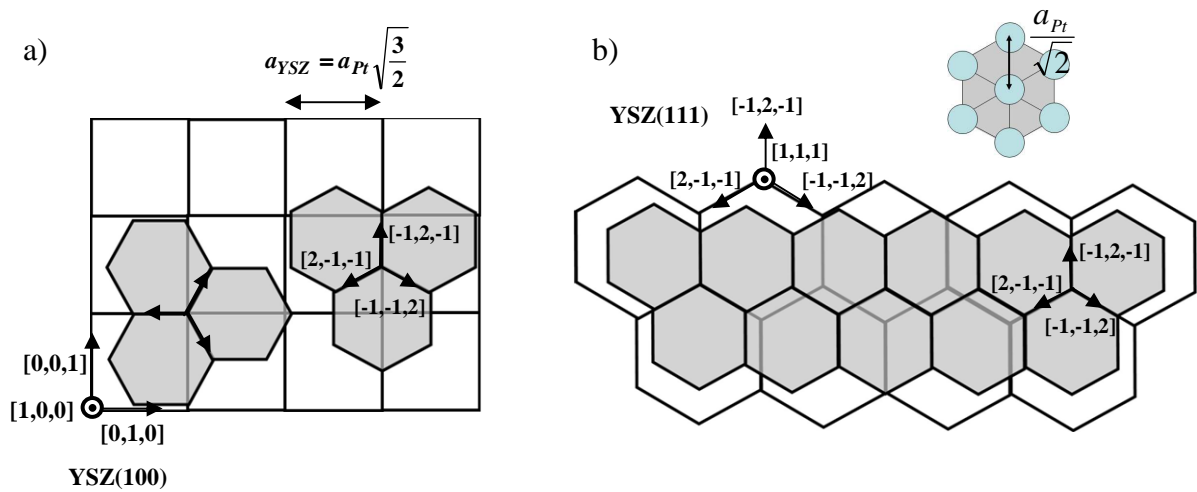


Fig.VI.40. Schéma des différentes possibilités de correspondance entre les plans (111) du platine (hexagones grisés) et les plans de substrats d'YSZ orientés a) (100) et b) (111).

L'obtention de films continus, nécessaire aux propriétés de conduction électrique de la couche attendue, n'est cependant possible que si les couches déposées sont très épaisses (de l'ordre du 1µm) et subissent un traitement thermique de 48 heures sous air à 750°C. Ce traitement thermique visant à améliorer la mouillabilité permet de diminuer la rugosité.

Cette rugosité reste cependant trop importante pour envisager l'emploi de telles couches en tant qu'électrodes inférieures, comme le montre la figure VI.41.

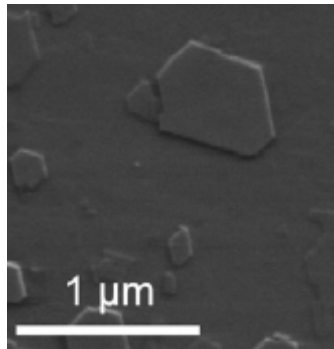


Fig.VI.41. Image de microscopie électronique à balayage de la surface d'un film de Pt déposé sur substrat YSZ(111) après recuit de 48h à 750°C sous air, tiré de G. Beck et al.³⁸.

VI. 4. b. Réalisation de l'électrode

Les couches de Pt ont tout d'abord été déposées sur YSZ (111) à 700°C sous vide. Les premières couches de platine déposées se sont avérées non conductrices. L'étude par microscopie électronique à balayage a mis en évidence la formation d'îlots typiques du phénomène de démouillage du Pt sur YSZ (111). Ces îlots sont totalement isolés les uns des autres rendant ainsi la couche globalement isolante. Les îlots ont été obtenus quelle que soit l'épaisseur de dépôt (comprise entre 20 nm et 50 nm). Un traitement thermique similaire à celui effectué par Beck *et al.* (800°C sous air pendant 48h) ne fait qu'accroître le phénomène de démouillage (fig.VI.42.b)).

Afin de lutter contre ce phénomène de démoillage du platine sur SiO_2 , la littérature propose l'emploi d'une couche d'adhésion comme le Ti, TiN^{39} , TiO_2^{40} , Ti/Ta^{41} , Ru^{42} , Ta^{43} . Dans le but de favoriser l'adhésion, donc le mouillage du platine sur YSZ(111) nous déposerons donc une couche inférieure de titane. Plusieurs dépôts de titane d'épaisseurs différentes comprises entre 1 et 6 nm ont été réalisés sur YSZ (111) à 780°C préalablement au dépôt de platine. La microscopie électronique à balayage met en évidence pour un dépôt aussi peu épais que 2 nm de Ti, une allure plane de la couche de Pt. (cf. Fig.VI.42.c) La couche de 2 nm de Ti permet un mouillage parfait du platine sur YSZ(111). La microscopie à force atomique révèle une rugosité moyenne (RMS) des couches obtenues de 0,3 nm. Pour des couches de Ti d'épaisseurs plus faibles (c'est le cas dès 1 nm environ), on observe à nouveau la formation d'îlots de platine et la non conduction globale de la couche.

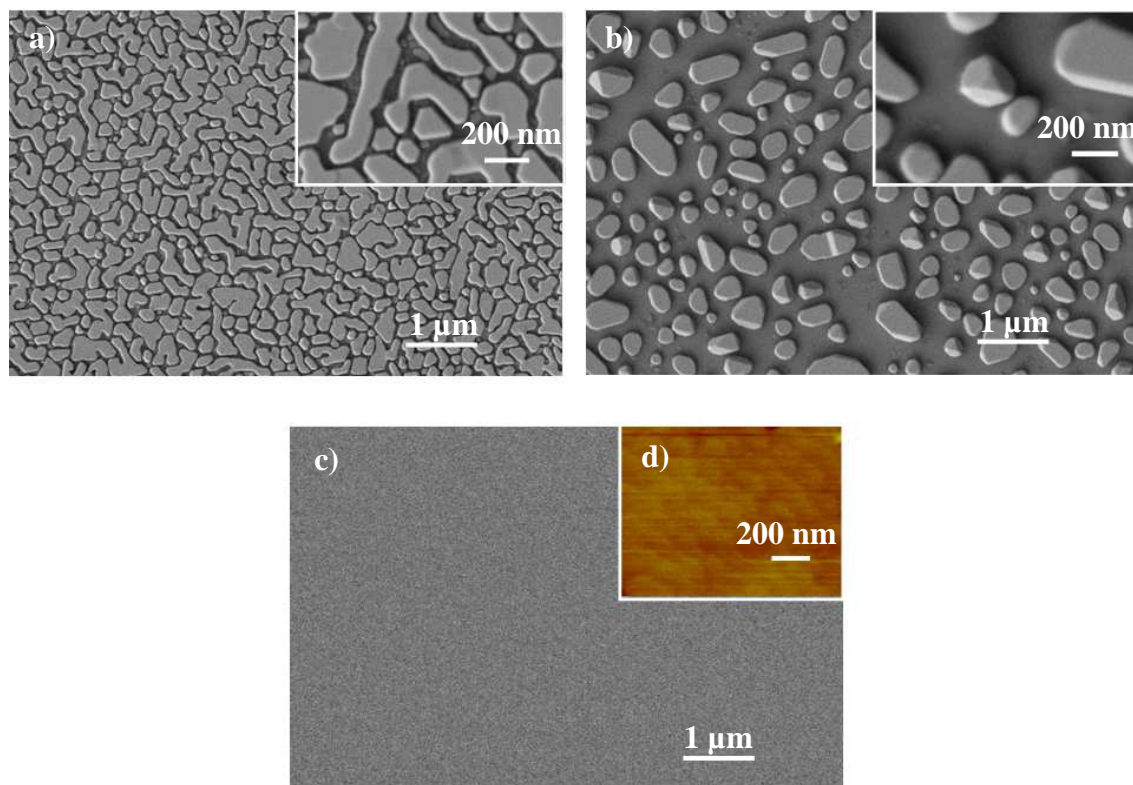


Fig.VI.42. Images de microscopie électronique à balayage obtenues pour a) un dépôt de Pt directement sur YSZ(111), b) un dépôt de Pt directement sur YSZ(111) après traitement thermique pendant 48 h à 800°C sous air, c) un dépôt de Pt sur YSZ(111) avec une couche d'adhésion de 2 nm de Ti et d) image AFM de ce même dépôt.

La figure VI.43. montre le diffractogramme obtenu pour une couche de Pt déposée en utilisant la couche d'adhésion de Ti sur YSZ (111). La direction de croissance [111] du Pt est

conforme à celle observée par Beck *et al.*³⁸ pour les dépôts directs sur YSZ (111). L'emploi de cette couche de Ti permet d'obtenir des couches de meilleure qualité cristalline avec des valeurs de largeurs à mi-hauteur de rocking curve mesurées sur le pic (111) du Pt de $0,3^\circ$ contre $0,6^\circ$ lors du dépôt de Pt directement sur YSZ(111).

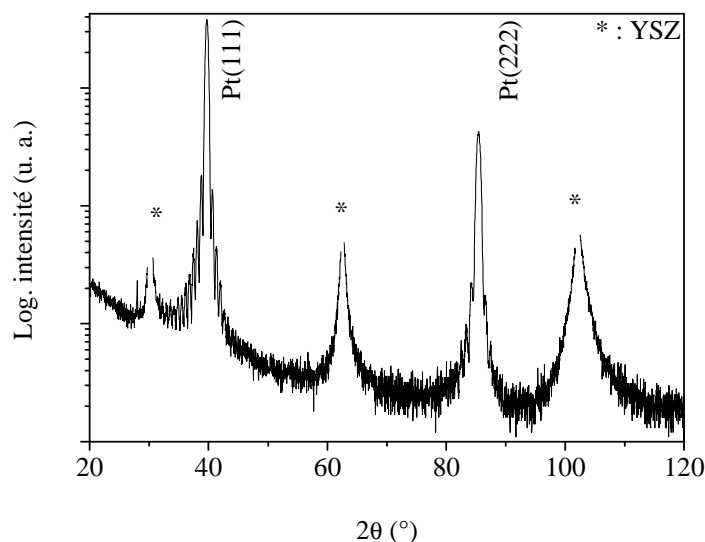


Fig.VI.43. Diffractogramme obtenu pour une couche mince de Pt déposée sous vide à 780°C avec une couche d'adhésion de 2 nm de Ti sur YSZ (111)

L'orientation de la couche de platine dans le plan a également été étudiée par ϕ -scan. La figure. VI.44. présente les ϕ -scans pour la réflexion {311} du platine de trois types de dépôts : (i) dépôt direct de Pt sur YSZ (111), (ii) dépôt de Pt sur YSZ (111) puis recuit 1 heure à 400°C (la durée ainsi que la température du recuit sont diminuées afin de limiter le démouillage) et enfin (iii) dépôt de Pt sur une couche d'adhésion de Ti de 2 nm d'épaisseur. Les épaisseurs de platine, ainsi que la température de dépôt, ont été maintenues constantes à 20 nm et à 700°C , respectivement. Le ϕ -scan de la réflexion {422} du substrat est également représenté.

La périodicité de la réflexion {311} du platine est de 60° lorsque la couche de Ti est absente. Le traitement thermique n'a aucun effet sur l'orientation dans le plan. Cette périodicité de 60° met en évidence l'existence de deux variants. Beck *et al.*³⁸ ont expliqué l'apparition de cette périodicité par la formation de fautes d'empilement dans le platine avec une rotation du plan de croissance de 60° le long de la direction [111] du Pt.

L'emploi d'une sous-couche de Ti permet par contre d'obtenir une couche de Pt ne présentant qu'un seul variant. La combinaison de ces résultats avec l'analyse en diffraction des rayons X

en configuration $\theta - 2\theta$ permet de conclure au caractère monocristallin de l'électrode de platine déposée sur YSZ(111) avec une couche d'adhésion de Ti.

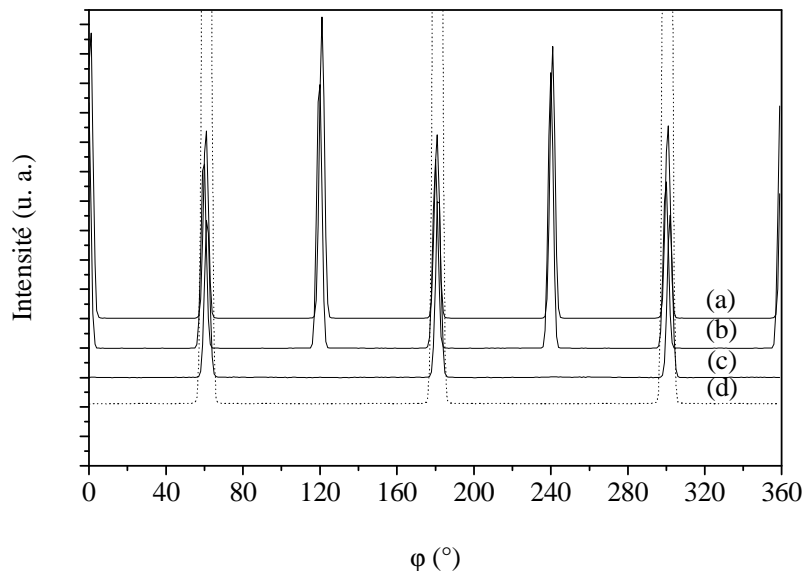


Fig.VI.44. Comparaison des ϕ -scans obtenus pour la réflexion $\{311\}$ du platine pour des couches minces de Pt déposées sous vide à 780°C (a) directement sur YSZ(111), (b) après un recuit de 1h à 400°C sous air, (c) avec une couche d'adhésion de 2 nm de Ti sur YSZ (111) et (d) le ϕ -scan correspondant à la réflexion $\{422\}$ du substrat.

De plus, l'obtention de franges de Pendelösung observées par diffraction de rayons X en configuration $\theta - 2\theta$ au voisinage des pics (111) et (222) du platine, démontre la qualité cristalline de la couche, mais aussi de la planéité du film à grande échelle (fig.VI.45). La distance entre les pics satellites est liée à l'épaisseur de la couche⁴⁴. Par analogie avec la réflectométrie X, on peut remonter à l'épaisseur de la couche de platine et dans le cas présent $e_{\text{Pt}}=18$ nm. Cette mesure d'épaisseur par détermination analogique à la réflectométrie X sera par la suite confirmée par la microscopie électronique en transmission.

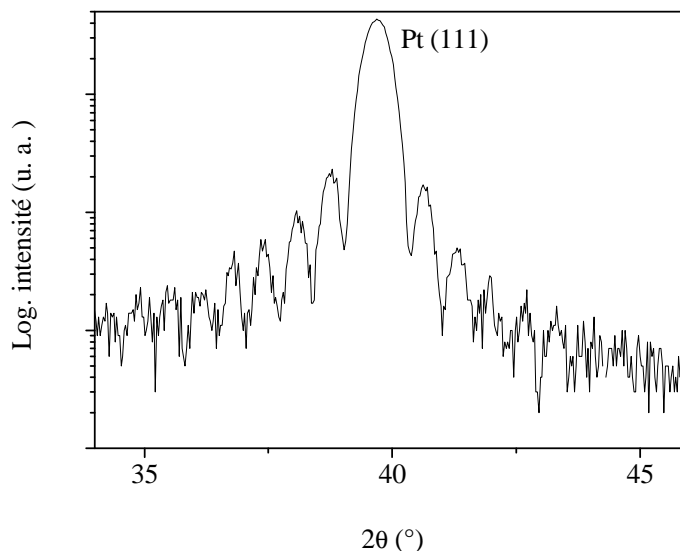


Fig.VI.45. Diffractogramme obtenu au voisinage du pic (111) du platine pour une couche mince de Pt déposée sous vide à 780°C avec une couche d'adhésion de 2 nm de Ti sur YSZ (111) mettant en évidence la présence de pics satellites

VI. 4. c. Dépôt de GFO sur électrode de Pt(111)/YSZ(111)

Les conditions de dépôt de GFO sur Pt(111)/Ti/YSZ(111) sont identiques aux conditions de dépôt sur Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001). La figure VI.46. montre le diffractogramme obtenu pour une couche de GFO déposée avec un gradient de température de 600°C à 900°C sous 1 mbar O₂:N₂ sur une électrode de platine orientée (111) sur substrat YSZ (111) avec une couche d'adhésion de Ti de 2 nm d'épaisseur.

Le dépôt de GFO reste orienté (0k0) sur Pt(111)/YSZ(111). En effet, les distances de cohérence avec la surface Pt(111) et les paramètres c_{GFO} et a_{GFO} imposent la direction [010] comme direction de croissance.

Les franges de Pendelösung dues à la très bonne qualité de la couche inférieure de platine sont toujours observées après le dépôt de la couche de GFO. La qualité cristalline du GFO est très bonne sur cette électrode Pt(111)/YSZ(111) : la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la rocking curve obtenue pour le pic (040) est de 0,56°, la largeur à mi-hauteur de la rocking curve autour du pic (111) du Pt étant de 0,32°.

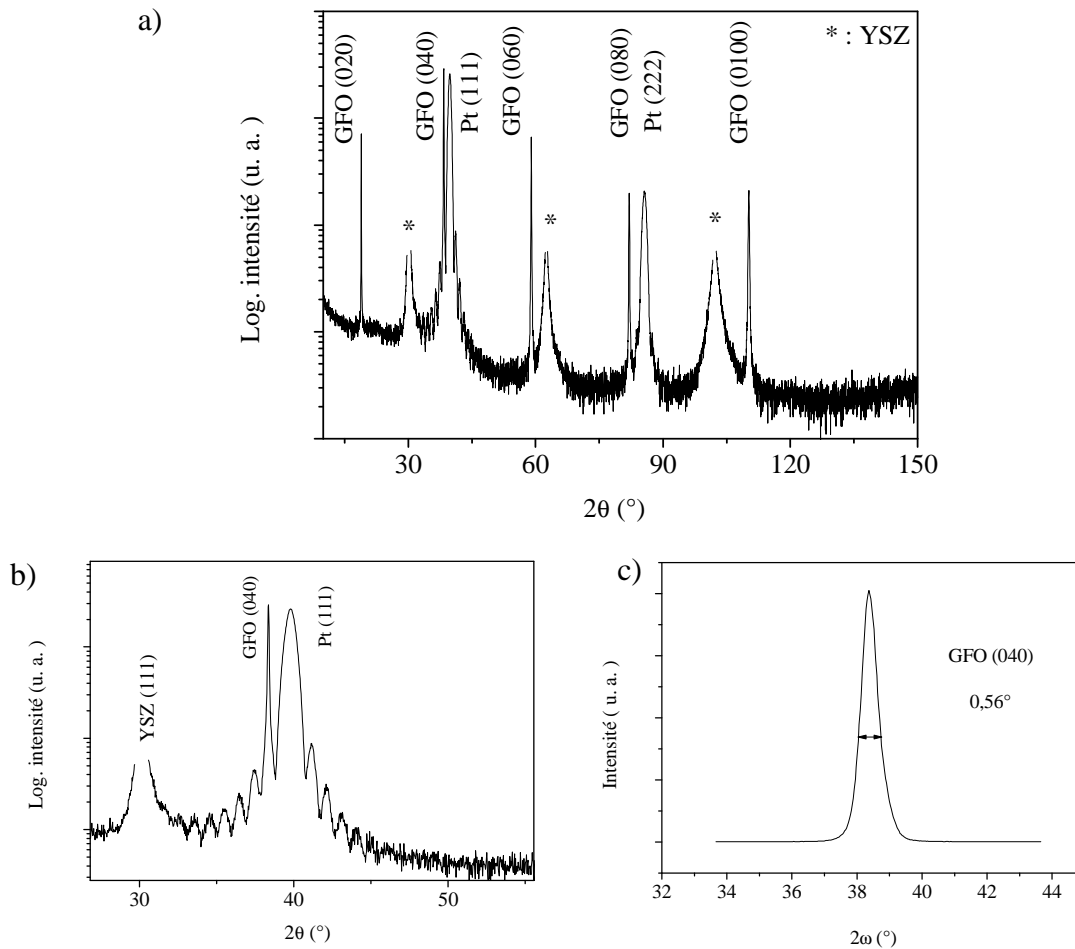


Fig.VI.46. Caractérisation par diffraction des rayons X d'une couche mince de GFO déposée sur une électrode Pt(111)/YSZ(111) a) diffractogramme obtenu en mode θ - 2θ , b) portion du diffractogramme au voisinage du pic Pt(111) montrant la persistance des franges de Pendelösung, c) rocking curve obtenue autour du pic GFO (040)

Un ϕ -scan a été réalisé afin de déterminer l'influence du caractère monovariant de l'électrode de platine sur les réflexions $\{062\}$, $\{311\}$ et $\{422\}$ du GFO, du platine et du substrat YSZ respectivement (fig.VI.47.).

La périodicité de la réflexion $\{062\}$ du GFO est de 60° et non de 30° comme précédemment observé pour la croissance du GFO sur YSZ (100) et ITO(100)/YSZ(100). Cette observation permet de conclure à la diminution du nombre de variants dans le plan du GFO lorsqu'il est déposé sur Pt(111)/YSZ(111). L'obtention de trois variants dans le plan s'explique par la combinaison du caractère monovariant de l'électrode de platine et de l'existence de distances de cohérence entre les paramètres c_{GFO} et a_{GFO} et les paramètres de surface du Pt(111).

La symétrie hexagonale du Pt permet trois orientations pour le GaFeO_3 dans le plan de la couche comme le schématise la fig VI.39.

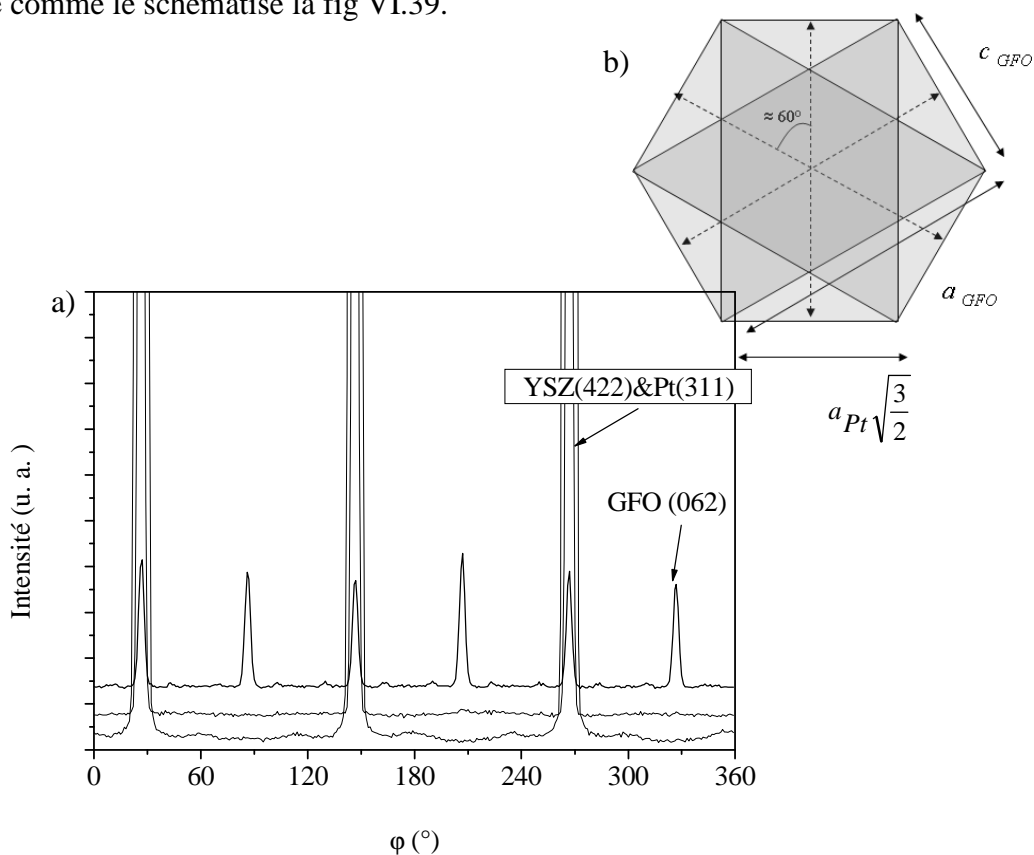


Fig.VI.47. a) ϕ -scan réalisé sur les réflexions $\{062\}$ du GFO, $\{311\}$ du Pt et $\{422\}$ de l'YSZ, b) Schématisation des orientations des différents variants de GFO observés dans le plan de la couche.

L'obtention d'une électrode inférieure de Pt monovariant a donc permis de diviser par deux le nombre de variants dans le plan du GFO.

La figure VI.48. regroupe l'ensemble des ϕ -scans obtenus sur la réflexion $\{062\}$ du GFO pour les couches de GFO déposées sur YSZ (100), Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) et sur Pt/Ti/YSZ(111).

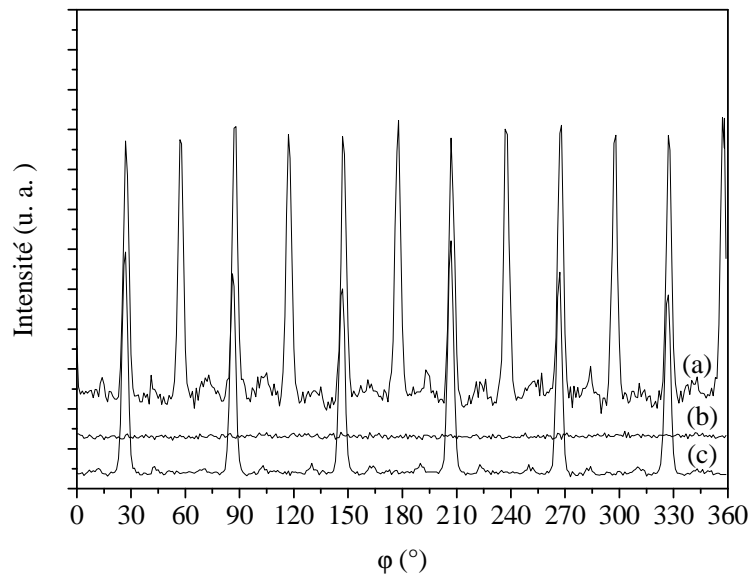


Fig.VI.48. a) ϕ -scans réalisés sur la réflexion $\{062\}$ du GFO pour des couches minces de GFO déposées sur les différents substrats utilisés, a) YSZ(100), b) Pt/Ti/SiO₂/Si(001) et c) Pt/YSZ(111).

L'imagerie en microscopie électronique en transmission en basse et haute résolution d'une vue transverse de l'empilement GFO/Pt/YSZ(111) a permis de mettre en évidence la parfaite qualité de l'interface Pt/GFO (fig. VI.49.).

Le cliché de diffraction électronique correspondant à l'image montrée figure VI.49. présente un seul variant dont les relations d'épitaxie avec le substrat sont :

$$\text{GFO}[001]//\text{Pt} [1-21] \text{ et } \text{GFO}[100]//\text{Pt}[-101]$$

Ce qui est en total accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

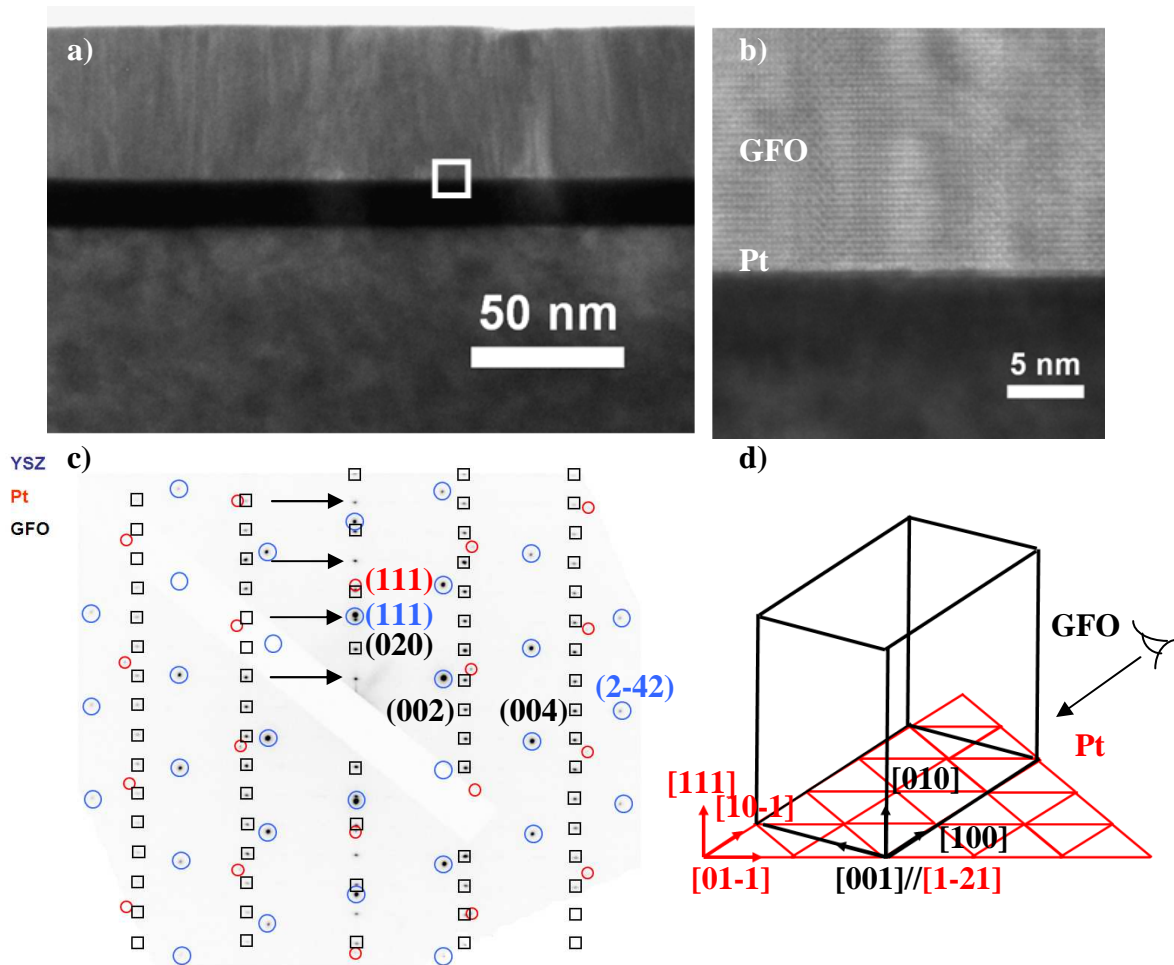


Fig.VI.49. Images de microscopie électronique en transmission d'une vue transverse de GFO/Pt(111)/YSZ (111) a) vue d'ensemble, b) image haute résolution montrant la bonne qualité de l'interface GFO/Pt, c) cliché de diffraction électronique correspondant, les flèches indiquent les taches supplémentaires dues à la double diffraction le long de la direction [010] du GaFeO_3 , d) schéma de l'orientation du GaFeO_3 sur Pt(111) déduite du cliché de diffraction électronique.

L'imagerie haute résolution présentée figure VI.50, prise dans les mêmes conditions d'orientation que les observations montrées sur la figure VI.49., a permis de visualiser différents contrastes. Tout comme dans le chapitre IV., la simulation d'image a été utilisée afin de relier l'existence des différents contrastes et la présence de variants.

Deux types de contrastes sont observables sur la figure de microscopie électronique en transmission, ces régions sont notées 1 et 2 sur la figure VI.50. L'étude réalisée par diffraction des rayons X ayant révélé l'existence de trois variants du GaFeO_3 distants de 60° dans le plan, des images ont été générées en considérant un axe de zone correspondant à une orientation de

la maille de GaFeO_3 dont le paramètre a est dans le plan de l'image comme l'indique le cliché de diffraction électronique (fig.VI.49.), soit l'axe de zone $[001]$ et un axe de zone correspondant à une orientation de la maille dont le paramètre a est dévié de 60° par rapport au plan de l'image, soit l'axe de zone $[-101]$. La simulation considérant ces deux axes de zones suffit à étudier les trois orientations de la maille attendues car la troisième direction possible est symétrique à la dernière (rotation de -60° contre $+60^\circ$).

L'accord entre les images observées et simulées démontre que les différentes régions indicées 1 et 2 correspondent à des orientations du GaFeO_3 différentes, distantes de 60° dans le plan, ce qui est tout à fait cohérent avec les observations faites par diffraction des rayons X.

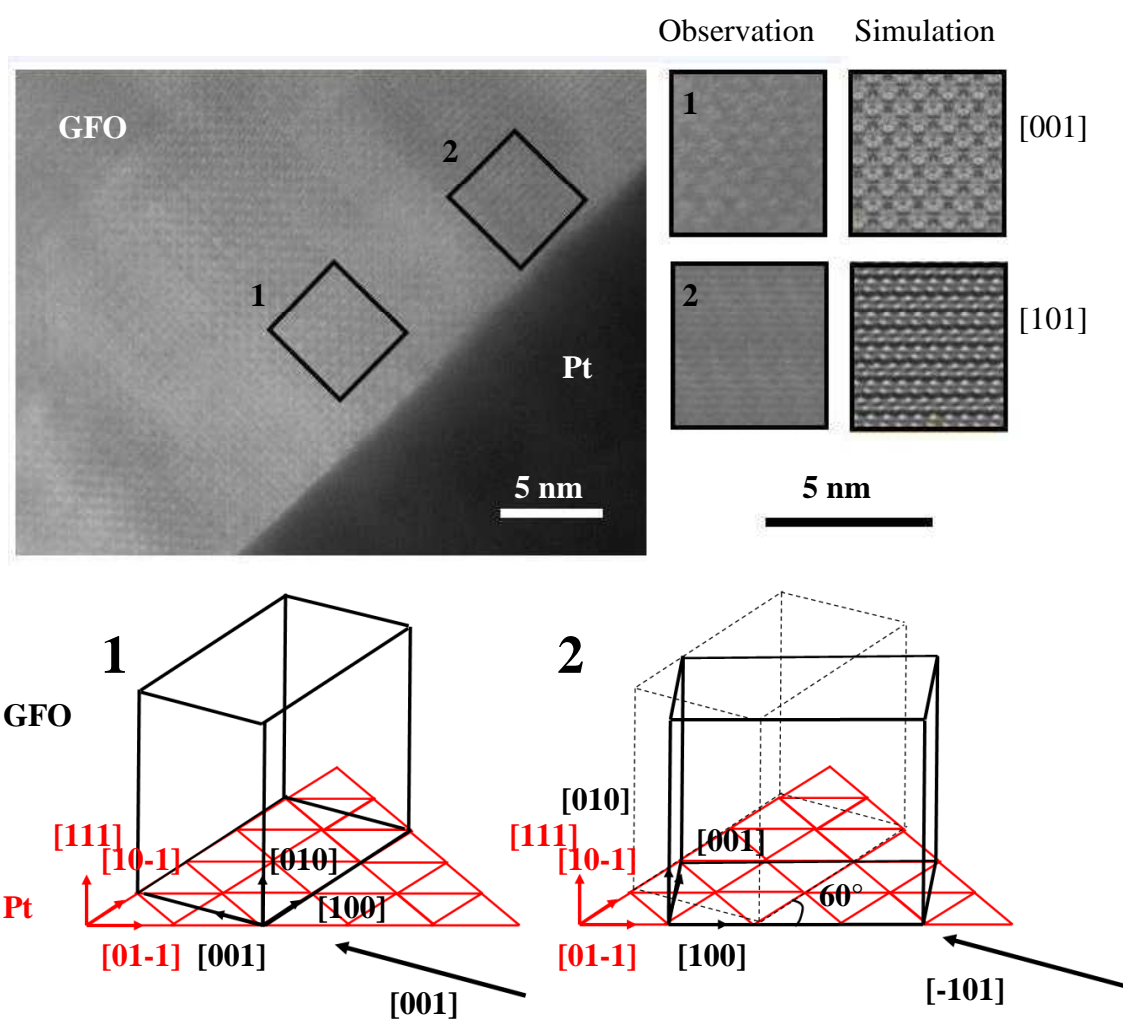


Fig.VI.50. Observation de domaines de différentes orientations et simulations (pour une épaisseur de 30 nm, un défocus 56 nm, microscope TopCon en 1) pour un axe de zone $[001]$, 2) pour l'axe de zone $[-101]$

Une étude complémentaire visant à confirmer la présence de trois variants a été réalisée en diffraction électronique sur une vue plane du même échantillon. La figure VI.51.a) montre qu'une seule orientation de la maille du GFO (notée \square) ne permet pas la correspondance avec l'ensemble des taches de diffraction. On constate que deux rotations supplémentaires des motifs (l'une de 60° notée \square , l'autre de -60° notée \square) permettent d'expliquer la présence de toutes les tâches de diffraction sur la figure VI.51.b). Les trois orientations de la maille ainsi que les différentes relations d'épitaxies sont représentées en c).

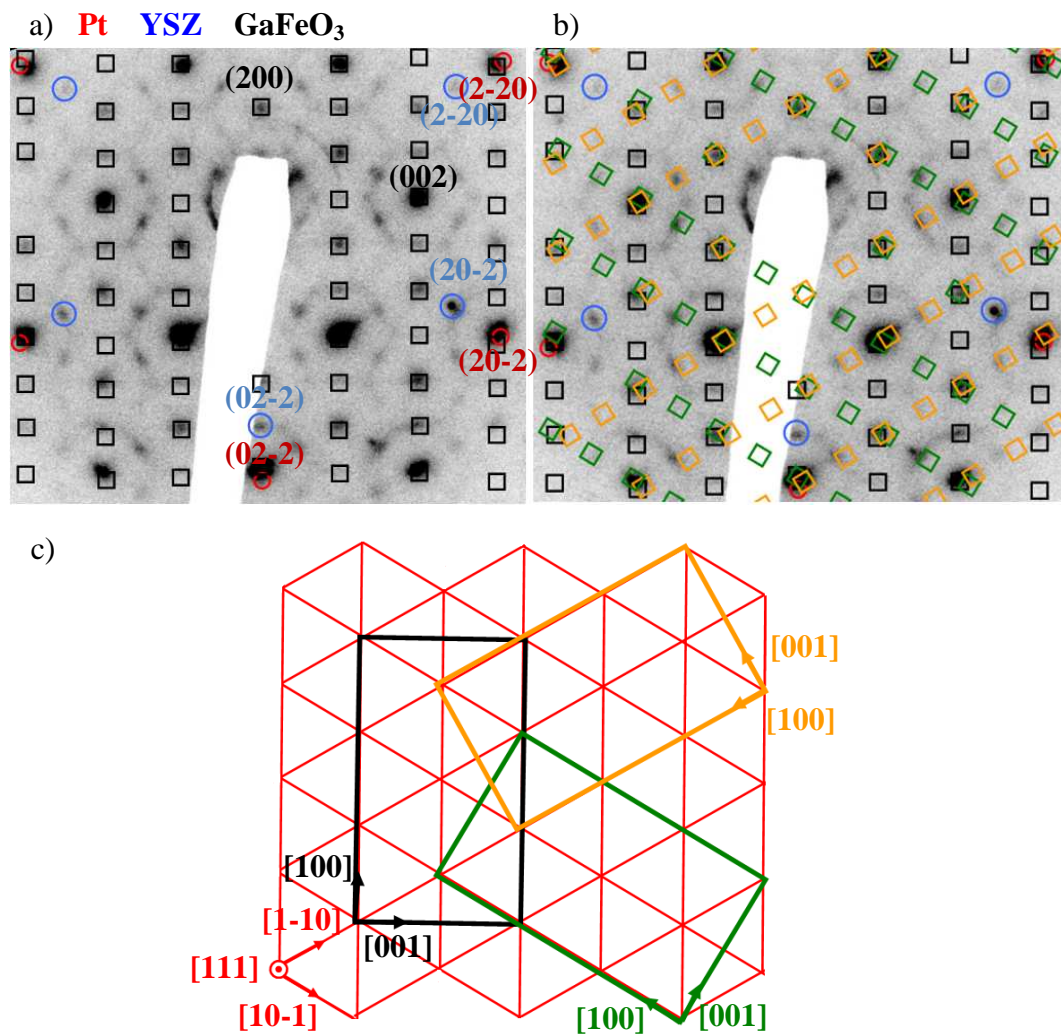


Fig.VI.51. Diffraction électronique d'une couche mince de GaFeO_3 déposée sur $\text{Pt}(111)/\text{YSZ}(111)$. Les motifs représentés correspondent à a) une orientation du GaFeO_3 et b) aux trois orientations possibles du GaFeO_3 , c) schéma des différentes orientations de la maille de GaFeO_3 sur $\text{Pt}(111)$.

La microscopie électronique couplée à l'analyse EDX a permis de déterminer la composition de l'interface entre l'oxyde et la couche de platine. La figure VI.52. montre le profil en concentration des espèces présentes au niveau de cette interface.

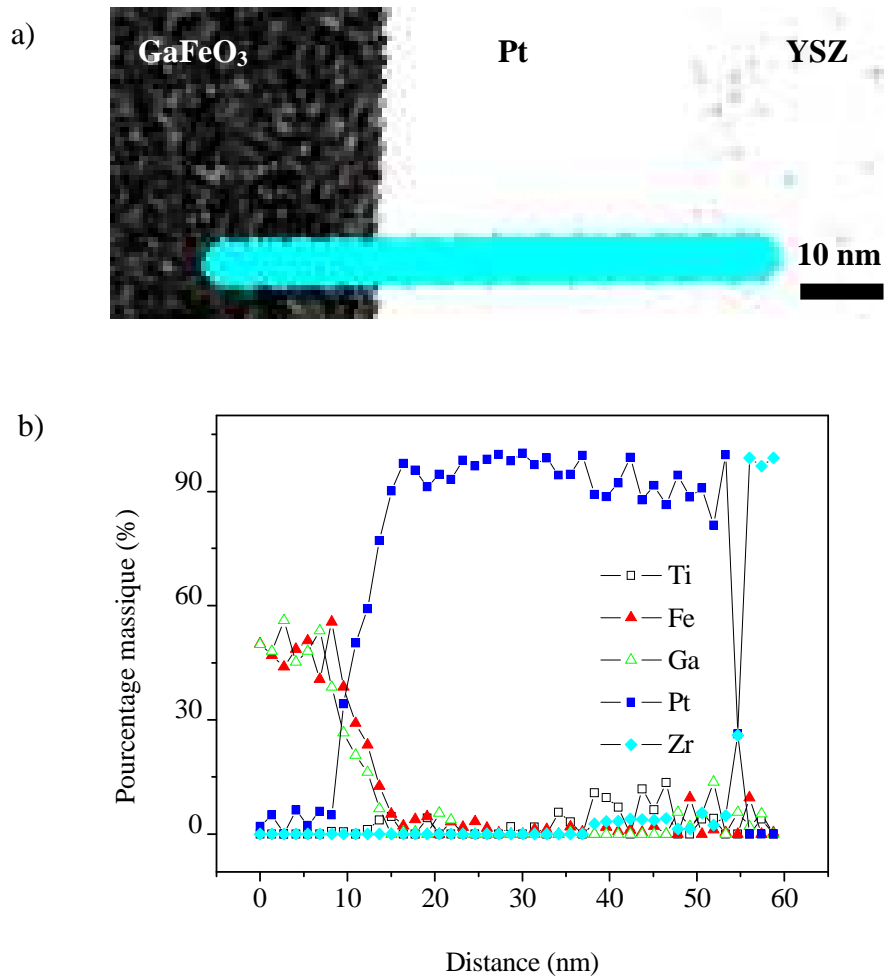


Fig.VI.52. Analyse chimique de l'interface GaFeO_3/Pt , a) image de la zone d'étude, b) profil de concentration massique des espèces présentes au niveau de l'interface.

Le profil de concentration obtenu permet de conclure à l'absence d'interdiffusion de l'électrode de platine dans l'oxyde.

Les études réalisées par microscopie à force atomique (AFM) mettent en évidence pour des couches minces de 200 nm d'épaisseur, une rugosité moyenne de 1,6 nm. Une image correspondant à un scan de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ est présentée sur la figure VI.53. Cette valeur de rugosité est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les couches minces déposées sur ITO(100)/YSZ(100) (1,8 nm).

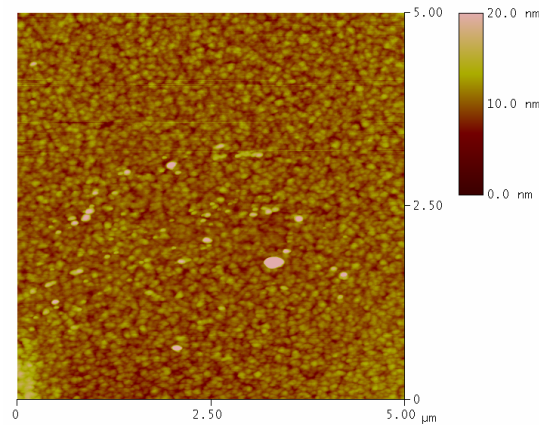


Fig.VI.53. Image ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) obtenue par microscopie à force atomique de la surface d'une couche mince de GFO de 200 nm déposée sur l'électrode Pt(111)/YSZ(111).

VI. 4. d. Caractérisation magnétique des couches minces de GFO/Pt(111)/YSZ(111)

La figure VI.54. montre l'évolution de l'aimantation d'une couche mince de $\text{GaFeO}_3/\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{YSZ}(111)$ en fonction de la température. Dans la mesure où l'électrode de Pt(111) monovariant permet de réduire à trois le nombre de variants de GFO dans le plan, une attention particulière a été portée aux mesures de l'aimantation de la couche mince dans le plan. La mesure a été réalisée dans trois directions dans le plan distantes de 45° .

L'absence de variation notable de la valeur d'aimantation à 200 Oe dans le plan selon ces différentes directions de mesure peut être attribuée au manque de précision quant à la disposition de l'échantillon dans le magnétomètre SQUID.

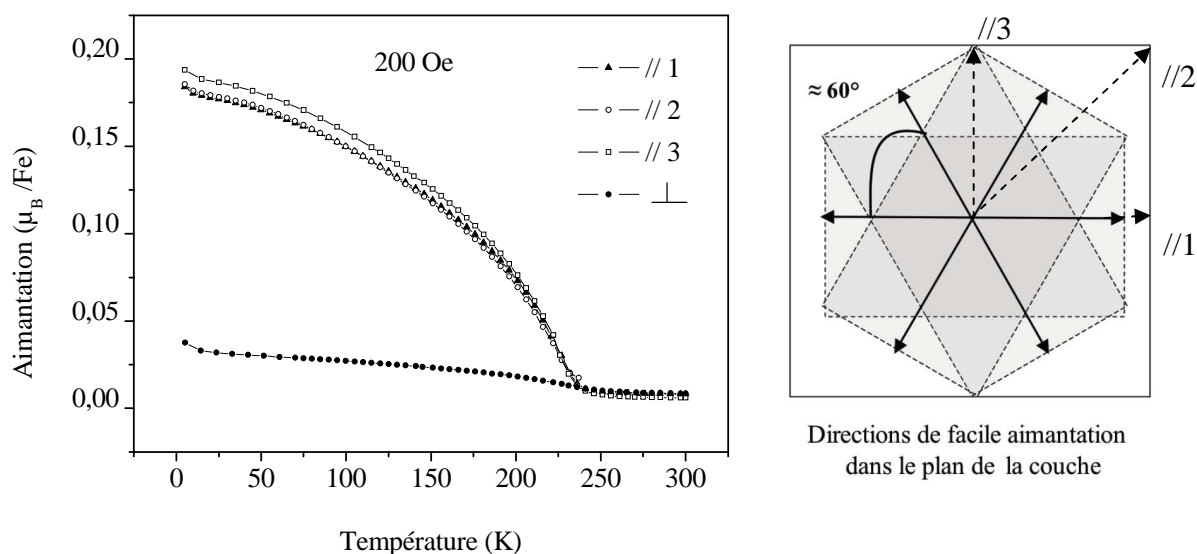


Fig.VI.54. a) Aimantation en fonction de la température dans trois directions distantes de 45° dans le plan et dans une direction perpendiculaire au plan de la couche pour un dépôt de GaFeO_3 de 90 nm d'épaisseur sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{YSZ}(111)$. On observe un comportement isotrope dans le plan de la couche, b) schématisation des directions de facile aimantation de $\text{GFO}/\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{YSZ}(111)$ et des directions de mesure dans le plan.

La température de Néel est conservée égale à 220 K lorsque la couche est déposée sur cette électrode de $\text{Pt}(111)$ monovariant. La mesure d'aimantation en fonction du champ dévoile une aimantation à saturation de $0,80 \mu_B/\text{Fe}$ à 5 K lorsque le GFO est déposé sur $\text{Pt}(111)/\text{YSZ}(111)$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue sur substrats de $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$. L'obtention d'une électrode conductrice de $\text{Pt}(111)$ de très bonne qualité cristalline permet donc d'observer des propriétés magnétiques des couches minces du GFO très proches de celles obtenues pour les monocristaux^{45,46}. La courbe d'aimantation en fonction du champ dans le plan est présentée figure VI.55.

Bien qu'aucune anisotropie dans le plan n'ait été observée par magnétométrie SQUID, l'important écart de 60° entre les directions de faciles aimantations dans le plan a justifié une mesure de couple magnétique (mesure « torque ») afin de distinguer une anisotropie dans le plan de la couche mince.

La figure VI.55. correspond à la mesure « torque » d'une couche mince de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=1,4$) à température ambiante sous 1 T. Cette mesure a été réalisée en collaboration avec V. Pierron-Bohnes et H. Danan. Six pics sont clairement visibles. Sur le tracé du signal torque, chaque pente positive correspond à une direction de facile aimantation.

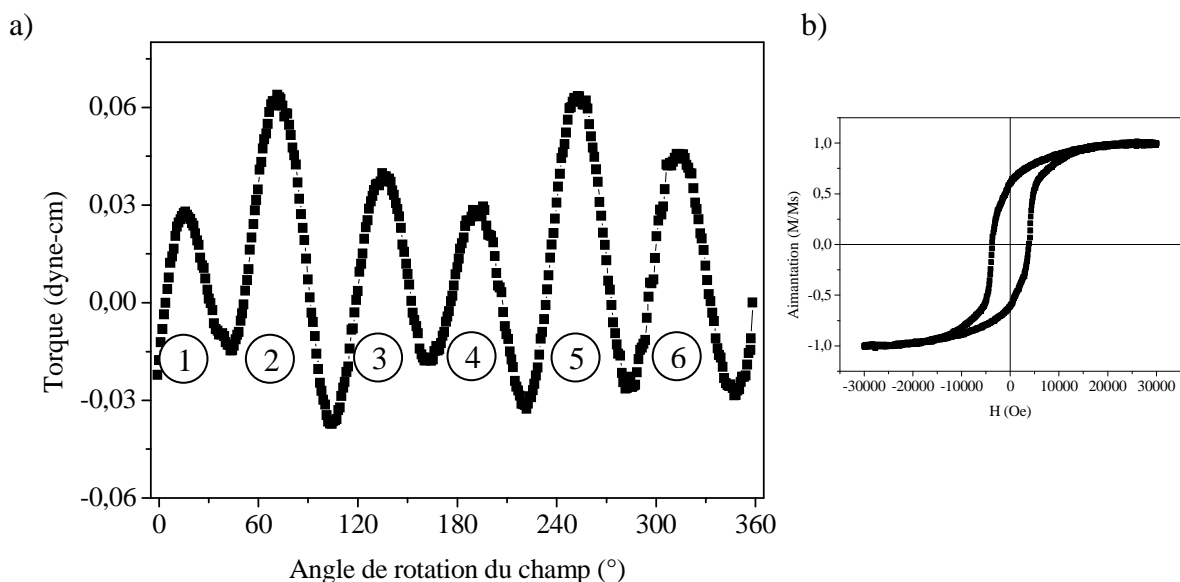


Fig.VI.55. a) « Mesure torque » réalisée à température ambiante sous 1 T d'une couche mince de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ de composition $x=1,4$ déposée sur Pt(111)/Ti/YSZ(111), b) Aimantation en fonction du champ mesurée à 5 K dans le plan de la couche de GaFeO_3 de 90 nm d'épaisseur sur Pt(111)/Ti/YSZ(111).

La présence de six directions de facile aimantation distantes de 60° dans le plan est tout à fait en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude structurale par diffraction des rayons X.

VI. 4. e. Caractérisation électrique des couches minces de GFO/Pt(111)/YSZ(111)

Tout comme pour l'étude concernant l'emploi de substrats de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001), nous débuterons par une mesure macroscopique de courants de fuite avant de réaliser des caractérisations microscopiques.

VI. 4. e. i. Caractérisations macroscopiques

(Mesures effectuées en collaboration avec W. Jo, J.H. Lee, M. Choi, Ewha Womans University, Séoul, Corée du Sud)

La figure VI.56. présente une comparaison des courbes $I=f(V)$ mesurées pour une couche mince de GaFeO_3 déposée sur substrat de Pt(111)/Ti/YSZ(111), Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) et sur électrode ITO(100)/YSZ(100). L'électrode supérieure est constituée par des plots de platine d'un diamètre fixe de 300 μm .

On remarque que l'emploi de l'électrode de Pt(111)/YSZ(111) permet de diviser par deux les courants de fuite en comparaison avec le dépôt sur Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001). La valeur de ces courants atteint $9 \cdot 10^{-6}$ A aux valeurs de tensions élevées (± 10 V).

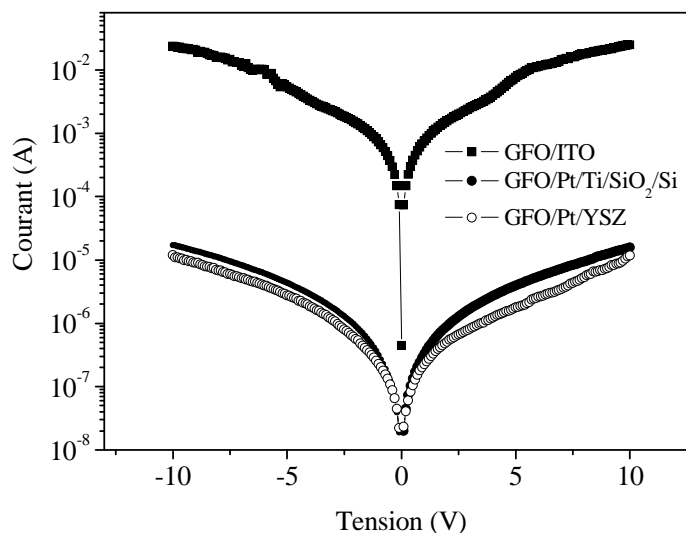


Fig. VI.56. Courbes $I=f(V)$ pour une couche mince de GFO déposée sur les différentes électrodes inférieures conductrices étudiées ; sur électrode Pt(111)/YSZ(111), sur substrat de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001) et sur électrode conductrice d'ITO(100)/YSZ(100) mettant en évidence des courants de fuite minimaux lorsque la couche est déposée sur Pt(111)/YSZ(111).

Remarque :

Les mesures d'hystérésis des courbes $I=f(V)$ ont permis de mettre en évidence un comportement de type ReRAM³⁰ (Resistive Random Access Memory) comparable à celui observé dans la partie précédente concernant les dépôts sur électrode Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(001).

Les tensions de seuil sont cependant plus importantes de l'ordre de -2 V et +3 V contre (-0,1 et +0,3 précédemment).

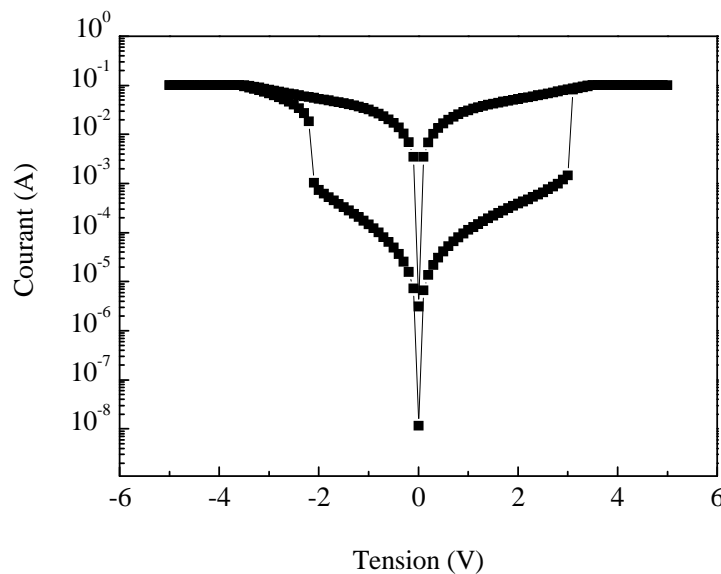


Fig.VI.57. Hystérésis de courbes $I=f(V)$ pour une couche mince de GaFeO_3 déposée sur électrode inférieure conductrice de Pt(111)/YSZ(111)

Les valeurs des courants de fuite ne permettant pas de poursuivre l'étude macroscopique, nous nous sommes intéressés à l'étude des couches minces à l'échelle microscopique.

VI. 4. e. ii. Caractérisations microscopiques

(Mesures réalisées en collaboration avec B. Gautier, INSA INL à Lyon)

Les premières caractérisations microscopiques ont révélé un comportement électrique des couches minces de GaFeO_3 asymétrique en tension. C'est pourquoi cette étude microscopique se compose de deux sous-parties, l'une portant sur les caractérisations en tension négative, l'autre sur les caractérisations en tension positive.

En tension négative

L'étude réalisée par AFM à pointe conductrice a révélé la présence de forts courants de fuite en tension négative. Pour les tensions négatives faibles, les courants de fuite sont localisés à quelques points chauds puis lorsque la valeur de tension augmente (< -2 V), l'ensemble de la surface contribue aux courants de fuite. La figure VI.58. représente une cartographie de courant mesurée par AFM à pointe conductrice pour une tension appliquée de -6 V ainsi que l'image de la topographie correspondante. La distribution de courant de type gaussienne démontre le comportement uniforme de la surface avec une valeur moyenne de courant détecté de -3pA.

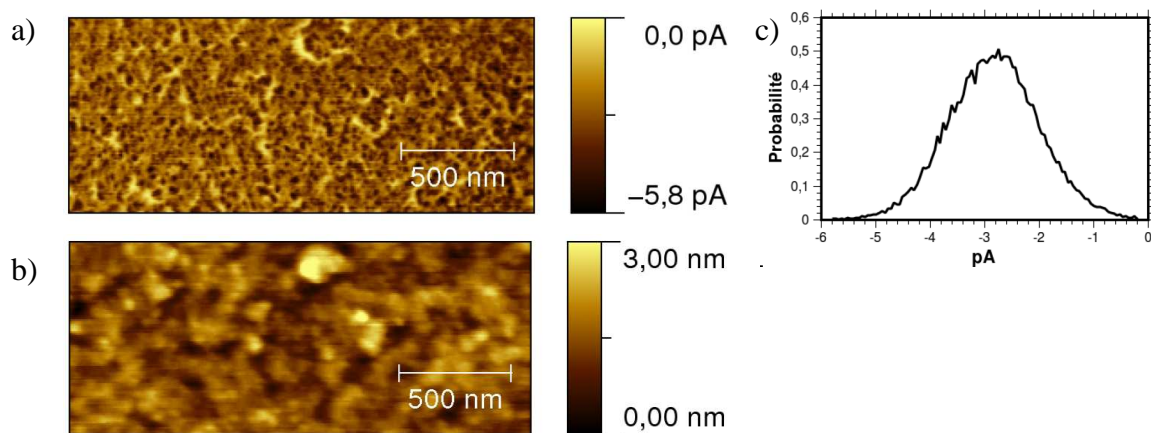


Fig.VI.58. Caractérisation microscopique en tension négative d'une couche mince de GaFeO_3 déposée sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{YSZ}(111)$, a) cartographie de courant mesurée sous -6 V, b) topographie de la zone cartographiée, c) distribution en courant.

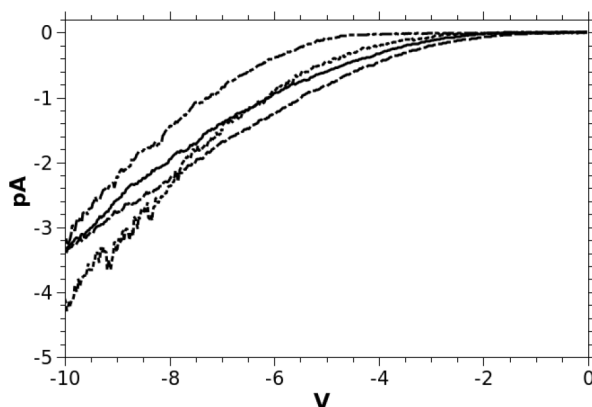


Fig.VI.59. Courbes $I=f(V)$ locales mesurées en tension négative par AFM à pointe conductrice à différents endroits de la surface d'une couche mince de GaFeO_3 déposée sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{YSZ}(111)$

Les courbes $I=f(V)$ (cf. figure IV.59) mesurées à différents endroits de la surface mettent toutes en évidence une tension seuil à partir de laquelle la résistance du film décroît, cette valeur est de -2 V environ. On notera que cette valeur seuil correspond à la valeur de tension seuil observée sur la mesure macroscopique figure IV.57.

Les effets topographiques observés après l'application d'une tension de -10V (fig.VI.60.) ont été attribués à une modification de la couche due au claquage de l'oxyde.

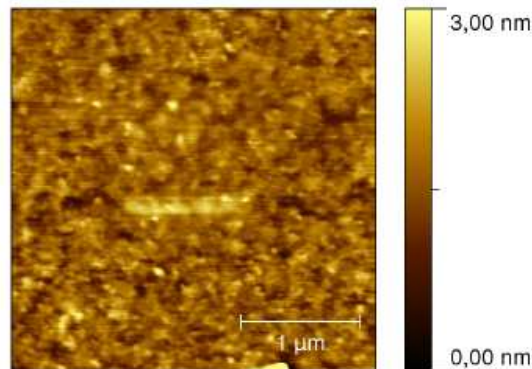


Fig.VI.60. Image AFM de la surface d'une couche de GFO après application d'une tension de -10V sur une bande de 1 µm de long.

En tension positive

L'étude réalisée en tension positive par AFM à pointe conductrice a mis en évidence un comportement très différent de celui observé en tension négative. Les courants détectés sont extrêmement faibles comparativement à l'étude en tension négative. Le film présente un comportement globalement diélectrique. Seuls quelques points de courants sont visibles sur la cartographie de courant réalisée sous +10 V. Ces points conducteurs sont liés à la topographie de la couche comme le montre la correspondance avec la topographie de la zone étudiée sur la figure VI.61.

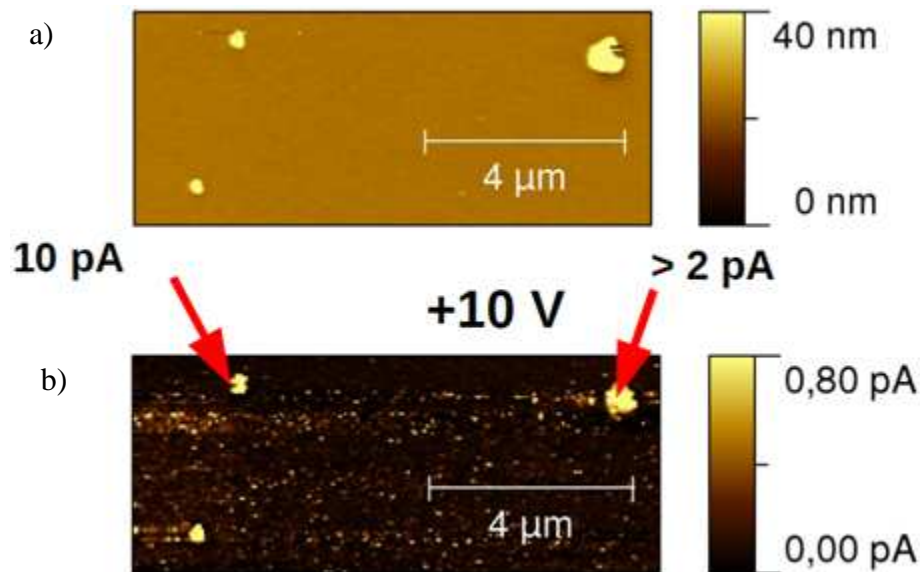


Fig.VI.61. Caractérisation microscopique en tension positive d'une couche mince de GaFeO_3 déposée sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{YSZ}(111)$, a) cartographie de courant mesurée sous +10 V, b) topographie de la zone cartographiée

La courbe $I=f(V)$ (fig.VI.62.) mesurée localement montre que le courant traversant la couche reste dans la limite de détection du dispositif (de l'ordre de la centaine de fA). Une légère augmentation de courant est décelée pour les tensions supérieures à +8 V.

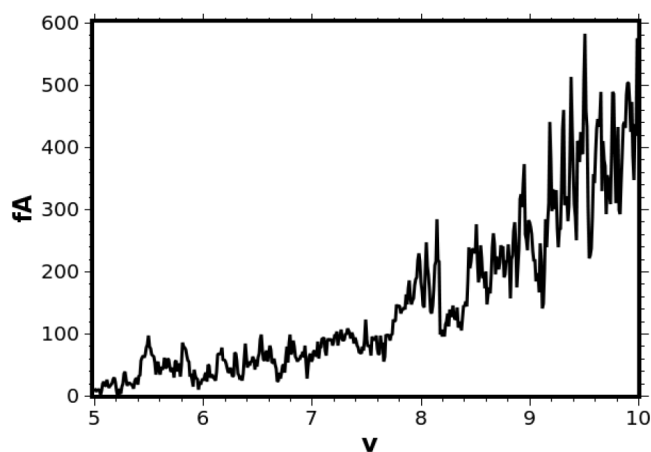


Fig.VI.62. Courbe $I=f(V)$ locale mesurée en tension positive par AFM à pointe conductrice sur une couche mince de GaFeO_3 déposée sur $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{YSZ}(111)$

Les effets topographiques observés (fig.VI.63.) après l'application d'une tension de +10V ont été attribués à un effet purement électrostatique entre la pointe et la surface de la couche ayant accumulé des charges.

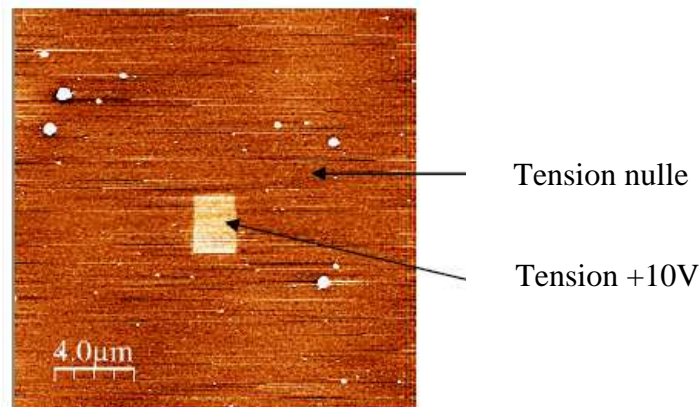


Fig.VI.63. Image AFM de la surface d'une couche de GFO après application d'une tension de +10V sur une région de $2 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Il reste cependant encore difficile de conclure quant à l'origine de ce comportement asymétrique des couches minces déposées sur Pt(111)/Ti/YSZ(111).

La présence de courants de fuite en tension négative et la non symétrie des courants détectés permettent d'affirmer que les couches minces étudiées ne sont pas ferroélectriques.

A ce stade, deux hypothèses peuvent être formulées :

Le matériau est pyroélectrique et non ferroélectrique. La polarisation du matériau n'est possible que dans un sens. Cependant une étude de l'évolution du signal en fonction de la température est nécessaire pour confirmer cette hypothèse et les dispositifs permettant une telle étude sont rares.

Les observations sont dues au comportement de type Re-RAM de l'échantillon caractérisé par une valeur de tension seuil négative de -2V et d'une tension seuil positive supérieure à +10V. L'observation de courants de fuite locaux ainsi que le comportement homogène en tension négative n'exclut aucun des deux mécanismes présentés lors de l'étude macroscopique. Les mesures d'hystérésis des courbes $I=f(V)$ (fig.VI.64.) montrent que le signal de la trace et de la retrace ne sont pas superposés mais les valeurs faibles de courants détectés ne permettent pas de mettre en évidence de tensions seuils précises ni de sauts de résistance très marqués.

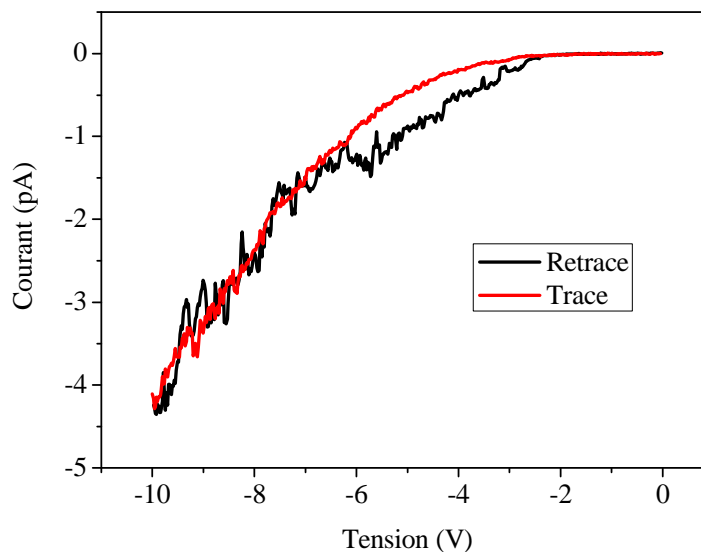


Fig.VI.64. Hystérésis d'une courbe $I=f(V)$ locale pour une couche mince de GaFeO_3 déposée sur électrode inférieure conductrice de $\text{Pt}(111)/\text{YSZ}(111)$

VI. 5. Conclusion du chapitre

La croissance orientée (0k0) des couches minces de GaFeO_3 a été réalisée sur différentes électrodes inférieures conductrices : $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$, $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ et $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{YSZ}(111)$.

Les couches minces déposées sur $\text{ITO}(100)/\text{YSZ}(100)$ présentent une qualité cristalline inférieure à celle obtenue pour les couches déposées directement sur $\text{YSZ}(100)$. Sur cette électrode, l'étude structurale a révélé la conservation des six variants dans le plan observés lors de la croissance directe sur $\text{YSZ}(100)$. Les propriétés magnétiques des couches minces sont également comparables avec une légère diminution de l'aimantation à saturation à 5 K.

Les caractérisations des propriétés électriques des couches minces de compositions différentes en fer se sont avérées fortement perturbées par la présence de forts courants de fuite et les hypothèses ont été formulées quant à l'origine de ces courants qui sont indépendants de la composition des couches.

L'emploi des substrats de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) permet une qualité de croissance des films toujours orientés (0k0) comparable à celle des dépôts réalisés sur ITO(100)/YSZ(100). Les couches sont orientées aléatoirement dans le plan sur le platine polycristallin, ce qui se traduit par une isotropie magnétique des couches dans le plan. L'aimantation à saturation est de l'ordre de celle observée pour des dépôts directs sur YSZ(100). Les caractérisations électriques des films ont montré une diminution des courants de fuite par rapport à ceux observés pour des dépôts sur ITO. Les mesures macroscopiques mettent en évidence un effet intéressant de type Re-RAM. Ces courants de fuite, majoritairement dus à la présence de points chauds, sont toujours trop importants pour réaliser des caractérisations probantes, quelle que soit la technique de mesure employée.

Enfin, la réalisation d'une électrode inférieure de platine monocristallin Pt(111)/Ti/YSZ(111) a permis d'améliorer la qualité cristalline des films qui devient comparable à celle observée pour les dépôts directs sur YSZ(100) et de diminuer le nombre de variants dans le plan à trois, distants de 60° les uns des autres. Ce résultat a permis l'observation d'une anisotropie magnétique des films dans le plan par la mesure « torque ». L'aimantation à saturation est du même ordre de grandeur que celle observée pour un dépôt direct sur YSZ(100).

L'insertion de cette électrode inférieure permet de diviser par 2 les courants de fuite. Les caractérisations électriques réalisées sur Pt(111)/Ti/YSZ(111), toujours perturbées par les courants de fuite, ont cependant révélé un comportement complexe des films de GaFeO₃. Les mesures macroscopiques mettent également en évidence un effet de type Re-RAM reproductible. Enfin, les caractérisations microscopiques ont permis de conclure à la non ferroélectricité des couches minces.

VI. 6. Références bibliographiques du chapitre

- ¹ T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche *et al.*, *Nature Materials* **5** (10), 823 (2006).
- ² D. Rubi, S. Venkatesan, B. J. Kooi *et al.*, *Physical Review B* **78** (2), 020408 (2008).
- ³ Q. X. Jia, S. R. Foltyn, M. Hawley *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology a- Vacuum Surfaces and Films* **15** (3), 1080 (1997).
- ⁴ R. A. Rao, Q. Gan, and C. B. Eom, *Applied Physics Letters* **71** (9), 1171 (1997).
- ⁵ G. Cao, S. McCall, M. Shepard *et al.*, *Physical Review B* **56** (1), 321 (1997).
- ⁶ Z. H. Sun, Y. L. Zhou, S. Y. Dai *et al.*, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **91** (1), 97 (2008).
- ⁷ G. B. Gonzalez, T. O. Mason, J. P. Quintana *et al.*, *Journal of Applied Physics* **96** (7), 3912 (2004).
- ⁸ M. Marezio, *Acta Cryst.* **20**, 828 (1966).
- ⁹ R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya *et al.*, *Journal of Applied Physics* **83** (5), 2631 (1998).
- ¹⁰ H. Ohta, M. Orita, M. Hirano *et al.*, *Applied Physics Letters* **76** (19), 2740 (2000).
- ¹¹ J. H. Kim, K. A. Jeon, G. H. Kim *et al.*, *Applied Surface Science* **252** (13), 4834 (2006).
- ¹² V. Craciun, D. Craciun, X. Wang *et al.*, *Thin Solid Films* **453-54**, 256 (2004).
- ¹³ S. H. Kim, N. M. Park, T. Y. Kim *et al.*, *Thin Solid Films* **475** (1-2), 262 (2005).
- ¹⁴ A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki *et al.*, *Thin Solid Films* **411** (1), 23 (2002).
- ¹⁵ X. W. Sun, H. C. Huang, and H. S. Kwok, *Applied Physics Letters* **68** (19), 2663 (1996).
- ¹⁶ V. Korobov, M. Leibovitch, and Y. Shapira, *Applied Physics Letters* **65** (18), 2290 (1994).
- ¹⁷ U. Betz, M. K. Olsson, J. Marthy *et al.*, *Thin Solid Films* **516** (7), 1334 (2008).
- ¹⁸ H. Kim, J. S. Horwitz, W. H. Kim *et al.*, *Journal of Applied Physics* **91** (8), 5371 (2002).
- ¹⁹ K. Zhang, F. R. Zhu, C. H. A. Huan *et al.*, *Thin Solid Films* **376** (1-2), 255 (2000).
- ²⁰ N. Taga, Y. Shigesato, and M. Kamei, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **18** (4), 1663 (2000).

- 21 D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. Dhar *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **299** (2), 307 (2006).
- 22 S.C. Abrahams, J.M. Reddy, and J.L. Bernstein, The Journal of chemical physics **42** (11), 3957 (1965).
- 23 T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko *et al.*, Physical Review B **70** (6), 064426 (2004).
- 24 J. F. Scott, Journal of Physics-Condensed Matter **20** (2), 021001 (2008).
- 25 J. H. Dho, X. D. Qi, H. Kim *et al.*, Advanced Materials **18** (11), 1445 (2006).
- 26 Z. H. Bao, Y. Y. Yao, J. S. Zhu *et al.*, Materials Letters **56** (5), 861 (2002).
- 27 D. Y. Wang, D. M. Lin, K. S. Wong *et al.*, Applied Physics Letters **92** (22), 222909 (2008).
- 28 Z. J. Wang, H. Kokawa, and R. Maeda, Ceramics International **30** (7), 1529 (2004).
- 29 K. Y. Yun, D. Ricinski, T. Kanashima *et al.*, Applied Physics Letters **89** (19), 192902 (2006).
- 30 A. Sawa, Materials Today **11** (6), 28 (2008).
- 31 K. Kinoshita, K. Tsunoda, Y. Sato *et al.*, Applied Physics Letters **93**, 033506 (2008).
- 32 S. Seo, M.J. Lee, D.H. Seo *et al.*, Applied Physics Letters **85** (23), 5655 (2004).
- 33 D. Ielmini, C. Cagli, and F. Nardi, Applied Physics Letters **94** (6), 063511 (2009).
- 34 C.B. Sawyer and C.H. Tower, Physical Review **35**, 269 (1930).
- 35 K. M. Rabe, Ch.H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics A Modern Perspective*, Springer, Berlin / Heidelberg (2007).
- 36 B. M. Lairson, M. R. Visokay, R. Sinclair *et al.*, Applied Physics Letters **61** (12), 1390 (1992).
- 37 D. Hesse, S. K. Lee, and U. Gosele, Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science **202** (12), 2287 (2005).
- 38 G. Beck, H. Fischer, E. Mutoro *et al.*, Solid State Ionics **178** (5-6), 327 (2007).
- 39 Y. Matsui, M. Hiratani, Y. Kumagai *et al.*, Japanese journal of applied physics **37**, L465 (1998).
- 40 N. Abe, Y. Otani, M. Miyake *et al.*, Japanese journal of applied physics **42**, 2791 (2003).
- 41 K. Sameshima, T. Nakamura, K. Hoshiba *et al.*, Japanese journal of applied physics **32**, 4144 (1993).
- 42 B.S. Lee and Y.C. Choi, Japanese journal of applied physics **39**, 222 (2000).
- 43 M. A. Dubois and P. Muralt, Sensors and Actuators a-Physical **77** (2), 106 (1999).

⁴⁴ C. Gatel, Thèse, Université de (2004).

⁴⁵ J. Y. Kim, T. Y. Koo, and J. H. Park, *Physical Review Letters* **96** (4), 047205 (2006).

⁴⁶ B. F. Levine, C. H. Nowlin, and R. V. Jones, *Physical Review* **174** (2), 571 (1968).

Conclusion générale

L'insertion de matériaux magnétoélectriques dans les dispositifs à magnéto-résistance tunnel en vue de la réalisation de mémoires magnétoélectriques serait rendue extrêmement profitable si l'on parvenait à obtenir un matériau magnétoélectrique présentant une aimantation nette à température ambiante. Le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ dont la température de Néel peut être augmentée par la modification du rapport Fe/Ga pour atteindre une température supérieure à la température ambiante constitue donc un excellent candidat pour l'étude du couplage magnétoélectrique à température ambiante.

L'objectif de ce travail était de réaliser une étude détaillée de la structure et des propriétés magnétiques et électriques de ce composé sous forme de couches minces.

Les conditions optimales de dépôt par ablation laser sur substrats d'YSZ(100) ont été déterminées. Nous avons montré que pour une température et une pression de dépôt élevées, une bonne qualité de croissance orientée (0k0) des films est obtenue. L'étude structurale a mis en évidence l'existence de six variants distants de 30° dans le plan. Les propriétés magnétiques des couches minces sont similaires à celles observées sur le matériau massif à l'exception de la quasi isotropie magnétique planaire causée par l'existence de six variants dans le plan. L'axe b du GFO correspond à une direction de difficile aimantation.

Le rapport Fe/Ga a ensuite été modifié dans le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. L'étude structurale a permis de montrer la conservation de la structure orthorhombique pour toutes les compositions étudiées ($0,8 < x < 1,4$) ainsi qu'une évolution des paramètres de maille des films en total accord avec celle observée pour les monocristaux. Pour chaque composition, les six variants dans le plan sont présents. La température de Néel des films présente également une évolution avec x identique à celle observée sur le matériau massif avec une température de Néel de 360 K pour $x=1,4$. Les films sont ferrimagnétiques à température ambiante pour $x=1,4$ avec une aimantation à saturation de 90 emu/cm^3 à 300 K.

La réalisation des caractérisations électriques des films orientés (0k0) en configuration perpendiculaire a nécessité le choix et l'insertion d'électrodes inférieures conductrices adéquates. La réalisation et l'insertion de trois électrodes ont été effectuées.

Le dépôt sous gradient de température de films de GFO sur une électrode inférieure conductrice d'ITO, dont la planéité a été optimisée, a été réalisé. Les films présentent une qualité cristalline raisonnable et l'orientation (0k0) des films est conservée. La texture observée sur cette électrode est comparable à celle observée sur substrats d'YSZ(100) avec la mise en évidence de six variants dans le plan. Les caractérisations magnétiques ont démontré la conservation de la température de Néel des films sur ITO et la persistance de l'isotropie

planaire des films. Les caractérisations électriques ont mis en évidence de forts courants de fuite qui sont responsables des artefacts observés lors des caractérisations microscopiques et macroscopiques. Des hypothèses concernant l'origine de ces courants ont été formulées.

Sur substrat de Pt(111) polycristallin, la qualité cristalline des films déposés sous gradient de température, toujours orientés (0k0) est comparable à celle obtenue sur électrode d'ITO. Les films sont cependant aléatoirement orientés dans le plan. Les mesures magnétiques ont montré que l'insertion de cette électrode n'a d'influence ni sur l'aimantation à saturation, ni sur la température de Néel des films. Les films présentent une isotropie magnétique dans le plan. Les caractérisations électriques ont mis en évidence une diminution des courants de fuite avec l'emploi de cette électrode. Un comportement de type Re-RAM qui peut être intéressant pour le stockage de l'information a été observé lors des mesures macroscopiques. Les courants de fuite, majoritairement dus à des points chauds sont encore trop élevés pour mesurer de façon probante une éventuelle polarisation des films.

La réalisation d'une électrode de platine monocristallin orienté (111) sur substrats YSZ(111) a permis d'obtenir une très bonne qualité cristalline tout en conservant l'orientation (0k0) des films.

Le caractère monocristallin du Pt(111) a également permis de réduire à trois le nombre de variants dans le plan. Les caractérisations magnétiques réalisées par mesure torque ont confirmé cette diminution du nombre de variants avec la mise en évidence de trois directions de facile aimantation dans le plan. Tout comme sur les électrodes précédemment employées, la température de Néel est conservée sur platine monocristallin. Les caractérisations électriques ont mis en évidence des courants de fuite plus faibles pour les dépôts réalisés sur cette électrode par rapport à ceux mesurés sur platine polycristallin. Un comportement de type Re-RAM a également été observé lors des mesures macroscopiques. Les caractérisations électriques microscopiques ont mis en évidence un comportement asymétrique en tensions positive et négative. Ce comportement permet de conclure à la non ferroélectricité des couches et son origine a été discutée.

En conclusion, nous n'avons pas obtenu de caractérisation magnétoélectrique des couches minces du fait des courants de fuite élevés. Ce travail constitue cependant la première étude approfondie du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,8 < x < 1,4$) déposé sous forme de couches minces sur substrats YSZ(100) et sur différentes électrodes conductrices. D'importants progrès concernant la croissance de ce composé ont été réalisés. Les couches minces du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ n'ont pas présenté de ferroélectricité. Ce matériau n'est donc apparemment pas

multiferroïque. Il reste cependant un matériau d'intérêt pour l'observation et l'étude d'un couplage magnétoélectrique à température ambiante.

Les perspectives que l'on peut donner au travail exposé dans ce manuscrit sont les suivantes :

La réalisation d'un dispositif de type MERAM se composant d'une électrode inférieure conductrice, d'une fine couche de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et d'une électrode ferromagnétique supérieure est une perspective naturelle à ce travail. Cela permettrait d'étudier la nature du couplage magnétique entre les électrodes magnétique et magnétoélectrique en fonction de la tension appliquée au sein du $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Le groupe de symétrie dans lequel cristallise le $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ autorisant la coexistence des ordres ferrimagnétique et ferroélectrique, il serait donc également intéressant de réaliser une étude portant sur le dopage de ce matériau afin de le rendre multiferroïque de type ferrimagnétique / ferroélectrique à température ambiante. Le dopage par un élément portant des doublets libres comme le Bi est susceptible de mener à l'observation d'une polarisation.

Les études réalisées sur des monocristaux de GaFeO_3 ¹ ont mis en évidence un effet magnétoélectrique optique (e-MEO) important pour ce matériau. Cet effet se caractérise par un changement des propriétés de transmission ou de réflexion de la lumière par le matériau suivant les orientations relatives du vecteur de propagation de la lumière, de la polarisation et de l'aimantation du matériau. Une étude a montré que la différence de réflectivité du matériau due à l'e-MEO peut être amplifiée de façon drastique dans des structures de type cristal photonique². La réalisation de couches minces devrait ouvrir la voie à des applications pour cette propriété en permettant son intégration dans des dispositifs.

Références bibliographiques de la conclusion générale

- ¹ N. Kida, Y. Kaneko, J. P. He *et al.*, Physical Review Letters **96** (16), 167202 (2006).
- ² K. Sawada and N. Nagaosa, Applied Physics Letters **87**, 042503 (2005).