



HAL
open science

Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 - Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques

Isabelle Gelard

► **To cite this version:**

Isabelle Gelard. Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 - Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT : . tel-00371409v1

HAL Id: tel-00371409

<https://theses.hal.science/tel-00371409v1>

Submitted on 27 Mar 2009 (v1), last revised 7 Sep 2010 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : « 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie »

préparée au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique
UMR 5628 CNRS/Grenoble INP

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « I-MEP2 : Ingénierie - Matériaux, Mécanique,
Environnement, Energétique, Procédés, Production »

**Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de
terres rares hexagonaux RMnO_3 – Elaboration par MOCVD à
injection et caractérisations structurales et physiques**

Thèse présentée et soutenue publiquement par

Isabelle GELARD

Le 26 janvier 2009

Directrice de thèse : Catherine DUBOURDIEU

JURY

M. Michel PONS	<i>Dir. de Recherche, SIMAP-CNRS</i>	Président
M. Mario MAGLIONE	<i>Dir. de Recherche, ICMCB-CNRS</i>	Rapporteur
M. Wilfrid PRELLIER	<i>Dir. de Recherche, CRISMAT-CNRS</i>	Rapporteur
M. Josep FONTCUBERTA	<i>Professeur, ICMAB, Barcelone</i>	Examineur
M ^{me} Maryline GUILLOUX-VIRY	<i>Professeur, Université de Rennes</i>	Examinatrice
M. Stéphane PAILHES	<i>Chargé de Recherche, LLB-CNRS</i>	Examineur
M ^{me} Marie-Noëlle SEMERIA	<i>Dir. adjointe du LETI-CEA</i>	Examinatrice
M ^{me} Catherine DUBOURDIEU	<i>Dir. de Recherche, LMGP-CNRS</i>	Directrice de thèse

Remerciements

Cela fait déjà quatre ans que je suis au LMGP, pour mon stage de Master, puis pour ma thèse. Ces années m'ont permis de rencontrer beaucoup de monde, dans le laboratoire et lors de collaborations extérieures. Je tiens sincèrement à remercier toutes les personnes qui, chacune à leur façon, ont contribué à la réalisation de ce travail de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier **François Weiss** et **Bernard Chenevier**, successivement directeurs et directeurs adjoints du LMGP, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire.

Merci **Catherine Dubourdieu** d'avoir encadré mon travail. Je te remercie d'avoir toujours été présente pour me guider dans mon travail de recherche et pour m'avoir aidée à trouver de nouvelles collaborations, à présenter mes travaux ou encore à corriger ma thèse.

Je remercie également tous les membres de mon jury. Merci **Mario Maglione** et **Wilfrid Prellier** d'avoir accepté de juger mon travail. Merci **Josep Fontcuberta**, **Maryline Guilloux-Viry**, **Stéphane Pailhès**, **Michel Pons** et **Marie-Noëlle Séméria** d'avoir participé à mon jury. Merci à tous pour vos remarques et discussions constructives, ainsi que pour vos idées de prochaines études.

Je remercie ensuite tous les collaborateurs extérieurs sans qui la caractérisation des films n'aurait pas été possible :

Merci **Stéphane Pailhès** et **Sylvain Petit** (LLB - Saclay) pour les mesures de diffraction des neutrons. C'est toujours agréable de travailler avec des gens aussi accueillants que vous. Merci pour tout le temps que vous m'avez consacré. Et en plus ça nous a permis d'obtenir de très beaux résultats ! Merci Stéphane de m'avoir motivée dans ma période de fin de thèse et d'avoir mesuré les multicouches pendant que je finissais les corrections. A bientôt pour de nouvelles manipulations !

Merci beaucoup **Frédérique Ducroquet** (IMEP-LAHC - Grenoble) pour toutes les mesures électriques et ta patience sur les mesures de films qui fuient.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement plusieurs personnes de l'Institut Néel (Grenoble). Merci **Luc Ortéga** pour les mesures de paramètres de maille dans le plan et la réflectométrie. Merci **Eric Eyraud** de m'avoir formée au maniement du SQUID. Merci **Jacques Marcus** et **Bartosz Zawilski** pour m'avoir permis d'utiliser votre équipement de mesure de capacité en température et sous champ magnétique et pour m'avoir donné de précieux conseils pour réaliser de minuscules contacts électriques à la main.

Merci aussi **Bohdan Kundys** et **Charles Simon** (CRISMAT - Caen) pour m'avoir accueillie un mois dans votre laboratoire, pour m'avoir montré le fonctionnement du ppms pour les mesures magnétoélectriques et pour avoir effectué des mesures de polarisation. Merci **Natalia Bellido** et **Arnaud Fouchet** pour l'accueil et la bonne ambiance lors des conférences. Merci **Gilles Poullain** pour m'avoir envoyé des substrats de platine pour que je puisse faire des essais d'élaboration.

Merci **Irène Pheng** (CIME - Grenoble) et **Fabien Volpi** (SIMAP - Grenoble) pour les contacts électriques à la microsoudéuse.

Danke schön **Manfred Fiebig**, **Christian Wehrenfennig**, **Dennis Meier** und **Tobias Kordel** für die SHG Experimente (HISKP - Bonn - Deutschland). Danke Christian für die Daten.

Thank you **Gustaaf Van Tendeloo**, **Oleg Lebedev**, **Neerushana Jehanathan**, **Ludo Rossov** and **Freddy Schallenberg** from the EMAT (Antwerp - Belgium) for TEM observations, cross-section preparations, and for the week passed in your lab.

Je remercie **Florence Robaut** et **Alexandre Crisci** pour les mesures de microsonde (CMTC - Grenoble). Danke schön **Bernhard Holländer** (Forschungszentrum Jülich - Deutschland) für die RBS Experimente.

Merci aussi aux personnes qui ont collaboré à mes recherches sur les domaines ferromagnétiques de plots de LSMO (non présentées dans ce mémoire) : **Laurence Méchin** (GREYC - Caen) et **Hélène Joisten** (SPINTEC - Grenoble) pour le MFM, **Thierry Fournier** (Institut Néel - Grenoble) pour la lithographie et la gravure en salle blanche. Thank you very much **Trevor Tyson** (department of Physics - New Jersey Institute of Technology) for the week passed in Berkeley for the PEEM study in the Advanced Light Source, with the help of **Andreas Scholl**.

Et merci à toutes les personnes du LMGP :

Un énorme merci à **Hervé Roussel**, toujours prêt à rendre service, pour m'avoir formée sur les différents diffractomètres et sur le VSM, à **Carmen Jimenez** pour toutes les fois où tu m'as aidée, notamment à résoudre les problèmes sur les manips de dépôt (mais non elles ne tombent jamais en panne !), et à **Patrick Chaudouët** pour m'avoir, entre autres, appris à me servir du MEB et de l'AFM. J'ai du mal à imaginer le labo sans vous trois. Merci pour votre gentillesse et votre disponibilité. Au moindre problème on sait que l'on peut compter sur vous. A chaque fois que l'on me demande ce que je veux faire plus tard je réponds que je veux faire comme vous !

Merci **Jean-Luc Deschanvres** pour tes aides diverses, comme pour l'explication du logiciel pour la microsonde, du TP laser, ou pour m'écouter répéter ma soutenance... Merci **Igor Matko** de m'avoir montré comment préparer les échantillons pour le TEM et pour avoir observé certains films. Merci **Joseph La Manna** pour ton aide pour la réparation de pièces du réacteur. Merci **Jean-Edouard Mendez** puis **Arnaud Robin** pour avoir résolu mes problèmes informatiques. Merci aussi **Josiane Viboud**, **Virginie Charrière** et **Anne-Marie Scotto** pour avoir réglé tous les petits problèmes administratifs et pour la gestion des commandes et des missions. Merci aussi à **tous les autres permanents du laboratoire** avec qui ça a toujours été agréable de discuter, au café, à la cantine ou au détour d'un couloir, et qui s'intéressaient aux petits soucis des thésards, comme **Odette Chaix**, **Valérie Stambouli**, **Didier Chaussende**, **Jens Kreisel**, **Michel Boudard**...

Mes prochains remerciements (mais non les moindres !) sont pour **tous les thésards et post-docs** qui sont passés par le LMGP et qui ont partagé des moments de ma thèse. Ça fait un peu cliché, mais ça reste vrai qu'une thèse est avant tout une aventure humaine.

Je dois beaucoup à tous les membres de « l'équipe Catherine », qui m'ont motivée pendant ma thèse. En quatre ans j'ai connu plusieurs vagues de personnes. Certains étaient déjà là quand je suis arrivée : **Cyril Millon**, **Erwan Rauwel** et **Olivier Salicio**. Merci de m'avoir permis de m'intégrer rapidement et de m'avoir appris tout ce qu'il fallait savoir sur le fonctionnement du laboratoire et pour les manip. Puis **Guillaume Huot** est arrivé et cette fois c'est moi qui lui ai légué toutes mes connaissances CVD ! Mais tu m'as vite rattrapée et dépassée, et au final c'est plutôt toi qui m'a aidée pour presque tout. Je te remercie pour tout, cette thèse est un peu la tienne aussi. Un déménagement plus tard, plusieurs petits nouveaux m'ont accompagnée : **Alina Priockyte**, **Frédéric Terrenoir**, **Virginie Brizé**, **Jennifer Ubrig**, puis **Samuel Margueron**. Je vous remercie tous de la bonne humeur que vous avez apportée, mais je ne vous remercie pas de tous m'avoir lâchement abandonnée pour ma dernière année ! Je vous remercie tous aussi d'avoir supporté mes plaintes, avec quand même une mention particulière pour Olivier et Guillaume.

Il y a aussi eu tous mes « colloqs de bureau ». D'abord **Virginie Lavalley** (merci de m'avoir gentiment prêté ton ordinateur pendant mes premiers mois dans le loft et pour toutes les discussions). Après le déménagement je me suis installée dans un super bureau avec **Cécile Girardot** (qui ne nous mange jamais nos chocolats car ça lui fait mal aux dents ! Merci pour tout et aussi pour les soirées chez toi et pour les jeux que tu m'as appris. Allez, encore Manu et après c'est à ton tour de soutenir ! Je te souhaite plein de bonheur pour la suite...). On a créé une ambiance jungle dans le bureau, avec un énorme caoutchouc pour prendre toute la place, et on y a accueilli **Tristan Caroff** (vraiment pas longtemps car tu préfères le CRET) et **Andrea Cavallaro** (où que l'on aille, tout le monde te connaît), puis **Angélique Bionaz** (la tech chimie de choc qui arrivera probablement mieux à se faire écouter par la future génération de thésards), **Frédéric Terrenoir** (seulement quelques jours aussi car tu as trouvé mieux près de chez toi), **Frédéric Mercier** (que l'on n'entend jamais se plaindre - sauf pour une « chose » ! - et qui est toujours prêt à organiser des petites sorties bowling et laser-game,

mais qui aime aussi déclencher les alarmes incendie le soir et les petites manip de chimie du vendredi) et enfin **Virginie Brizé** (déjà il y en a beaucoup qui ne sont pas restés longtemps dans ce bureau !) puis **Yann Chowanek** (tout le monde croit que tu es toujours fatigué car tu fais tout le temps la fête, alors que c'est parce que tu es tous les matins à 7h devant ta manip dangereuse !).

Merci également à toutes les autres personnes qui ont contribué à mes souvenirs du labo, dont **Mathieu Salaün** (le breton expatrié en Irlande), **Julien Lefebure** (le petit jeune du groupe qui a commencé à relever les défis « culinaires »), **Thomas Ballet** (qui utilise souvent d'autres pseudos et qui ne veut jamais manger de légumes), **Maël Manesse** (qui aime aussi les manip de chimie et qui se fait repérer par ses élèves au foyer), **Houssam Fakih** (pizza + coca + blague + EuO), mais aussi **Anne-Laure Joudrier**, **Claire Laulhé**, **Ausrine Bartasyte**, **Germain Rey**, **Manuel Houmard**, **Samir Briche**, **Mouna Messaoud**, **Samir Guerroudj**, **Abbas Hodroj**, **Afzal Khan**, **Amel Gasmi**, **Maël Guennou**... ainsi que tous les taroteurs du midi qui se reconnaitront.

Un petit mot particulier pour **David Riassetto**, qui était quand même notre digne représentant (avant de se faire récemment détrôner par notre nouveau dictateur !). Tu as dû abandonner ton look Chabal cet été et ça m'a fait relativiser l'importance de pas mal de choses dans la vie. Parfois, repense au temps où l'on t'obligeait à ne rien faire, même pas penser...

Pour **tous ceux que j'ai oubliés**, vous ne l'êtes pas vraiment, puisque je vous remercie maintenant !

Enfin, une dernière phrase de remerciement pour **toute ma famille**, qui s'est agrandie pendant ma thèse et qui m'a soutenue à distance, et à **Romain**, un petit ange qui veille sur moi depuis déjà plus de dix ans.

Je vous avez prévenus qu'en quatre ans on rencontre beaucoup de monde !

Pour résumer ces quatre pages en trois mots : **MERCI A TOUS !**

TABLE DES MATIERES

Page :

Remerciements	i
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : contexte de l'étude des hétérostructures de manganites hexagonaux multiferroïques.....	7
Introduction	9
1. Multiferroïsme et effets magnétoélectriques.....	9
1.1. Notions sur les ordres ferroïques.....	9
1.1.1. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme	9
1.1.2. Ferroélectricité	11
1.1.3. Ferroélasticité	12
1.1.4. Ferrotoroïdité.....	12
1.2. Présentation du multiferroïsme	13
1.3. Définition de l'effet magnétoélectrique	14
1.4. Applications des matériaux multiferroïques et/ou magnétoélectriques	18
2. Présentation des manganites de terres rares non substitués RMnO₃.....	21
2.1. Polymorphisme des manganites de terres rares.....	21
2.1.1. Manganites de terres rares de structure orthorhombique (R = La - Dy) .	21
2.1.2. Manganites de terres rares de structure hexagonale (R = Ho - Lu, Y, Sc).....	23
2.2. Propriétés physiques des manganites de terres rares.....	25
2.2.1. Propriétés magnétiques	25
2.2.2. Propriétés électriques	27
2.3. Multiferroïsme et effets magnétoélectriques dans les manganites hexagonaux massifs.....	29
2.4. Etat de l'art des études sur les films de manganites hexagonaux.....	32
3. Stabilisation épitaxiale de manganites hexagonaux normalement stables dans une structure orthorhombique	36
4. Approche multicouche pour modifier les propriétés des manganites hexagonaux. 38	38
4.1. Définition d'un superréseau	38
4.2. Choix d'une approche multicouche.....	39
Objectifs de ce travail	41

Chapitre 2 : description des dispositifs expérimentaux utilisés..... 43

Introduction	45
1. Méthodes de dépôt de couches minces et MOCVD à injection pulsée	45
1.1. Présentation générale des techniques de dépôt de couches minces	45
1.2. Le dépôt chimique en phase vapeur - CVD	46
1.2.1. Principe de la CVD	46
1.2.2. Limites de la CVD classique	48
1.3. La MOCVD à injection pulsée.....	49
1.3.1. Principe de la MOCVD à injection pulsée	49
1.3.2. Avantages du procédé à injection pulsée	50
1.3.3. Description du réacteur de dépôt MOCVD utilisé	51
1.3.4. Paramètres de dépôt en MOCVD à injection pulsée.....	52
1.4. Conditions expérimentales retenues pour la synthèse par MOCVD.....	53
1.4.1. Les précurseurs.....	53
1.4.2. Les solvants	54
1.4.3. Les substrats	54
1.4.4. Les paramètres de dépôt.....	55
2. Méthodes de caractérisation utilisées	56
2.1. Mesures structurales et microstructurales	56
2.1.1. Diffraction des rayons X	56
2.1.1.1. <i>Scan</i> $\theta/2\theta$	56
2.1.1.2. <i>Rocking curve</i>	58
2.1.1.3. ϕ <i>scan</i>	59
2.1.2. Réflectométrie des rayons X	60
2.1.3. Microscopie à force atomique - AFM	61
2.1.4. Microscopie électronique en transmission - TEM	62
2.2. Mesures de composition des films	63
2.2.1. Spectrométrie d'ions rétrodiffusés - RBS	63
2.2.2. Microsonde de Castaing - Microanalyse X WDS	64
2.3. Mesures magnétiques	64
2.3.1. Mesure de l'aimantation avec un magnétomètre à SQUID.....	64
2.3.2. Diffraction des neutrons	65
2.4. Mesures électriques et magnétoélectriques	66
2.4.1. Mesures I(V) et C(V) sous pointes.....	66
2.4.2. Mesure magnétocapacitive en température	67
2.4.3. Mesure par génération de second harmonique - SHG.....	68

Chapitre 3 : élaboration et caractérisation structurale et microstructurale de films de manganites hexagonaux RMnO_3 73

Introduction 75

1. Description de la croissance et de la structure des films de manganites de terres rares hexagonaux.....	75
1.1. Paramètres de dépôt des films.....	75
1.2. Détermination de l'épaisseur des films.....	77
1.3. Choix des substrats et schéma d'épitaxie des films sur les substrats.....	78
1.4. Croissance des films de manganites hexagonaux sur des substrats d'YSZ.....	82
1.5. Croissance des films de manganites hexagonaux sur des substrats de Pt/Si.....	89
1.6. Effet de la température de dépôt sur la structure des films.....	93
2. Evolution de la structure et microstructure des films en fonction de leur épaisseur et de leur composition moyenne.....	97
2.1. Effet de l'épaisseur des films.....	97
2.1.1. Films élaborés sur YSZ.....	97
2.1.1.1. Evolution du paramètre de maille hors-plan c.....	97
2.1.1.2. Détermination des paramètres de maille dans le plan du substrat.....	104
2.1.1.3. Morphologie des films et qualité de l'épitaxie.....	106
2.1.2. Films élaborés sur Pt/Si.....	109
2.1.2.1. Evolution du paramètre de maille hors-plan c.....	109
2.1.2.2. Morphologie des films.....	110
2.2. Effet de la composition moyenne R/Mn des films.....	112
2.2.1. Mesure de la composition moyenne des films en fonction de la composition de la solution injectée.....	112
2.2.2. Influence de la composition sur la structure des films.....	114
Bilan sur la caractérisation structurale et microstructurale des films de manganites hexagonaux.....	117

Chapitre 4 : caractérisation physique des films de manganites hexagonaux RMnO_3	119
Introduction	121
1. Caractérisation magnétique des films épitaxiés.	121
1.1. Etude magnétique des films par SQUID	122
1.2. Etude magnétique des films par diffraction des neutrons	126
1.2.1. Principe.....	127
1.2.2. Diffraction neutronique sur des manganites hexagonaux massifs	127
1.2.3. Conditions expérimentales de diffraction neutronique sur les films.....	131
1.2.4. Etude de films épais épitaxiés	132
1.2.4.1. Etude d'un film d' YMnO_3 (450 nm).....	132
1.2.4.2. Etude d'un film d' ErMnO_3 (500 nm)	134
1.2.4.3. Etude d'un film d' HoMnO_3 (500 nm).....	135
1.2.4.4. Conclusion sur les films épais.....	136
1.2.5. Effet de l'épaisseur sur T_N : mesures sur des films d' YMnO_3 de 150 et 50 nm.....	136
1.2.6. Détermination de la taille moyenne des domaines magnétiques des films.....	140
2. Caractérisation électrique des films élaborés sur Pt/Si	144
2.1. Mesure des courants de fuite.....	145
2.2. Mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée et détermination de la constante diélectrique des films d' YMnO_3	147
3. Caractérisation magnétoélectrique des films en fonction de la température	153
4. Caractérisation optique des films par génération de second harmonique.....	156
4.1. Etude en configuration $k//z$ (propice à l'étude de l'ordre magnétique)	158
4.1.1. Origine du signal SHG en configuration $k//z$	158
4.1.2. Taille et distribution des domaines ferroélectriques liés aux orientations secondaires	160
4.1.3. Taille et distribution des domaines antiferromagnétiques dans les films.....	162
4.1.4. Comment remédier à la taille finie des domaines magnétiques et à la présence des orientations secondaires ?	162
4.2. Etude en configuration k non parallèle à z (45°) (propice à l'étude de l'ordre ferroélectrique).....	164
Bilan sur la caractérisation physique des films de manganites hexagonaux	166

Chapitre 5 : élaboration et caractérisation de multicouches de manganites hexagonaux (RMnO₃/R'MnO₃)_n	167
Introduction	169
1. Elaboration et caractérisation structurale et microstructurale des multicouches	169
1.1. Présentation des systèmes étudiés et des conditions expérimentales de leur synthèse	170
1.2. Contrôle de l'épaisseur des couches.....	171
1.3. Caractérisation de la structure et de la microstructure des superréseaux.....	173
1.3.1. Multicouches élaborées sur YSZ.....	173
1.3.2. Multicouches élaborées sur Pt/Si	178
2. Caractérisation magnétique des multicouches	181
2.1. Etude magnétique des multicouches par SQUID.....	181
2.2. Etude magnétique des multicouches par diffraction des neutrons	182
3. Caractérisation électrique des multicouches à la température ambiante.....	183
3.1. Mesure des courants de fuite.....	183
3.2. Mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée	185
4. Caractérisation magnétoélectrique des multicouches en fonction de la température.....	187
5. Caractérisation optique des multicouches par génération de second harmonique	192
Bilan sur l'élaboration et la caractérisation des multicouches de manganites hexagonaux	194
Conclusions générales et perspectives	195
Références bibliographiques	203
Liste des abréviations utilisées.....	217
Résumé - Abstract	

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux multiferroïques à la température ambiante sont rares et très recherchés car ils sont multifonctionnels : ils possèdent simultanément au moins deux ordres ferroïques ((anti)ferroélectricité, (anti)ferromagnétisme, ferroélasticité, ferrotoroïdité). Des couplages peuvent même exister entre ces propriétés. Quand par exemple une aimantation est induite par un champ électrique, ou inversement une polarisation est induite par un champ magnétique, on parle alors d'effet magnétoélectrique (ME). Ces matériaux multiferroïques magnéto-électriques sont particulièrement importants d'un point de vue technologique et fondamental. Du point de vue technologique, on peut imaginer contrôler le renversement d'une aimantation par un champ électrique, ou inversement, le renversement d'une polarisation ferroélectrique par un champ magnétique. Le domaine de la spintronique pourrait particulièrement bénéficier de ces possibilités de contrôle mutuel des propriétés si l'on peut manipuler le transport dépendant du spin *via* la ferroélectricité. On peut ainsi par exemple imaginer des mémoires magnétiques (MRAM) à écriture électrique ou encore de nouveaux types de mémoires à 4 états au lieu de 2. D'un point de vue fondamental, ces matériaux sont très intéressants car le couplage entre paramètres d'ordres est encore mal compris, ainsi que les conditions de coexistence des propriétés électriques et magnétiques, alors que celles-ci sont souvent exclusives et opposées.

Depuis 2003, l'intérêt pour ces matériaux multiferroïques s'est considérablement accru dans la communauté internationale. La majorité des composés étudiés sont des oxydes. Très peu, cependant, ont des températures d'ordres supérieures à la température ambiante. Ceci a motivé de nouvelles approches pour la réalisation de matériaux artificiels, tels que des multicouches ou des nanocomposites.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 ($\text{R} = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$), qui sont simultanément ferroélectriques ($T_C \sim 900 \text{ K}$) et antiferromagnétiques ($T_N \sim 80 \text{ K}$) à basse température, et donc multiferroïques. Ces composés avaient été étudiés pour la première fois sous forme massive dans les années 1960, par deux groupes, dont celui de Félix Bertaut à Grenoble. Plus récemment, un couplage magnétoélectrique a été mis en évidence dans des composés sous forme massive, mais les effets sont très faibles, inférieurs à 0.1% /T (du fait de la symétrie cristalline, l'effet ME linéaire n'existe pas). L'étude fondamentale de ces composés reste très intéressante pour la compréhension de la coexistence de l'antiferromagnétisme, selon un réseau triangulaire frustré d'ions Mn^{3+} , et de la ferroélectricité, dont l'origine est très différente de celle des oxydes à structure pérovskite tel que BaTiO_3 .

Sous forme de films, très peu d'études avaient été consacrées, avant 2005, aux propriétés de ces composés, mis à part pour l'étude de la ferroélectricité d' YMnO_3 . Ainsi, au début de ce travail, aucun résultat n'avait été reporté sur la structure magnétique ou sur la magnétocapacitance de ces composés en couches minces. Si l'effet ME linéaire n'existe pas dans le massif, nous pouvions penser que la situation serait peut-être différente pour des

hétérostructures épitaxiées. En effet, la symétrie cristalline des oxydes en couches minces est souvent modifiée par effets de contraintes ; il en résulte alors de nouvelles propriétés.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales de couches minces des composés YMnO_3 , HoMnO_3 et ErMnO_3 , normalement stables dans une structure hexagonale, ainsi que de DyMnO_3 et TbMnO_3 , stabilisés sous forme hexagonale par le choix de substrats adaptés. Une fois la croissance optimisée, nous nous sommes intéressés en particulier à l'évolution de la microstructure des films en fonction de leur épaisseur et de leur composition. Nous avons étudié les propriétés diélectriques et ferroélectriques des films, ainsi que leurs propriétés magnétiques. Enfin, nous avons mesuré leurs propriétés magnéto-capacitives.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié de façon similaire des superréseaux de $(\text{YMnO}_3/\text{HoMnO}_3)_{15}$ et $(\text{YMnO}_3/\text{ErMnO}_3)_{15}$. Cette approche était motivée notamment par la possibilité de modifier les propriétés physiques par des effets d'interfaces.

Ce travail a été mené dans le cadre du réseau d'excellence **FAME** (*Functionalised Advanced Materials and Engineering: Hybrids and Ceramics*) et, plus particulièrement, du projet européen STREP **MaCoMuFi** (*Manipulating the Coupling in Multiferroic Films*). Ce projet, qui a démarré en septembre 2006, est l'un des deux projets actuellement financé en Europe sur la thématique des Multiferroïques (l'autre STREP étant le projet MULTICERAL). MaCoMuFi regroupe 9 partenaires académiques et 4 partenaires industriels. Nous avons pu bénéficier de collaborations dans le cadre de ce projet, notamment avec le groupe de Manfred Fiebig à l'université de Bonn et avec Charles Simon au CRISMAT (Caen). La société CRYSTEC (Berlin, Allemagne) nous a fourni les substrats d'YSZ pour ce travail et la société SAFC Hitech (anciennement EPICHEM) nous a fourni tous les précurseurs pour le dépôt CVD des manganites.

Nous avons par ailleurs collaboré avec le groupe de Gustaaf Van Tendeloo à Anvers (microscopie électronique en transmission), avec Frédérique Ducroquet de l'IMEP-LAHC à Grenoble (mesures électriques), avec Jacques Marcus et Bartosz Zawilski (mesures magnétoélectriques) et Luc Ortéga (diffraction des rayons X en incidence rasante) de l'Institut Néel à Grenoble et avec Stéphane Pailhès et Sylvain Petit du LLB à Saclay (diffraction des neutrons).

Ce mémoire est organisé en cinq chapitres :

Le contexte de l'étude est présenté dans le **chapitre 1**, avec pour commencer la présentation des matériaux multiferroïques, des effets magnétoélectriques et de leurs applications potentielles. Puis la structure et les propriétés physiques des manganites de terres rares sont détaillées, ainsi que les effets magnétoélectriques décrits dans la littérature pour des manganites hexagonaux massifs ou en couches minces. Le phénomène de stabilisation

épitaxiale est ensuite défini. Enfin, nous expliquons les raisons qui ont motivé une approche multicouche.

Les techniques utilisées au cours de cette étude pour synthétiser et caractériser les hétérostructures sont présentées dans le **chapitre 2**. La technique CVD, et particulièrement la MOCVD à injection pulsée développée au LMGP, est décrite. Le réacteur de dépôt et les conditions expérimentales utilisés sont ensuite présentés. Enfin, les techniques utilisées pour caractériser la structure, la composition, ou encore les propriétés magnétiques, électriques et magnétoélectriques des films sont expliquées.

Le **chapitre 3** est consacré à l'élaboration des films de manganites hexagonaux et à leur caractérisation structurale et microstructurale. Les composés étudiés sont RMnO_3 , avec $R = \text{Y, Ho, Er, Dy et Tb}$. Nous décrivons tout d'abord la croissance et son optimisation pour les deux substrats considérés : $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (111) et $\text{Pt (111)/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si (001)}$. Nous analysons et discutons ensuite l'effet de la composition cationique et de l'épaisseur des films sur la structure cristalline. Un modèle en bicouche est proposé pour la relaxation des contraintes.

Le **chapitre 4** présente les caractérisations magnétiques, électriques et magnéto-électriques des films. Les mesures électriques ont été réalisées avec les films élaborés sur $\text{Pt (111)/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si (001)}$. Les films épitaxiés sur YSZ ont été caractérisés par diffraction des neutrons et par spectroscopie optique de génération de second harmonique. Les propriétés physiques sont comparées à celles reportées dans la littérature pour des films et massifs des mêmes composés.

Enfin, le **chapitre 5** est consacré à la synthèse et à la caractérisation de la structure et des propriétés physiques de superréseaux $(\text{YMnO}_3 / \text{HoMnO}_3)_{15}$ et $(\text{YMnO}_3 / \text{ErMnO}_3)_{15}$. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour les couches minces.

Après les conclusions générales de ce travail, plusieurs perspectives de cette étude sont envisagées.

**Chapitre 1 : contexte de l'étude des
hétérostructures de manganites
hexagonaux multiferroïques**

Chapitre 1 : contexte de l'étude des hétérostructures de manganites hexagonaux multiferroïques

Page :

Introduction	9
1. Multiferroïsme et effets magnétoélectriques.....	9
1.1. Notions sur les ordres ferroïques.....	9
1.1.1. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme	9
1.1.2. Ferroélectricité	11
1.1.3. Ferroélasticité	12
1.1.4. Ferrotoroïdité.....	12
1.2. Présentation du multiferroïsme	13
1.3. Définition de l'effet magnétoélectrique	14
1.4. Applications des matériaux multiferroïques et/ou magnétoélectriques	18
2. Présentation des manganites de terres rares non substitués RMnO₃.....	21
2.1. Polymorphisme des manganites de terres rares.....	21
2.1.1. Manganites de terres rares de structure orthorhombique (R = La - Dy) .	21
2.1.2. Manganites de terres rares de structure hexagonale (R = Ho - Lu, Y, Sc).....	23
2.2. Propriétés physiques des manganites de terres rares.....	25
2.2.1. Propriétés magnétiques	25
2.2.2. Propriétés électriques	27
2.3. Multiferroïsme et effets magnétoélectriques dans les manganites hexagonaux massifs.....	29
2.4. Etat de l'art des études sur les films de manganites hexagonaux.....	32
3. Stabilisation épitaxiale de manganites hexagonaux normalement stables dans une structure orthorhombique	36
4. Approche multicouche pour modifier les propriétés des manganites hexagonaux.	38
4.1. Définition d'un superréseau	38
4.2. Choix d'une approche multicouche.....	39
Objectifs de ce travail	41

Chapitre 1 : contexte de l'étude des hétérostructures

de manganites hexagonaux multiferroïques

Mon travail de thèse s'est articulé autour de la synthèse par MOCVD et de l'étude des propriétés structurales et physiques de films et de multicouches de manganites de terres rares RMnO_3 de structure hexagonale. Ce premier chapitre est consacré à l'explication du contexte de ce travail. Avant de présenter le multiferroïsme et les effets magnétoélectriques, les différents ordres ferroïques sont d'abord définis. Des applications potentielles des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques sont aussi décrites. Ensuite, la structure et les propriétés physiques des manganites de terres rares dans leur état massif sont présentées, ainsi que les études existantes sur les films. Nous expliquons pourquoi une approche multicouche a été envisagée pour modifier les propriétés des manganites. Enfin, nous terminons en présentant les objectifs de notre étude.

1. Multiferroïsme et effets magnétoélectriques dans les manganites hexagonaux

1.1. Notions sur les ordres ferroïques

Le terme **ferroïque** est utilisé pour unifier des aspects similaires présents dans les composés ferromagnétiques, ferroélectriques, ou encore ferroélastiques. Les composés ferroïques ont des similarités de comportement : ils présentent tous un cycle d'hystérésis dénotant le contrôle d'une de leur caractéristique physique par un champ extérieur, avec la présence rémanente ou spontanée en champ nul et un renversement possible de cette caractéristique physique. Cependant, leurs propriétés sont bien distinctes et ont des origines de mise en ordre différentes.

1.1.1. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme

Un composé **ferromagnétique** est caractérisé par l'existence d'une aimantation spontanée \mathbf{M}_S qui peut être retournée par l'application d'un champ magnétique \mathbf{H} . Le cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique est présenté sur la **figure 1.1**. Dans la phase paramagnétique haute température les moments magnétiques des atomes sont orientés aléatoirement. A une température inférieure à la température de Curie T_C les moments magnétiques s'alignent parallèlement entre eux, dans la même direction, et une aimantation macroscopique spontanée en résulte. L'application d'un champ magnétique oriente progressivement les moments dans la direction du champ. Quand tous les domaines sont

orientés, l'aimantation à saturation est alors obtenue. Quand le champ appliqué redevient nul l'aimantation décroît jusqu'à l'aimantation rémanente M_R . Un certain champ coercitif H_C est ensuite nécessaire pour réduire l'aimantation à zéro.

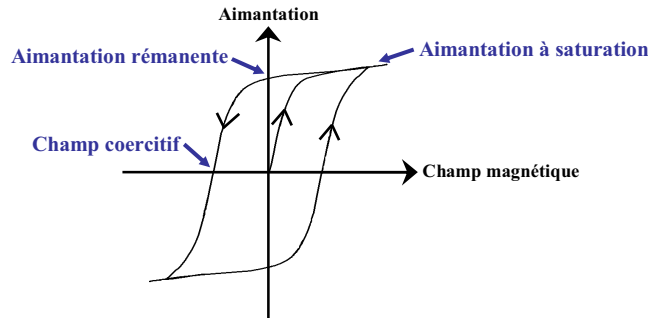


Figure 1.1 : cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique.

Les moments magnétiques peuvent aussi s'ordonner différemment, également parallèlement les uns aux autres, mais dans des directions opposées entre premiers voisins, de façon à ce que le moment total soit nul. Le composé est alors **antiferromagnétique**. La transition paramagnétique - antiferromagnétique se déroule à la **température de Néel T_N** .

Les mesures magnétiques permettent de mesurer l'aimantation M (valeur du moment magnétique macroscopique) et d'en déduire la susceptibilité χ d'un composé, χ étant la dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique H : $\chi = dM / dH$.

La susceptibilité d'un composé en fonction de la température suit une **loi de Curie-Weiss**, selon l'équation 1.1.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \chi : \text{susceptibilité magnétique} \\ C : \text{constante de Curie-Weiss} \\ T : \text{température} \\ \theta_{CW} : \text{température de Curie-Weiss} \end{array} \right. \quad \text{Equation 1.1}$$

Ainsi, dans l'état paramagnétique, l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est une droite, dont la valeur de l'extrapolation à susceptibilité nulle donne la température de Curie-Weiss θ_{CW} . Une valeur positive de θ_{CW} indique que les interactions magnétiques prédominantes sont ferromagnétiques, alors qu'une valeur négative indique que les interactions prédominantes sont antiferromagnétiques. De plus, quand les interactions magnétiques sont suffisamment fortes, une divergence de la susceptibilité est attendue à la température de mise en ordre.

1.1.2. Ferroélectricité

Un composé **ferroélectrique** est caractérisé par l'existence d'une polarisation spontanée P_s qui peut être retournée par l'application d'un champ électrique E . Le cycle de polarisation d'un composé ferroélectrique est présenté sur la **figure 1.2**. Ce cycle d'hystérésis ressemble fortement à celui d'un cycle d'aimantation.

L'existence d'un moment électrique est directement liée à la structure cristalline du composé. La polarisation macroscopique provient de l'existence d'un moment dipolaire entre ions de signes opposés à l'échelle microscopique et du déplacement des cations par rapport au barycentre des anions. Un composé ferroélectrique est nécessairement de structure non centrosymétrique.

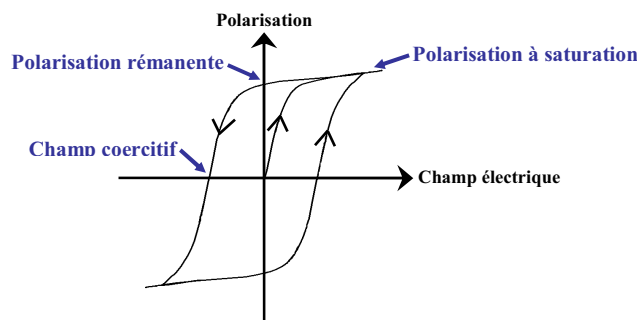


Figure 1.2 : cycle de polarisation d'un composé ferroélectrique.

Un composé non centrosymétrique peut posséder différentes propriétés électriques selon son groupe de symétrie (**figure 1.3**). Les composés ferroélectriques sont un sous-groupe des composés **pyroélectriques** (dont la polarisation spontanée varie avec la température) qui appartiennent eux-mêmes aux groupes polaires des composés **piézoélectriques** (pour lesquels un champ électrique induit une déformation, ou inversement une contrainte mécanique entraîne une polarisation électrique). Un composé ferroélectrique est ainsi pyroélectrique et piézoélectrique, mais l'inverse n'est pas exact.

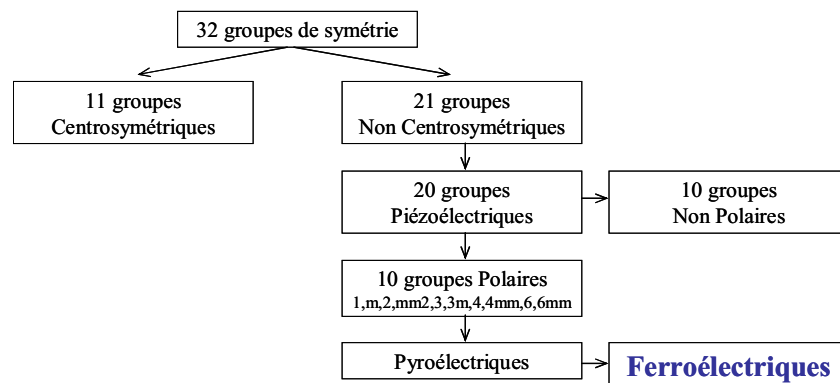


Figure 1.3 : propriétés électriques des différents groupes ponctuels de symétrie.

1.1.3. Ferroélasticité

Un composé **ferroélastique** est caractérisé par l'existence d'une déformation spontanée ϵ_s qui peut être inversée par l'application d'une contrainte mécanique σ . Par analogie avec les composés ferroélectriques et ferromagnétiques, la déformation mécanique d'un composé ferroélastique suit aussi un cycle d'hystérésis quand il est soumis à une contrainte mécanique (**figure 1.4**). Ce phénomène peut être couplé au ferromagnétisme (**magnétostriction** - déformation sous l'effet d'un champ magnétique) ou à la ferroélectricité (**électrostriction** - déformation sous l'effet d'un champ électrique).

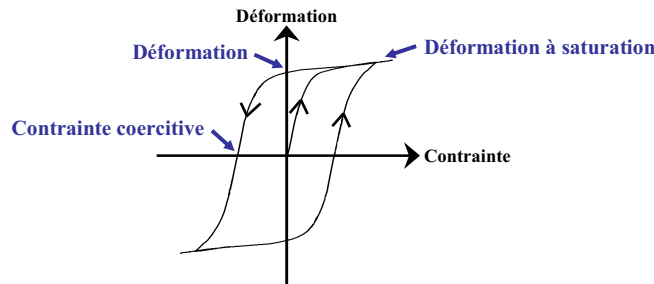


Figure 1.4 : cycle de déformation d'un composé ferroélastique.

1.1.4. Ferrotoroïdicit 

Un composé **ferrotoroïdique** est caractérisé par un arrangement ordonné de vortex de moments magnétiques qui génère un moment toroïdique. Un exemple de géométrie avec un tel moment est présenté sur la **figure 1.5a**. Le moment toroïdique est spontané. Par analogie avec les autres propriétés ferroïques, il doit être possible de retourner ce moment.

Les composés ferrotoroïdiques sont particulièrement intéressants car une aimantation peut y être induite par un champ électrique et une polarisation peut y être induite par un champ magnétique (respectivement P et H sur la **figure 1.5b**). Comme nous le verrons dans le paragraphe sur les effets magnétoélectriques, cette propriété peut être utilisée dans de nombreuses applications. Des débats ont toujours lieu pour inclure ou non la ferrotoroïdicit  dans les ordres ferroïques. Cependant, B. B. Van Aken *et al.* ont récemment observé de tels domaines dans le composé LiCoPO_4 avec des mesures optiques par génération de second harmonique [Van07].

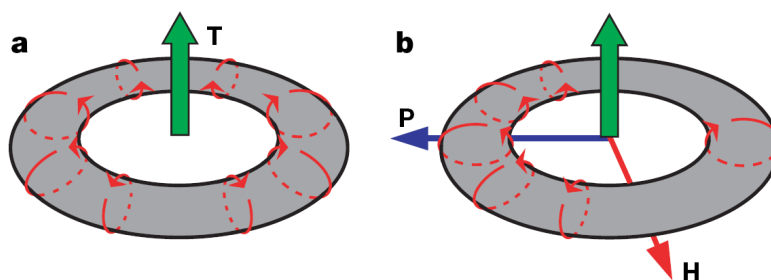


Figure 1.5 : (a) représentation d'un moment toroïdique. (b) Induction d'une polarisation électrique P par un champ magnétique H dans un composé ferrotoroïdique [Van07].

1.2. Présentation du multiferroïsme

Le terme « **multiferroïque** » a d'abord été défini par H. Schmid en 1994 : “Crystals can be defined as multiferroic when two or more of the primary ferroic properties [...] are united in the same phase” [Sch94].

Un composé est donc multiferroïque s'il présente **simultanément au moins deux des ordres ferroïques suivants dans la même phase** : la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferroélasticité et la ferrotoroïdité. La définition s'est ensuite élargie aux ordres antiferroïques et donc notamment aux composés antiferroélectriques, antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

Les composés les plus intéressants pour des applications seraient à la fois **ferromagnétiques et ferroélectriques**, mais ils sont très **rares**. La rareté provient de l'exclusion des conditions pour obtenir ces deux propriétés. Par exemple, une grande partie du magnétisme provient des électrons des couches d alors que la ferroélectricité provient souvent du décentrage d'un ion d^0 . De plus, nous avons vu que le caractère ferroélectrique d'un composé dépend de sa symétrie cristalline. Seuls 10 groupes de symétrie sur 32 autorisent la ferroélectricité. Une autre difficulté est que la plupart des composés ferromagnétiques sont métalliques, alors qu'un composé ferroélectrique doit être isolant [Hil00-Hil02]. Il faut donc rechercher de nouveaux composés dont les propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques proviendraient de sous-réseaux indépendants, ou qui ne seraient pas induites par les électrons des couches d . Beaucoup de composés étudiés aujourd'hui sont à la fois **ferroélectriques et antiferromagnétiques**.

Il existe environ une centaine de composés multiferroïques monophasés. Les plus étudiés cristallisent dans une structure type pérovskite ABO_3 , comme $BiFeO_3$ ou $BiMnO_3$. Depuis la publication de R. Ramesh (J. Wang *et al.*) sur des couches minces de $BiFeO_3$ en 2003 [Wan03], environ 700 articles ont été publiés sur ce composé. Il existe quelques cristaux multiferroïques dans la nature, comme le congolite $(Fe,Mg)_3B_7O_{13}Cl$, le chambersite $Mn_3B_7O_{13}Cl$ ou le hubnerite $MnWO_4$. Les autres composés multiferroïques peuvent être de type pérovskite double $A_2B'B''O_6$ (comme $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$), de la famille des boracites $M_3B_7O_{13}X$ (avec $M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni$ et $X = Cl, Br, I$), les composés $BaMF_4$ (avec $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$), ou encore les molybdates de terres rares et les manganites de terres rares $RMnO_3$ et RMn_2O_5 . Mais mis à part $BiMnO_3$, la plupart de ces composés sont antiferromagnétiques et ont des transitions magnétiques à de faibles températures (sauf $BiFeO_3$).

Pour remédier à la rareté des composés multiferroïques, une autre approche consiste à créer **artificiellement** des matériaux multiferroïques par assemblage de composés ayant des ordres ferroïques différents - par exemple en alternant un composé ferromagnétique et un composé ferroélectrique sous forme de bicouche, multicouche ou nanocomposite.

1.3. Définition de l'effet magnétoélectrique

Des **couplages** peuvent exister entre un champ électrique et un champ magnétique, qui conduisent à un **effet magnétoélectrique**. Si une polarisation électrique est induite par un champ magnétique, ou inversement si une aimantation est induite par un champ électrique, on parle alors d'**effet magnétoélectrique linéaire**.

L'énergie libre $F(\vec{E}, \vec{H})$ d'un composé magnétoélectrique, avec \vec{E} le champ électrique et \vec{H} le champ magnétique, peut s'écrire selon la polarisation et l'aimantation spontanées P_i^S et M_i^S , les susceptibilités électrique et magnétique ϵ et μ , et les tenseurs magnétoélectriques linéaire et non linéaire α et β [Fie05a] :

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots$$

Equation 1.2

Le tenseur magnétoélectrique linéaire α est défini par les **équations 1.3** :

$$\begin{cases} P_i = \alpha_{ij} H_j \\ M_j = \alpha_{ji} E_i \end{cases} \begin{cases} \alpha : \text{coefficient magnétoélectrique linéaire} \\ E : \text{champ électrique} \\ H : \text{champ magnétique} \\ P : \text{polarisation électrique} \\ M : \text{aimantation} \end{cases}$$

Equations 1.3

L'effet magnétoélectrique a été découvert en 1888 par W. C. Röntgen qui a observé qu'un diélectrique en mouvement placé dans un champ électrique devient aimanté [Rön1888]. Près de deux décennies plus tard, la polarisation d'un diélectrique en mouvement dans un champ magnétique a été observée par H. A. Wilson [Wil1905]. L'effet magnétoélectrique a ensuite été très étudié au cours des années 1960 - 1970, avec notamment l'observation de couplages magnétoélectriques intrinsèques dans le composé Cr_2O_3 [Fol61]. Puis les recherches ont diminué car les composés magnétoélectriques sont peu nombreux, les effets magnétoélectriques observés trop faibles et les mécanismes mis en jeu difficiles à comprendre. Le regain d'intérêt pour les matériaux magnétoélectriques a démarré au début des années 2000, grâce à la découverte de composés qui présentent des effets magnétoélectriques beaucoup plus importants. Les recherches sur ces phénomènes se font maintenant aussi sur les couches minces qui bénéficient d'une maîtrise des procédés de croissance qui n'existait pas dans les années 1960 - 1970 et qui permet la croissance de multicouches. De plus, le comportement des dispositifs peut mieux être modélisé grâce aux progrès des techniques de calculs et des méthodes *ab initio*.

Pour ce rendre compte du regain d'intérêt sur les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques, le nombre d'articles par an publiés entre 1960 et 2008 est présenté sur la **figure 1.6**. La recherche a été effectuée dans *Web of Science* avec les mots clés : *magneto-electric*, *magnetoelectric*, *multi-ferroic* et *multiferroic*.

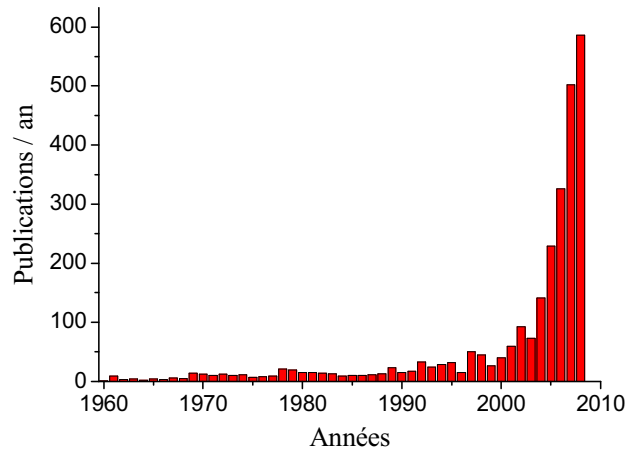


Figure 1.6 : nombre d'articles publiés en fonction des années concernant les matériaux magnétoélectriques et multiferroïques (recherche effectuée dans *Web of Science* avec les mots clés *magneto-electric*, *magnetoelectric*, *multi-ferroic* et *multiferroic*).

Composés multiferroïques et composés magnétoélectriques

Les différentes relations qui peuvent exister entre les propriétés dans les composés ferroïques sont récapitulées sur la **figure 1.7**. Le champ électrique \mathbf{E} , le champ magnétique \mathbf{H} et la contrainte $\boldsymbol{\sigma}$ contrôlent respectivement la polarisation électrique \mathbf{P} , l'aimantation \mathbf{M} et la déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$. Dans un composé ferroïque \mathbf{P} , \mathbf{M} et $\boldsymbol{\varepsilon}$ sont spontanément formés pour produire respectivement du ferromagnétisme, de la ferroélectricité et de la ferroélasticité. Dans un composé multiferroïque, la présence simultanée de plusieurs de ces ordres ferroïques peut conduire à d'autres interactions, et notamment à un effet magnétoélectrique représenté par les flèches vertes (on parle alors de composé **multiferroïque magnétoélectrique**) [Spa05].

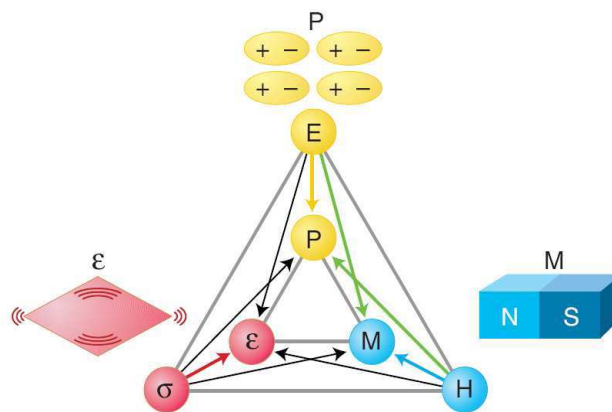


Figure 1.7 : interactions possibles dans les composés ferroïques, avec \mathbf{E} le champ électrique, \mathbf{H} le champ magnétique, $\boldsymbol{\sigma}$ la contrainte, \mathbf{P} la polarisation électrique, \mathbf{M} l'aimantation et $\boldsymbol{\varepsilon}$ la déformation. Les couplages magnétoélectriques sont représentés par les flèches vertes [Spa05].

Les composés multiferroïques peuvent donc être magnétoélectriques, mais tous les multiferroïques ne sont pas nécessairement magnétoélectriques. Ainsi, les manganites RMnO_3 ne présentent pas d'effets magnétoélectriques linéaires (interdit par symétrie). A l'inverse, il peut y avoir des couplages magnétoélectriques dans des composés qui ne sont pas multiferroïques, mais qui peuvent être polarisés magnétiquement ou électriquement. C'est le cas par exemple de Cr_2O_3 qui est antiferromagnétique mais qui n'est pas ferroélectrique [Fol61]. Ces relations sont récapitulées sur la **figure 1.8** [Eer06].

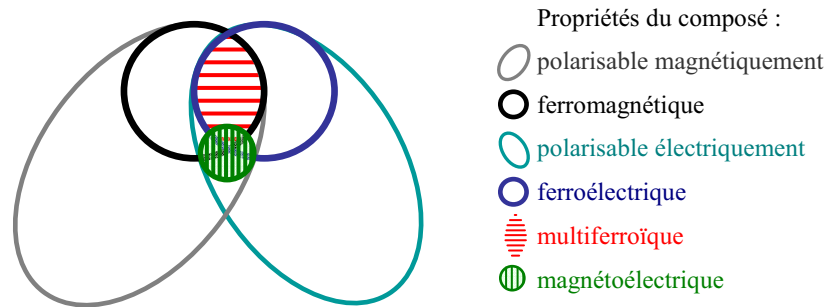


Figure 1.8 : relations entre les propriétés physiques d'un composé. Adaptée d'après [Eer06].

Effets magnétoélectriques indirects et nanocomposites magnétoélectriques

Le coefficient magnétoélectrique d'un composé est limité par le produit des valeurs de ses susceptibilités magnétique et électrique selon l'**équation 1.4** [Brow68].

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{ij} : \text{coefficient magnétoélectrique linéaire} \\ \chi_{ii}^e : \text{susceptibilité électrique} \\ \chi_{jj}^m : \text{susceptibilité magnétique} \end{array} \right. \quad \text{Equation 1.4}$$

Les composés simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques sont donc ceux qui ont le plus de chance d'induire des effets magnétoélectriques importants. Mais nous avons vu qu'ils sont très rares. De nouveaux axes de recherche sont donc entrepris pour identifier de nouveaux composés d'intérêt, souvent par le biais de calculs *ab initio*, comme dans le cas du composé $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ dont les propriétés multiferroïques ont été d'abord publiées [Bae05] avant qu'il ne soit synthétisé [Nec06].

Un autre axe de recherche consiste à créer des matériaux artificiels. Les couplages magnétoélectriques peuvent être provoqués directement par les ordres électriques ou magnétiques, mais ils peuvent aussi être créés **indirectement** par des contraintes, notamment dans des matériaux biphasiques, multigrains, multicouches ou dans des superréseaux et nanocomposites.

Par exemple, des bicouches constituées d'un composé ferromagnétique et d'un autre composé ferroélectrique peuvent induire des **effets magnétoélectriques indirects**. L'application d'un champ électrique dans le composé ferroélectrique (piézoélectrique) induit une contrainte transmise au composé ferromagnétique (magnétostrictif), ce qui induit alors une polarisation magnétique par effet de magnétostriction, ou inversement. Avec de tels systèmes, des couplages beaucoup plus importants peuvent être engendrés. Les couplages sont le produit de l'effet piézomagnétique (effet magnétique - mécanique) de la phase ferromagnétique par l'effet piézoélectrique (effet mécanique - électrique) de la phase ferroélectrique, selon les **équations 1.5** [Nan94]. De la même façon, des effets magnétoélectriques couplés peuvent être obtenus par interaction thermique dans des composites pyroélectriques et pyromagnétiques.

$$\text{effet magnétoélectrique indirect} = \text{effet} \frac{\text{électrique}}{\text{mécanique}} \times \text{effet} \frac{\text{mécanique}}{\text{magnétique}}$$

Equations 1.5

$$\text{ou effet magnétoélectrique indirect} = \text{effet} \frac{\text{magnétique}}{\text{mécanique}} \times \text{effet} \frac{\text{mécanique}}{\text{électrique}}$$

Des exemples d'architectures possibles pour synthétiser des composites ou des multicouches sont présentés sur la **figure 1.9**. On peut par exemple envisager des architectures horizontales, en synthétisant une couche mince ou une bicouche composée d'un film ferroélectrique et d'un film magnétique, sur un substrat monocristallin. Il est aussi possible d'élaborer une architecture verticale, avec deux types de nanotubes, nanofils ou nanopiliers aux propriétés physiques différentes [Ram07].

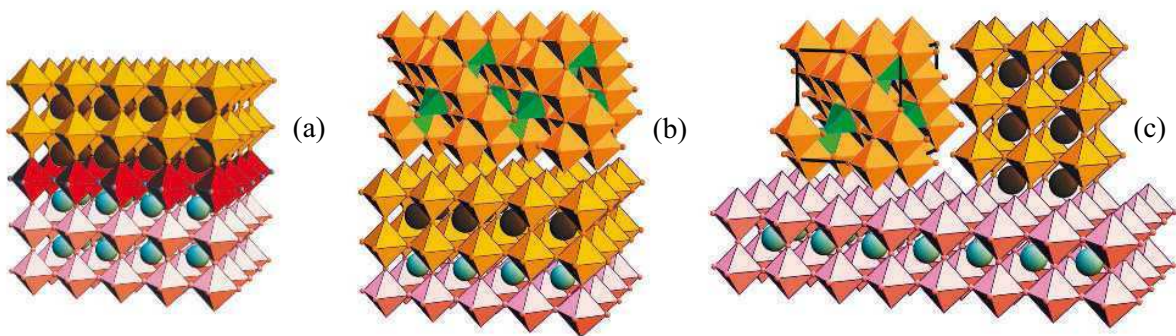


Figure 1.9 : exemples d'architectures possibles pour synthétiser des composites magnétoélectriques : architecture horizontale en élaborant sur un substrat monocristallin (a) une couche mince ou (b) une bicouche composée d'un film ferroélectrique et d'un film magnétique ; (c) architecture verticale en élaborant deux types de nanotubes ou nanofils aux propriétés physiques différentes [Ram07].

1.4. Applications des matériaux multiferroïques et/ou magnétoélectriques

Les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. Dès 1974, V. E. Wood et A. E. Austin ont rédigé un article de revue sur les applications envisageables [Woo74].

Les propriétés des composés multiferroïques peuvent être utilisées individuellement, soit dans les applications classiques des composés ferroélectriques (FeRAM – *Ferroelectric Random Access Memory*, capacités à haute constante diélectrique, FeFET – *Ferroelectric Field Effect Transistor...*) ou soit dans les applications classiques des composés magnétiques, dont les MRAMs (*Magnetoresistive Random Access Memory*).

Les matériaux magnétoélectriques peuvent aussi être utilisés dans des applications qui combindraient les deux propriétés. D'un point de vue technologique, le contrôle mutuel des propriétés électriques et magnétiques offre des possibilités très attractives pour des capteurs et des mémoires pour la microélectronique. Des recherches sont en particulier effectuées sur les applications possibles en **spintronique**, qui n'utilise non plus la charge des électrons comme en électronique classique, mais les spins et leurs moments magnétiques [Pri98-Bin05-Cha07]. Les matériaux multiferroïques ou magnétoélectriques peuvent faire partie des dispositifs de spintronique et par exemple des systèmes à vannes de spins et des jonctions tunnel magnétoélectriques M-MFI-M (Métal - Isolant MultiFerroïque - Métal) composées d'une couche barrière multiferroïque de taille nanométrique entre deux électrodes métalliques.

Un des intérêts essentiels est le contrôle du retournement de l'aimantation par un champ électrique. Il serait par exemple possible de stocker des informations sur des mémoires magnétiques par un champ électrique, puis de lire les informations magnétiquement en utilisant une **mémoire magnétoélectrique MERAM**. Ceci permettrait de combiner la robustesse d'un stockage magnétique, moins sensible aux perturbations extérieures, avec la précision d'une écriture électrique. Les champs magnétiques élevés ne seraient plus nécessaires pour l'écriture magnétique. Actuellement, c'est le passage d'un courant qui permet de créer un champ magnétique pour le contrôle de l'aimantation dans une mémoire MRAM. La miniaturisation de telles mémoires devient difficile, notamment à cause de fortes densités de courant créées (problème de chauffage). Utiliser l'effet magnétoélectrique pour contrôler le renversement magnétique par un champ électrique serait très intéressant.

Le principe d'une telle mémoire MERAM a été présenté par M. Bibes et A. Barthélémy (**figure 1.10**) [Bib08]. Cette mémoire combine le couplage magnétoélectrique à un phénomène d'« *exchange bias* » entre un composé multiferroïque (antiferromagnétique et ferroélectrique) et un composé ferromagnétique [Nogu99-Bori05-Bori07]. L'information, la direction de l'aimantation de la couche ferromagnétique (couche bleue centrale), est stockée en appliquant une tension à travers la couche multiferroïque (couche verte). Elle est lue par la valeur de la résistance de la tricouche magnétique (R_p quand les spins des deux couches ferromagnétiques bleues sont parallèles, ou R_{ap} s'ils sont antiparallèles). Si les spins de la couche

ferromagnétique centrale sont couplés aux spins du composé multiferroïque (petites flèches blanches) et si le couplage magnétoélectrique est suffisamment fort, renverser la polarisation du composé multiferroïque modifie alors la configuration magnétique de la tricouche de parallèle à antiparallèle et la résistance de R_p à R_{ap} . La dépendance de la résistance en fonction de la tension appliquée suit ainsi un cycle d'hystérésis.

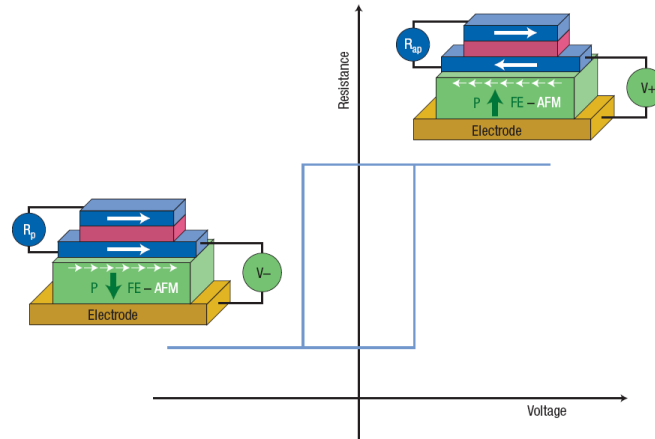


Figure 1.10 : schéma d'une mémoire magnétoélectrique MERAM potentielle [Bib08].

Les matériaux multiferroïques magnétoélectriques peuvent également par exemple être utilisés dans des dispositifs à résonance ferromagnétique contrôlée par un champ magnétique, ou dans des transducteurs à piézoélectricité modulée par champ magnétique [Eer06-Fie05a].

Une autre application potentielle des matériaux multiferroïques serait l'utilisation de mémoires à 4 états dans un seul bit, combinant deux états possibles pour l'aimantation M et deux états possibles pour la polarisation électrique P , comme sur la **figure 1.11**. Des mémoires de capacité supérieure à celle des mémoires actuelles pourraient ainsi être fabriquées. M. Gajek *et al.* ont récemment démontré la faisabilité d'une telle mémoire avec un système $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$ (2 nm)/Au [Gaj07]. Après l'application d'une tension de +2 et -2 V, ils ont obtenu une résistance à 4 états résultant de la combinaison d'un effet d'électrorésistance et d'un effet de magnétorésistance tunnel (**figure 1.12**). Des modèles de mémoires à 8 états logiques ont aussi été proposés par F. Yang *et al.* [Yan07].

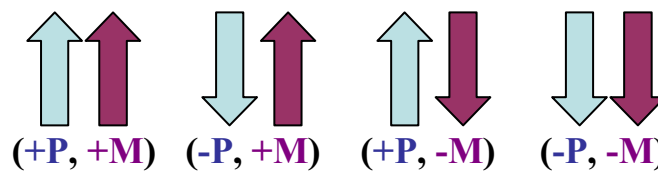


Figure 1.11 : 4 états possibles dans le bit d'une mémoire utilisant un matériau multiferroïque.

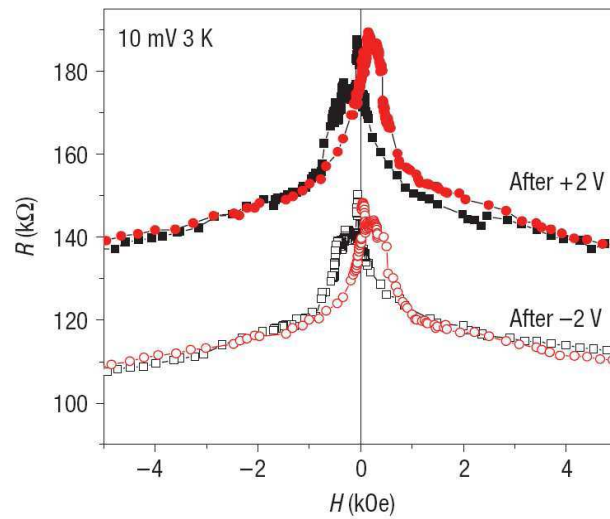


Figure 1.12 : 4 états possibles de la résistance dans un système $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$ (2 nm)/Au après l'application d'une tension de +2 et -2 V [Gaj07].

Pour plus de détails sur les composés et matériaux multiferroïques, l'effet magnétoélectrique et leurs applications potentielles, de récents **articles de revues** ont été rédigés par S.-W. Cheong, W. Eerenstein, M. Fiebig, D.I. Khomskii, W. Prellier, R. Ramesh, N. Spaldin, Y. Tokura et leurs collaborateurs respectifs [Cheo07-Eer06-Fie05a-Kho06-Pre05-Ram07-Spa05-Tok07].

2. Présentation des manganites de terres rares non substitués RMnO_3

La structure des manganites de terres rares est d'abord décrite avant de présenter leurs propriétés magnétiques, électriques et magnétoélectriques. Un état de l'art des études existantes sur les films de manganites hexagonaux est ensuite développé.

2.1. Polymorphisme des manganites de terres rares [Ros02-Bos03]

Les manganites de terres rares non substitués sont les composés de formule RMnO_3 , R étant une terre rare. Ces composés cristallisent, dans les conditions normales de température et de pression, selon deux types de structures cristallines, en fonction de la terre rare R :

- pour R = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb et Dy, le composé RMnO_3 cristallise dans une **structure orthorhombique** de type GdFeO_3 (groupe d'espace $Pbnm$ ou $Pnma$ selon les axes choisis) dérivée de la structure pérovskite,
- pour R = Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y, le composé RMnO_3 cristallise dans une **structure hexagonale** de type LuMnO_3 (groupe d'espace $P6_3cm$).

2.1.1. Manganites de terres rares de structure orthorhombique (R = La - Dy)

Les manganites de terres rares RMnO_3 avec R = La - Dy cristallisent dans une structure dérivée de la **structure pérovskite** cubique ABO_3 , présentée sur la **figure 1.13**. La structure pérovskite a une maille cubique, dans laquelle les oxygènes forment un réseau d'octaèdres AO_6 en trois dimensions, reliés par les sommets. Les cations A sont situés entre les octaèdres, en coordination 12, et les cations B sont au centre de ces octaèdres, en coordination 6.

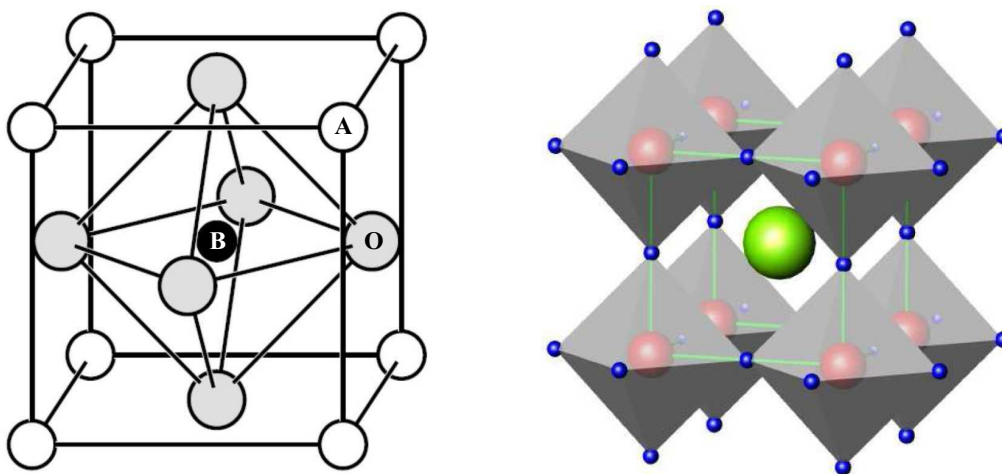


Figure 1.13 : représentations de la structure pérovskite ABO_3 : réseau d'octaèdres d'oxygènes (en gris et bleu) reliés par les sommets. Les cations A (en blanc et vert) occupent les coins de la maille cubique et les cations B (en noir et rouge) sont au centre des octaèdres d'oxygène [Hil02-Lon04b].

En fait, la plupart des manganites ne cristallisent pas dans la maille cubique de base, mais dans des structures déformées, avec des mailles primitives plus grandes, souvent **orthorhombiques** ou **rhomboédriques**. Ces déformations de la maille peuvent s'expliquer par une variation de la taille relative des ions, entraînant une déformation des polyèdres de coordination (**facteur de Goldschmidt**), ou par des phénomènes d'ordre électrique, comme l'**effet Jahn-Teller**.

Facteur de Goldschmidt

V. M. Goldschmidt a défini un paramètre t , nommé facteur de Goldschmidt, ou également facteur de tolérance, permettant de prévoir la distorsion de la structure pérovskite ABO_3 en fonction de la taille des ions A et B. Ce facteur t est donné par l'**équation 1.6**.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \left\{ \begin{array}{l} t : \text{facteur de Goldschmidt} \\ r_A : \text{valeur des rayons ioniques des cations A} \\ r_B : \text{valeur des rayons ioniques des cations B} \\ r_O : \text{valeur des rayons ioniques de l'oxygène} \end{array} \right. \quad \text{Equation 1.6}$$

t n'est cependant qu'un facteur purement géométrique (considérations stériques) et ne constitue qu'un moyen semi-quantitatif de prévoir la structure d'un composé de type pérovskite ABO_3 .

- Si $t \sim 1$: la structure est **cubique idéale**.
- Si $t < 1$: la structure se déforme légèrement et devient **rhomboédrique**. La distorsion rhomboédrique procède par un étirement de la maille cubique le long de l'axe $[111]$, *via* des déplacements anioniques (symétrie $R\bar{3}c$, $R\bar{3}m$ ou $R\bar{3}$).
- Si $t \ll 1$: la structure est alors **orthorhombique**. La plupart des structures pérovskites orthorhombiques observées sont isostructurales de $GdFeO_3$, du groupe d'espace $Pbnm$.

Effet du champ cristallin et effet Jahn-Teller

L'ion Mn^{3+} présente une couche $3d$ incomplète ($3d^4$). Dans le cas de l'ion libre, les 5 orbitales d sont dégénérées. Si cet ion est placé dans un champ cristallin de symétrie cubique, les 5 orbitales d se séparent en deux groupes d'énergie t_{2g} (3 orbitales) et e_g (2 orbitales). Par effet Jahn-Teller, une distorsion spontanée de l'octaèdre d'oxygène apparaît, ce qui abaisse encore la symétrie locale : la dégénérescence des orbitales e_g est levée. Pour l'ion Mn^{4+} ($3d^3$) seuls les niveaux t_{2g} sont occupés et la distorsion n'a plus lieu d'être : aucun effet Jahn-Teller n'est possible. Les configurations électroniques des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} sont représentées sur la **figure 1.14**.

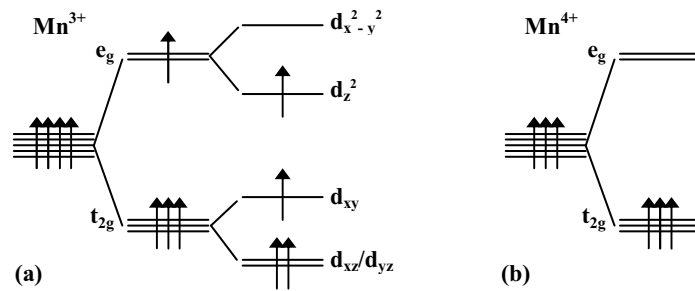


Figure 1.14 : configurations électroniques en champ octaédrique O_h - (a) Mn^{3+} : dilatation axiale de l'octaèdre - (b) Mn^{4+} : pas de déformation de l'octaèdre. Adaptée d'après [Bos03].

Dans le cas des manganites $RMnO_3$ avec $R = La - Dy$, la maille pérovskite subit une déformation **orthorhombique** ($0.859 < t < 0.905$), représentée sur la **figure 1.15**. Le groupe d'espace réel est ***Pnma*** (ou ***Pbnm*** selon le choix des axes). La maille élémentaire contient 4 unités $RMnO_3$ et les paramètres de maille sont $a \sim c \sim a_0 \sqrt{2}$ et $b \sim 2 a_0$. De plus, la distorsion de la maille augmente avec la diminution du rayon ionique R^{3+} (le facteur de tolérance t diminue).

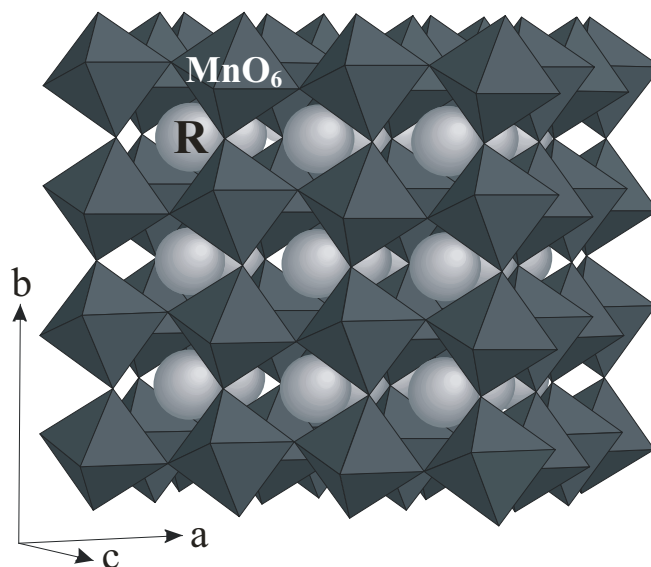


Figure 1.15 : structure orthorhombique des manganites de terres rares $RMnO_3$ avec $R = La - Dy$ [Gra03].

2.1.2. Manganites de terres rares de structure hexagonale ($R = Ho - Lu, Y, Sc$)

Les manganites $RMnO_3$ avec $R = Ho - Lu$ et $R = Y$ cristallisent dans une **structure hexagonale** de type $LuMnO_3$ [Yak63]. Les composés $ScMnO_3$ et $InMnO_3$ sont également classés dans ce groupe car ils ont une structure et des propriétés équivalentes aux autres manganites hexagonaux, bien que Sc et In ne soient pas des terres rares.

La structure hexagonale est schématisée sur la **figure 1.16**. Elle peut être représentée comme un empilement dense de type ABCACB d'atomes d'oxygène. Les ions manganèse Mn^{3+} sont placés dans une bipyramide distordue triangulaire (coordination 5) et les ions de

terre rare R^{3+} sont entourés de 7 oxygènes (déplacés selon la direction de l'axe c par rapport au centre de l'octaèdre). Les ions manganèse forment ainsi des plans de réseau triangulaire (superstructure de type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), séparés par des plans de terre rare. Les déplacements des cations se manifestent dans la perte de symétrie centrale et le groupe d'espace devient $P6_3cm$, sous-groupe du groupe centrosymétrique $P6_3/mmc$. La maille élémentaire contient 6 unités $RMnO_3$.

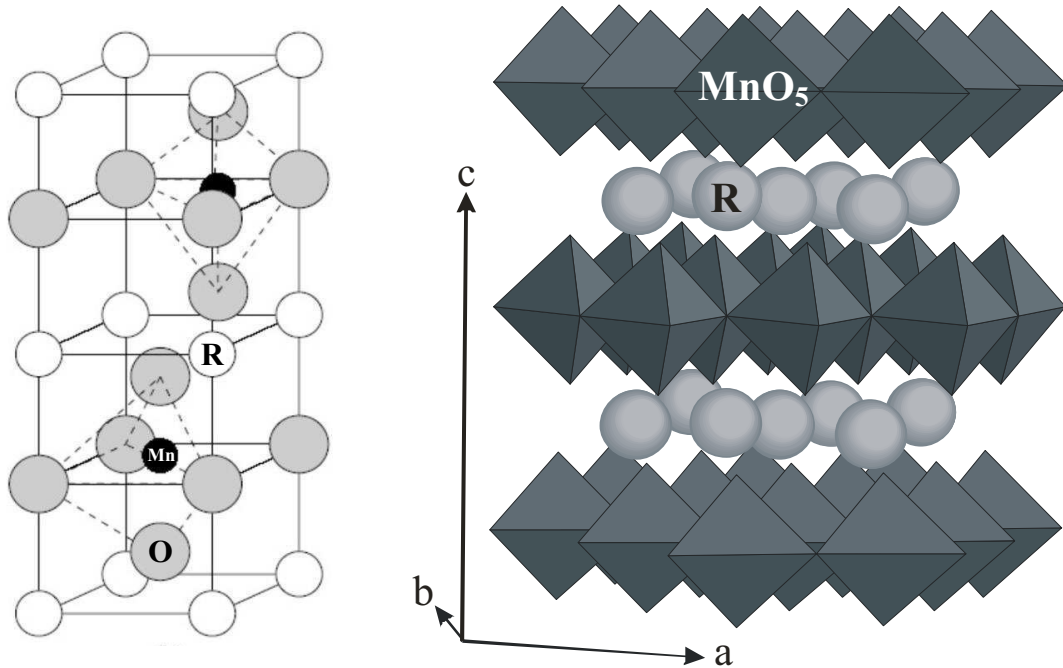


Figure 1.16 : représentations de la structure cristalline des manganites de terres rares hexagonaux $RMnO_3$. Les cations de manganèse sont entourés de 5 anions d'oxygène et les cations de terre rare sont entourés de 7 anions d'oxygène [Hil02-Gra03].

Il n'y a pas d'effet Jahn-Teller dans ces composés (**figure 1.17**) et la configuration électronique induit une compression axiale des bipyramides d'oxygène [Van01a].

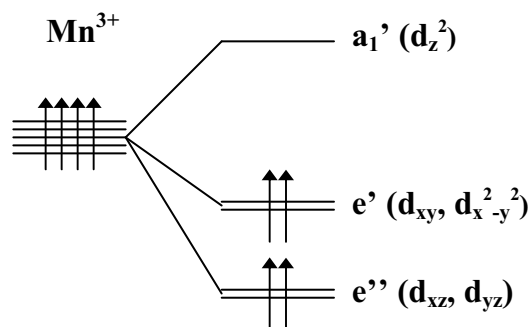


Figure 1.17 : Mn^{3+} dans un champ de symétrie D_{3h} : bipyramide triangulaire. Adaptée d'après [Bos04].

2.2. Propriétés physiques des manganites de terres rares

2.2.1. Propriétés magnétiques

Tous les manganites de terres rares sont **antiferromagnétiques**, mais selon leur symétrie, l'origine des propriétés magnétiques est différente.

Pour les manganites de terres rares qui cristallisent dans une structure orthorhombique, l'effet Jahn-Teller important de l'ion d^4 de Mn^{3+} donne naissance à la mise en ordre des orbitales atomiques. L'entourage octaédrique des ions Mn^{3+} est alors fortement déformé et la conductivité électrique est bloquée. Le superéchange anisotrope permet d'expliquer l'antiferromagnétisme observé, avec l'orientation parallèle des moments magnétiques des ions Mn^{3+} dans le plan (a, c) et l'orientation antiparallèle des moments selon l'axe b [Goo61]. La température de Néel T_N se situe entre environ 40 et 160 K. Le diagramme de phase magnétique des manganites orthorhombiques est présenté sur la **figure 1.18** en fonction de l'angle Mn-O-Mn, qui est déterminé par le rayon de la terre rare.

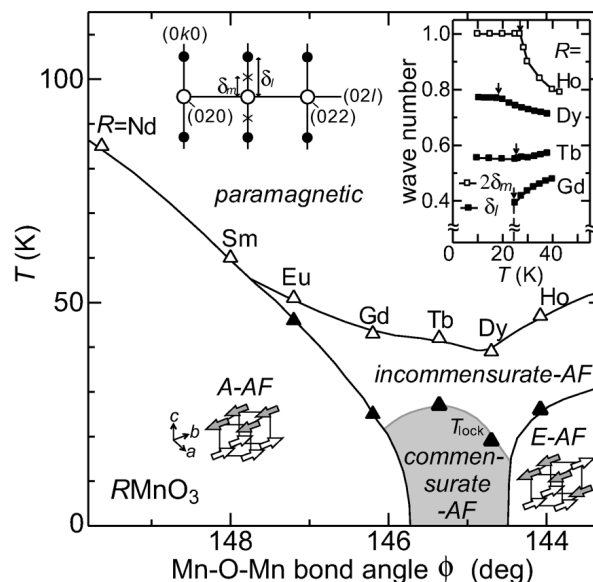


Figure 1.18 : diagramme de phase magnétique en fonction de l'angle Mn-O-Mn des manganites de terres rares orthorhombiques. Les triangles vides représentent les températures de Néel T_N et les triangles pleins les températures de transition *lock-in* T_{lock} (AF = antiferromagnétique) [Got04].

Les manganites hexagonaux sont également antiferromagnétiques. Les propriétés magnétiques proviennent de la mise en ordre des spins du manganèse dans un réseau triangulaire frustré en deux dimensions. Ces spins sont distribués dans le plan (a, b) dans une configuration triangulaire à 120° , comme sur la **figure 1.19**.

Leur ordre magnétique a été étudié par diffraction des neutrons [Bert63c-Bert64-Koe64-Muno00-Par02-Lon02-Muno01-Vaj06] et plus récemment par mesures de génération de second harmonique [Fröh99-Fie00a-Fie02b-Lot01]. Deux types de structures magnétiques sont possibles, nommées α et β , selon que le couplage entre les plans adjacents ($z = 0$ et $z = 1/2$) est

respectivement ferromagnétique ou antiferromagnétique. La diffraction neutronique ne permet pas de discriminer ces deux configurations. La génération de second harmonique a permis de déterminer que seule la structure de type α est réellement rencontrée. Pour les manganites hexagonaux, la température de mise en ordre antiferromagnétique T_N se situe entre environ **70 et 130 K** selon la terre rare. Selon l'angle φ , plusieurs structures magnétiques sont possibles, récapitulées sur la **figure 1.20**. Trois groupes d'espaces différents existent pour la structure α : $P\bar{6}_3cm$ pour $\varphi = 0^\circ$, $P\bar{6}_3c$ pour $\varphi = 90^\circ$ et $P\bar{6}_3$ pour un φ intermédiaire [**Fie00a-Fie03**]. Les manganites de terres rares hexagonaux ont des symétries magnétiques différentes en fonction de la terre rare considérée, répertoriées sur la **figure 1.21**. Certains manganites hexagonaux présentent même plusieurs transitions magnétiques à basse température. C'est le cas du manganite HoMnO_3 dont les spins du manganèse se réorientent à une température $T_{SR} \sim 40$ K. Entre T_N et T_{SR} le composé HoMnO_3 possède une symétrie magnétique de groupe d'espace $P\bar{6}_3cm$, puis sur un intervalle intermédiaire d'environ 10 K une symétrie $P\bar{6}_3$ et pour $T \leq T_{SR}$ une symétrie $P\bar{6}_3cm$. Pour une température inférieure à 10 K, les moments des ions des terres rares (4f) s'ordonnent ferromagnétiquement.

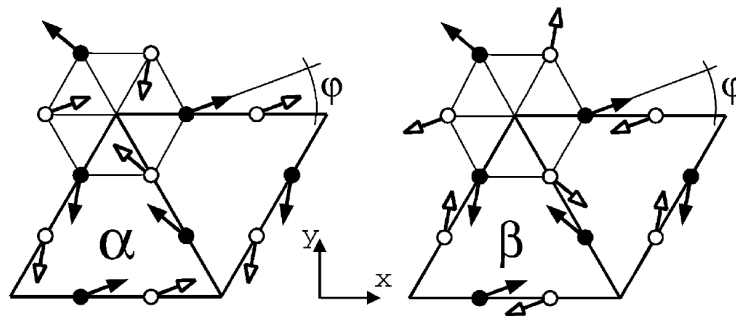


Figure 1.19 : motifs d'arrangement magnétique dans le plan (a, b) des manganites hexagonaux. Les symboles clairs et sombres correspondent à deux plans voisins à $z = 0$ et $z = c/2$. Le couplage entre plans adjacents est ferromagnétique dans la structure α et antiferromagnétique dans la structure β [**Lot01**].

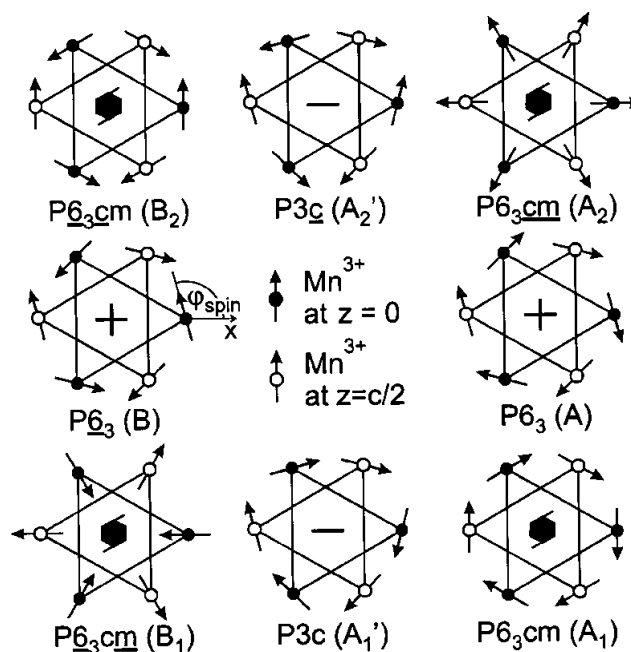


Figure 1.20 : différents arrangements magnétiques possibles dans les manganites hexagonaux [**Fie03**].

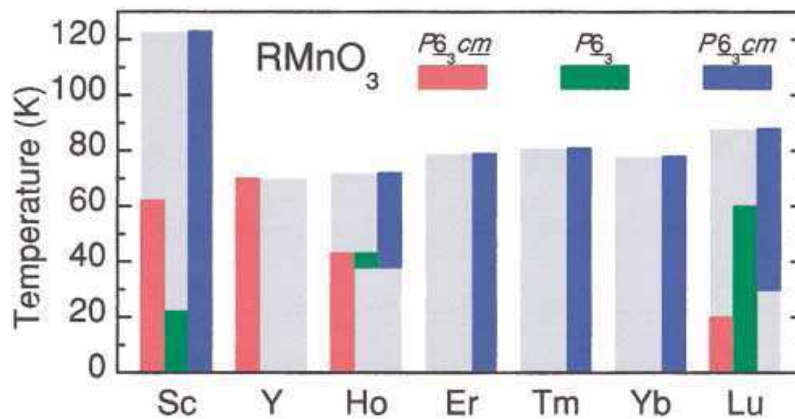


Figure 1.21 : symétries magnétiques des différents manganites de terres rares hexagonaux en fonction de la température [Fie00a].

2.2.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des manganites de terres rares sont très différentes, puisque seuls les composés qui cristallisent dans une structure hexagonale sont **ferroélectriques**, du fait de leur appartenance au groupe d'espace non centrosymétrique $P6_3cm$.

Les manganites de terres rares orthorhombiques cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique qui interdit l'apparition de la ferroélectricité. Cependant, la présence de ferroélectricité a été montrée pour les composés $TbMnO_3$ et $DyMnO_3$ dans leur phase antiferromagnétique commensurable (zone grise sur le diagramme de la **figure 1.18**), induite par la transition magnétique commensurable – incommensurable (transition *lock-in*). Mais les valeurs de température de Curie T_C sont faibles, environ 20 - 30 K, et les valeurs de polarisation spontanée également, respectivement $0.08 \mu C/cm^2$ et $0.2 \mu C/cm^2$. La ferroélectricité provient de la déformation du réseau et est qualifiée d'« impropre » [Got04-Kimu03-Kimu05]. H. Kuwahara *et al.* ont aussi montré la présence de ferroélectricité dans un cristal de $GdMnO_3$ en deçà de 13 K [Kuw05].

La transition paraélectrique (groupe d'espace $P6_3/mmc$) - ferroélectrique (groupe d'espace $P6_3cm$) des manganites hexagonaux a lieu à des températures de Curie T_C élevées, comprises entre ~ 600 et 1000 K. Ces composés sont donc **ferroélectriques à la température ambiante**. La polarisation électrique est perpendiculaire au réseau triangulaire des ions manganèse (polarisation parallèle à l'axe c) et la polarisation spontanée est de l'ordre de $5.5 \mu C/cm^2$. L'origine de la ferroélectricité est toujours en discussion, mais plusieurs groupes suggèrent qu'elle provient d'une rotation des polyèdres MnO_5 , qui dépend de la température, ainsi que d'un déplacement des plans des terres rares. Un schéma est présenté pour le composé $YMnO_3$ d'après l'étude de B. B. Van Aken, T. Palstra *et al.* (**figure 1.22**) [Van04b]. Ce phénomène est aussi schématisé pour le manganite hexagonal $HoMnO_3$ [Kat02-Spa05] sur la **figure 1.23**.

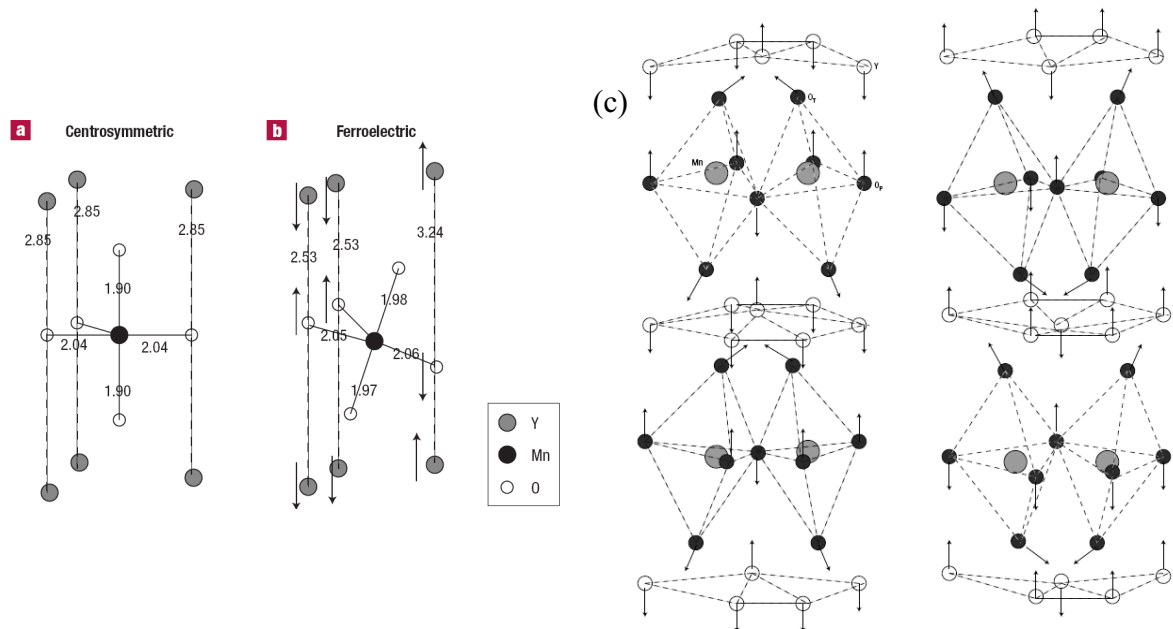


Figure 1.22 : schéma des polyèdres MnO_5 et dimensions en Å des liaisons interatomiques calculées des structures (a) centrosymétrique et (b) non centrosymétrique d'un monocristal d' YMnO_3 . (c) Schéma des déplacements atomiques de la structure centrosymétrique vers la structure ferroélectrique [Van04b].

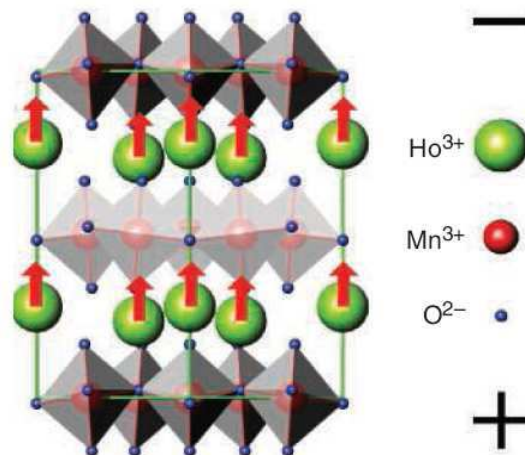


Figure 1.23 : schéma de l'apparition de la ferroélectricité dans un cristal de manganite hexagonal HoMnO_3 par rotation des polyèdres MnO_5 et déplacement des plans d'holmium [Spa05].

YMnO_3 (et l'ensemble des manganites RMnO_3 hexagonaux) est un ferroélectrique « impropre », c'est-à-dire que la polarisation n'est pas le paramètre d'ordre primaire. C. J. Fennie et K. M. Rabe ont décrit cet aspect dans la référence [Fen05]. Les ferroélectriques impropres présentent une dépendance en température de la polarisation, de la constante diélectrique et de la température de Curie très différente des ferroélectriques conventionnels (comme BaTiO_3 ou PbTiO_3). La constante diélectrique est par exemple très peu dépendante de la température, ce qui est intéressant du point de vue des applications [Bou08].

2.3. Multiferroïsme et effets magnétoélectriques dans les manganites hexagonaux massifs

Ainsi, nous venons de voir que les manganites hexagonaux sont simultanément **antiferromagnétiques** ($T_C \sim 80$ K) et **ferroélectriques** ($T_N \sim 900$ K) à basse température et sont donc **multiferroïques**. Cette classe de matériau est particulièrement intéressante car peu de composés multiferroïques existent. De plus, peu d'études ont été réalisées sur le couplage de leurs propriétés ferroélectriques et magnétiques. Par contre, les effets observés sont très faibles. Les études sur ces composés ont un intérêt essentiellement fondamental. Il n'y a pas d'applications intéressantes possibles car la température d'ordre magnétique est inférieure à la température ambiante.

Les études portant sur les manganites de terres rares dans leur état massif (poudres ou monocristaux) ont commencé au début des années 1960, notamment par le groupe de E. F. Bertaut à Grenoble [Bert63-Yak63]. Les publications récentes sont relativement nombreuses.

Le manganite de structure hexagonale le plus étudié est le composé **YMnO₃**. De très nombreux articles y font référence pour détailler ses structures magnétiques et électroniques, ainsi que ses propriétés optiques et électriques [Abr01-Aik05 -Bel07-Bert -Che05-Coe -Fen05-Fie02a-Fil01-Frö98 -Gol03 -Han03-Hua97 -Ili-Is65 -Jano05-Jeo07 -Kan05-Kat-Kim00-Kime-Koz-Lee05-Lee06a-Lee08b-Lon02 -Med00-Muno00 -Ned65-Nén -Par-Peti07-Peu65 -Qia-Que74 -Sai08-Sat03-Sato98-Sha04 -Tac05-Tak-Tom01 -Van01de-Van04b -Wu03 -Yi00a].

D'autres travaux de recherche ont été effectués sur d'autres manganites hexagonaux comme **HoMnO₃** [Del05-Fie02b-Lit04-Lon02-Lor04a-Lor05-Lot04b-Muno01-Vaj-Yen05], **ErMnO₃** [Abr01-Fie02c-Kan05-Kime-Lee06a-Sato95-Van01a], **LuMnO₃** [Kat-Lee06a-Lee08b-Lim03-Tom01-Van01c-Van04a], **ScMnO₃** [Bie99-Kat02-Kime-Muno00-Tom01-Wu03-Xu95], **YbMnO₃** [Div08-Jeo07-Kat01-Sato98-Van01b] ou encore simultanément sur plusieurs de ces manganites [Aso05-Ats96 -Car01-Cur06 -Deg01 -Fie00-Fie03-Fie05c-Fie06-Frö99 -Han06 -Iwa98 -Jia08 -Kal03 -Lon-Lot -Mun06 -Pis04 -Sak01-Sik-Sug02-Sza69 -Van01f -Yos00], ces listes de publications n'étant pas exhaustives...

Des couplages entre les propriétés magnétiques et électriques ont d'abord été montrés par observation d'anomalies de la constante diélectrique aux températures de transitions magnétiques [Iwa98-Tom01-Kat01-Lor04a-Del05-Bel07], dont des exemples sont présentés sur les **figures 1.24 et 1.25**. T. Katsufuji *et al.* ont observé des anomalies de la constante diélectrique sur des monocristaux d'YMnO₃ et LuMnO₃ à la température de Néel T_N (**figure 1.24a**) [Kat01]. B. Lorenz *et al.* ont simplement observé une déviation de la constante diélectrique à T_N sur un monocristal d'HoMnO₃, mais aussi une importante anomalie à la température de réorientation des spins T_{SR} (**figure 1.25b**) [Lor04a]. Les anomalies sont anisotropes, puisqu'une anomalie de la constante est observée dans le plan (a, b), mais pas suivant l'axe c.

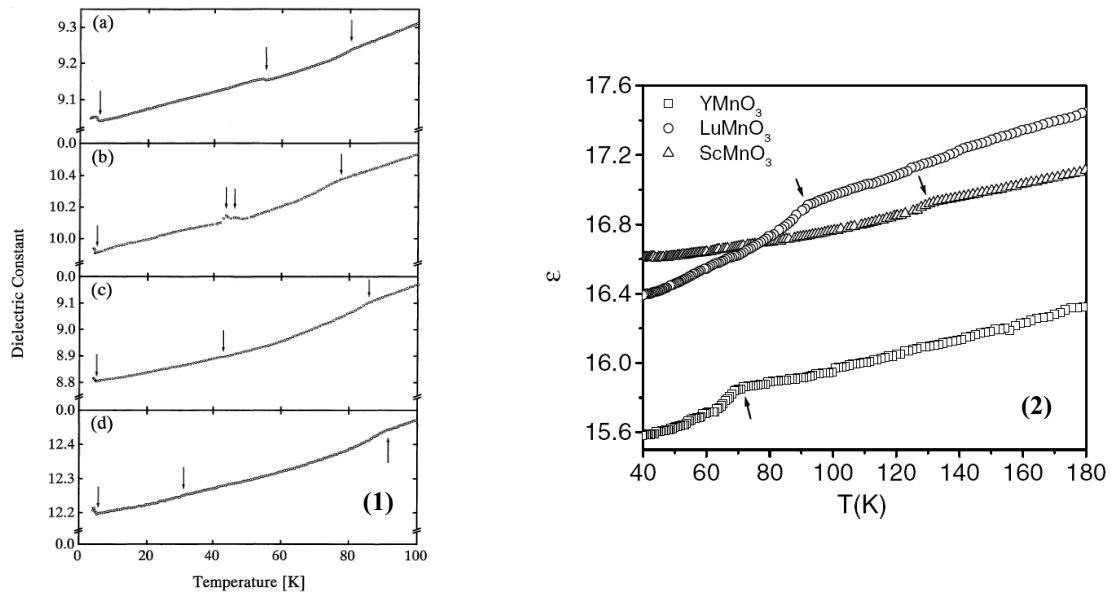


Figure 1.24 : anomalies de la constante diélectrique observées (1) sur des monocristaux de (a) HoMnO₃, (b) ErMnO₃, (c) TmMnO₃ et (d) YbMnO₃ [Iwa98], et (2) sur des monocristaux d'YMnO₃, LuMnO₃ et ScMnO₃ [Tom01], aux températures de transitions magnétiques.

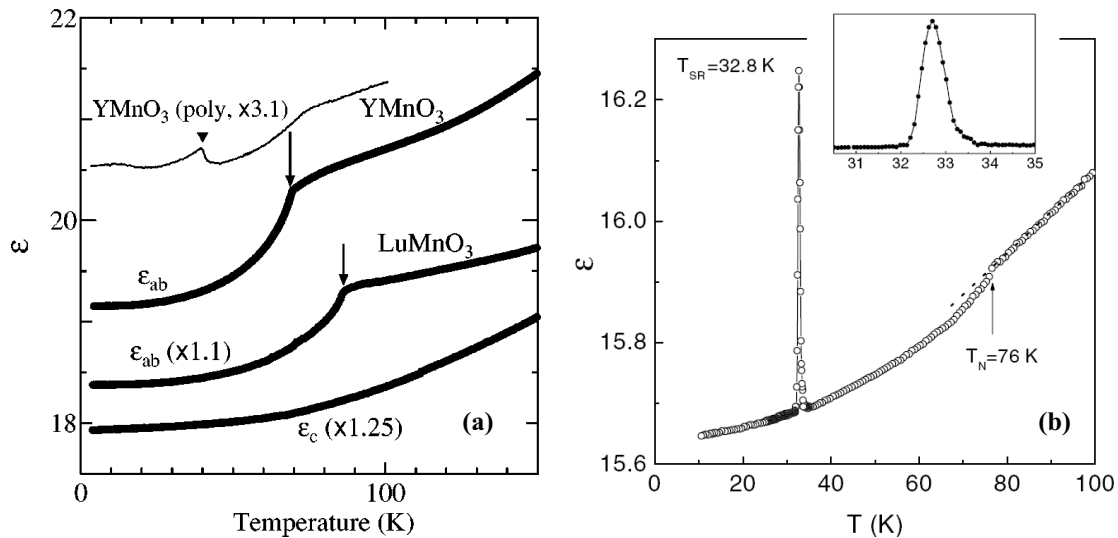


Figure 1.25 : anomalies de la constante diélectrique observées (a) sur des monocristaux d'YMnO₃ et LuMnO₃ à T_N [Kat01] et (b) sur un monocristal d'HoMnO₃ à T_{SR} et T_N [Lor04a].

Des mesures de constante diélectrique ont été effectuées sous différents champs magnétiques. Z. J. Huang *et al.* ont montré que l'anomalie de la constante diélectrique observée près de T_N sur une pastille dense d'YMnO₃ varie très légèrement, mais distinctement, en appliquant un champ magnétique de 5 T (figure 1.26) [Hua97].

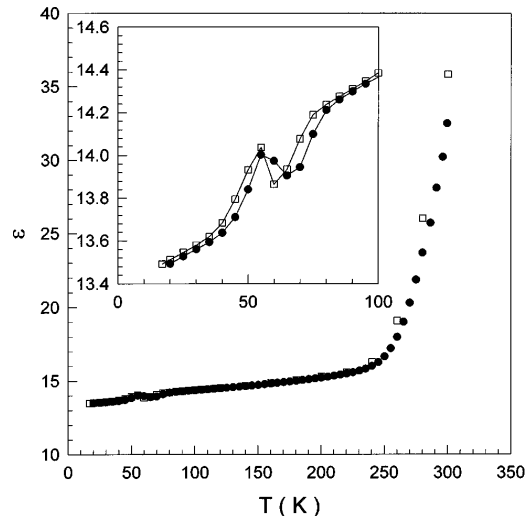


Figure 1.26 : constante diélectrique en fonction de la température sous 0 T (carrés blancs) et 5 T (cercles noirs) d'une pastille dense d'YMnO₃ [Hua97].

M. Fiebig et ses collaborateurs ont montré des couplages entre les domaines ferroélectriques et antiferromagnétiques de manganites hexagonaux par spectroscopie optique par génération de second harmonique. Des cartes spatiales d'une pastille dense d'YMnO₃ ont été effectuées et montrent des domaines antiferromagnétiques qui suivent les parois des domaines ferroélectriques. Contrairement aux domaines ferroélectriques, des domaines antiferromagnétiques peuvent être isolés (**figure 1.27**) [Fie02a].

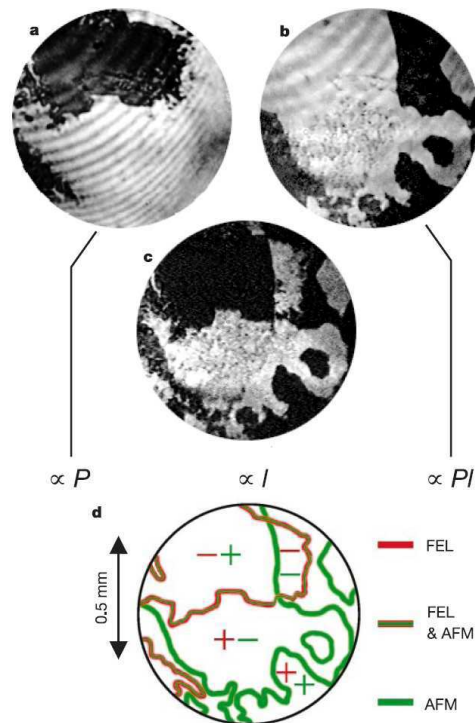


Figure 1.27 : domaines (a) ferroélectriques FEL, (c) antiferromagnétiques AFM et (b) FEL et AFM, d'une pastille dense d'YMnO₃, imagés par génération de second harmonique à 6 K. (d) Schéma de ces domaines avec le signe de l'orientation des paramètres d'ordres [Fie02a].

2.4. Etat de l'art des études sur les films de manganites hexagonaux

Les manganites hexagonaux ont aussi été étudiés sous formes de films minces. Les premières recherches datent de 1996 et concernaient l'étude des propriétés ferroélectriques du composé YMnO_3 [Fuj96ab]. Depuis, un grand nombre de personnes, provenant de plus de 45 laboratoires dans 12 pays différents, est associé à des travaux publiés sur les films de manganites hexagonaux. Cependant, la plupart de ces groupes participe à la caractérisation de la structure ou des propriétés physiques des films ; peu d'équipes travaillent sur l'élaboration de ces composés en couches minces, surtout en Europe. Nous avons recensé ces groupes dans le **tableau 1.1**. Comme le montre ce tableau, très peu de groupes utilisent la technique de MOCVD.

Au LMGP, une première thèse a été consacrée à l'étude de la croissance par MOCVD de manganites hexagonaux par stabilisation épitaxiale en 1999 - 2003, dans le groupe de C. Dubourdieu, en collaboration avec le groupe de A. R. Kaul et O. Gorbenko, à l'université Lomonossov de Moscou [Bos03].

Localisation du laboratoire	Groupe	Méthode de dépôt	Références
Allemagne	K. Dörr <i>et al.</i>	PLD	Dör07-Kim07ab
Angleterre	M. G. Blamire <i>et al.</i>	PLD	Dho04-Dho05
Espagne	J. Fontcuberta <i>et al.</i>	PLD	Lau06-Lau07-Mar06-Mar07
France	C. Dubourdieu <i>et al.</i>	MOCVD	Bos02-Dub07-Gél08-Gra03-Kor
Etats-Unis	T. S. Kalkur <i>et al.</i>	MOCVD	Kim04-Kim06
	C.H. Ahn <i>et al.</i>	sputtering	Pos05-Pos06
	P. A. Salvador <i>et al.</i>	PLD	Bala05-Bala06-Fra00
	T. J. Bukowski <i>et al.</i>	sol-gel	Teo98
Chine	Z.G. Liu <i>et al.</i>	PLD	Zho04
Corée du Sud	J. Y. Lee <i>et al.</i>	sputtering	Cho00-Yoo01-Yoo02
	T. W. Noh <i>et al.</i>	PLD	Choi08-Lee06b-Lee07abc-Lee08a-Mur07
	W.-C. Yi <i>et al.</i>	solution chimique	Yi98-Yi00b
	S. H. Choh <i>et al.</i>	sputtering	Lee00
	S.-G. Yoon <i>et al.</i>	MOCVD	Choi01
Japon	N. Fujimura <i>et al.</i>	PLD, sputtering, solution chimique	Fuj96ab-Fuj97-Fuj03- Fuj07-Ito03ab-Kit99-Mae07-Shi04-Shin08-Tad98-Yos98 -Yos00
	S. Imada <i>et al.</i>	MBE	Ima01
	K. Suzuki <i>et al.</i>	solution chimique	Suz02ab
	E. Rokuta <i>et al.</i>	PLD	Rok00

Tableau 1.1 : équipes travaillant sur la synthèse de couches minces de manganites hexagonaux.

Les films ont été élaborés sur différents substrats, semi-conducteurs de silicium, ou conducteurs de platine, sur des substrats composés de plusieurs empilements, ou encore sur des monocristaux isolants qui peuvent être ou non dopés :

- Si (111) [Cho00-Dho-Fuj97-Kim04-Tad98-Yos98] ou Si (100) [Lee00-Yi98-Yi00b-Yoo01-Yoo02],
- SiON/Si (111) [Rok00],
- Y₂O₃ (111)/Si (111) [Ito03b-Kit99-Yos00] ou Y₂O₃/Si (100) [Choi01],

- Pt [Fuj97-Tad98] ou Pt/Si [Teo98],
- Pt (111)/Ti/SiO₂/Si (100) [Fuj97-Kim06-Tad98], Pt (111)/TiO₂/SiO₂/Si (100) [Suz-Zho04], Pt (111)/ZrO₂/SiO₂/Si (100) [Ito03a] ou Pt (111)/Y₂O₃ (111)/Si (111) [Ima01],
- Pt (111)/Al₂O₃ (001) [Fuj03-Fuj07-Ima01-Ito03a-Kit99-Lee06b-Lee07ac-Lee08a-Mae07-Mar07-Mur07-Shi04-Shin08], Pt (111)/MgO (111) [Fuj96b], Pt (111)/ZrO₂(Y₂O₃) (111) [Dör07-Kim07b] ou Pt (111)/SrTiO₃ (111) [Lau-Mar],

- ZrO₂(Y₂O₃) (111) [Bos02-Choi08-Dho04-Dör07-Gra03-Kim07a-Lee06b-Lee07abc-Mur07], MgO (111) [Bala05-Fra00-Fuj96b-Fuj03] ou SrTiO₃ (111) [Dho04],
- GaN (001) [Bala06-Pos05], Al₂O₃ (001) [Dho04], ZnO (001) [Pos06] ou ZnO:Al (001)/Al₂O₃ (001) [Fuj96ab].

De façon générale, le composé **YMnO₃** a été le plus étudié [Bala -Cho00-Choi01 -Dho -Fra00-Fuj -Ima01-Ito03ab -Kim04-Kim06-Kit99 -Lau-Lee00 -Mae07-Mar -Pos -Rok00 -Shi04-Shin08-Suz -Tad98-Teo98 -Yi98-Yi00b-Yoo01-Yoo02-Yos -Zho04]. Les études concernant les autres manganites hexagonaux sont beaucoup moins nombreuses. Seules quelques-unes concernent **HoMnO₃** [Choi08-Dör07-Kim07ab-Mur07] ou **YbMnO₃** [Fuj07-Pos06-Suz].

Ensuite, dans de récentes publications, des films de manganites **DyMnO₃** [Bala05-Bos02-Choi08-Gra03-Lee07a], **TbMnO₃** [Choi08-Lee06b-Lee07c], **GdMnO₃** [Bala05-Choi08-Gra03-Lee07b-Lee08a], **EuMnO₃** [Bos02-Gra03] et **SmMnO₃** [Bos02-Gra03] stabilisés dans une structure hexagonale ont été étudiés, alors qu'ils sont normalement stables dans une structure orthorhombique.

Le composé YMnO₃ a été principalement étudié en couches minces pour ses propriétés ferroélectriques, dans des structures capacitives de type **MIM** (Métal Isolant Métal) pour la réalisation de mémoires ferroélectriques non volatiles (FeRAM - *Ferroelectric Random Access Memory*), ou dans des structures de type **MF(IS)** (Métal Ferroélectrique (Isolant) Semi-conducteur) pour la réalisation de transistors à effet de champ (FeFET - *Ferroelectric Field Effect Transistor*). Le manganite hexagonal YMnO₃ a été proposé pour ces applications car il présente un axe unique de polarisation (axe c), une faible permittivité électrique (~ 20) et contient un élément de terre rare qui est plus facilement oxydable que le substrat (souvent

le silicium dans ces études) [Fuj]. De plus, contrairement à d'autres composés ferroélectriques très étudiés comme le PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) ou le SBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$), il ne contient pas de plomb ou de bismuth, qui sont des éléments volatils qui peuvent engendrer plus facilement des lacunes et des défauts électriques, et qui en plus sont nocifs pour la santé et l'environnement. Des valeurs de polarisation électrique d'environ 2 à 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ont été mesurées dans des films minces d' YMnO_3 [Fuj03-Fuj07-Ito03a-Kim04-Kim06-Pos06-Shi04], la valeur du massif étant d'environ 5.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [Smo64].

Récemment, les groupes de M. G. Blamire [Dho05] et de J. Fontcuberta [Mar06] ont montré qu'il est possible de coupler magnétiquement une couche d'un composé ferromagnétique doux (permalloy) et une couche d' YMnO_3 . Un phénomène d'*exchange bias* apparaît, lié à la nature antiferromagnétique d' YMnO_3 (figure 1.28).

De plus, le groupe de J. Fontcuberta a montré qu'il est possible de modifier les propriétés d'*exchange bias* en appliquant un champ électrique à la couche YMnO_3 ferroélectrique [Lau06-Lau07] (figure 1.29). Par contre, le phénomène n'est pas réversible.

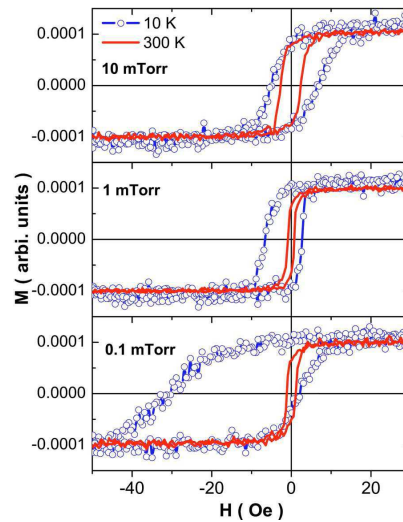


Figure 1.28 : cycle d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué après refroidissement à 10 K sous 0.1 T du composé $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ élaboré sur un film d' YMnO_3 . Le film d' YMnO_3 a cristallisé dans des orientations différentes selon la pression d'oxygène utilisée lors du dépôt : à 10 mTorr le film est orienté 001, à 1 mTorr le film est polycristallin et à 0.1 mTorr le film est orienté 111 [Dho05].

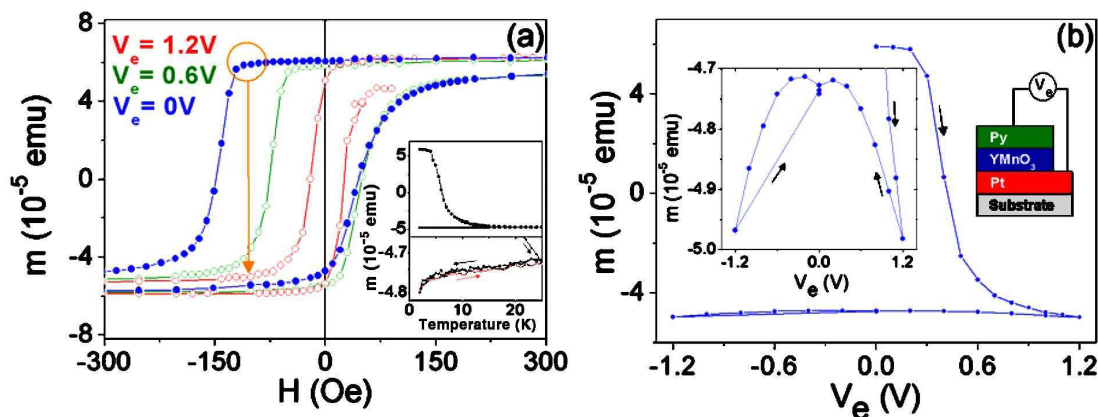


Figure 1.29 : aimantation à 2 K en fonction du champ magnétique et de la tension appliquée entre Py et Pt (V_e) d'une hétérostructure permalloy/ YMnO_3 /Pt [Lau06].

Peu de mesures magnétoélectriques ont été effectuées sur des films de manganites hexagonaux. Une anomalie de la constante diélectrique et de l'aimantation a été mesurée sur un film d' YMnO_3 à 130 K, montrant un couplage probable entre les propriétés électriques et magnétiques du film (**figure 1.30**) [Fuj07]. Cependant, les auteurs n'expliquent pas pourquoi cette température est plus élevée que la température de transition dans un composé massif ($T_N \sim 70 - 80$ K [Mun00-Park02]).

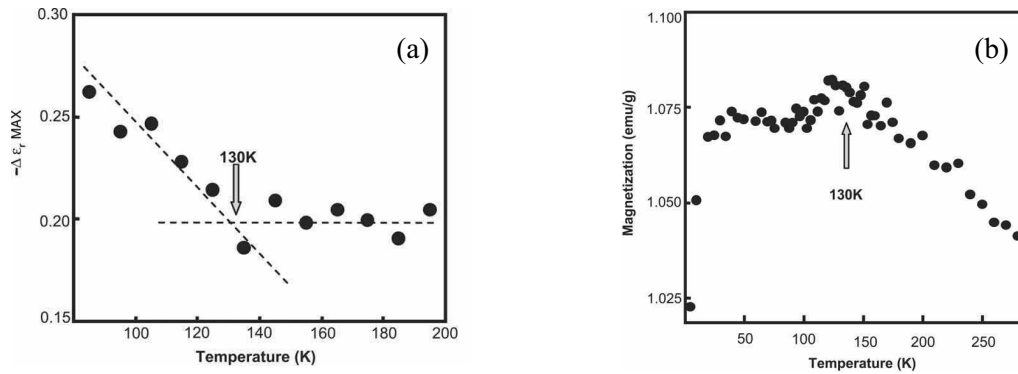


Figure 1.30 : (a) permittivité maximale mesurée sur des courbes constante diélectrique - tension appliquée effectuées à différentes températures et (b) aimantation, en fonction de la température, d'un film d' YMnO_3 [Fuj07].

Une faible anomalie de la constante diélectrique et de la susceptibilité magnétique a aussi été observée sur un film de TbMnO_3 vers 45 K, qui peut être attribuée à la transition magnétique de réorientation des spins du manganèse [Lee07c]. La température d'observation de cette anomalie évolue légèrement avec l'application d'un champ électrique, avec un effet d'environ 0.23 K/T (**figure 1.31**)

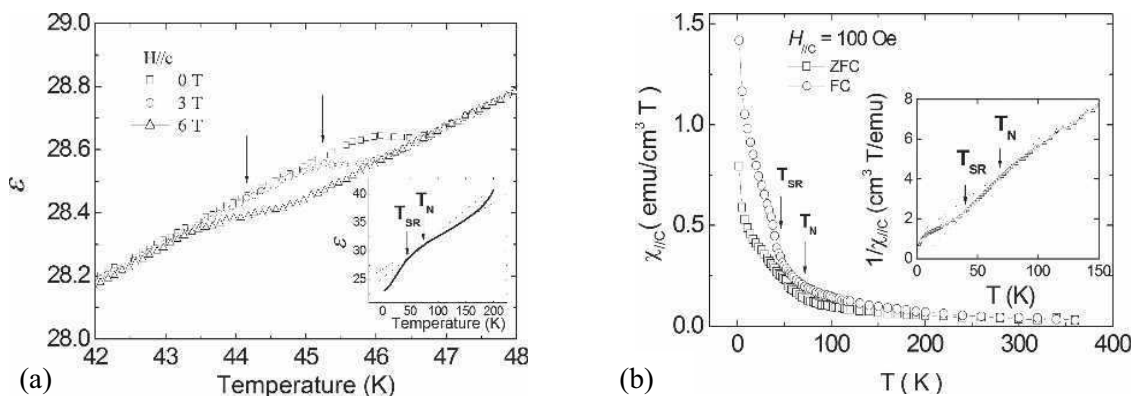


Figure 1.31 : (a) constante diélectrique en fonction de la température et sous différents champs magnétiques et (b) susceptibilité magnétique, en fonction de la température, d'un film de TbMnO_3 de structure hexagonale [Lee07c].

3. Stabilisation épitaxiale de films de manganites hexagonaux normalement stables dans une structure orthorhombique [Bos03]

La stabilisation épitaxiale est un phénomène qui peut être utilisé pour stabiliser des composés dans une certaine structure cristallographique alors qu'ils cristallisent, dans les conditions normales de température et de pression, dans une autre structure. De nouveaux matériaux, avec de nouvelles propriétés physiques peuvent ainsi être créés. Ce phénomène a été étudié dès 2000 au LMGP par le groupe de C. Dubourdieu, dans le cadre de la thèse de A. Bossak, en collaboration avec le groupe de A. R. Kaul [Bos03].

Dans le cas des couches minces, les similitudes structurales et dimensionnelles entre le composé à déposer et le substrat peuvent conduire à la formation d'une interface cohérente ou semi-cohérente. L'énergie de ces interfaces est beaucoup plus faible que pour une interface non cohérente. Or, la formation des germes dans les premières étapes de croissance est gouvernée par la minimisation de l'énergie libre du système. C'est ainsi que l'on peut, grâce à la formation d'une interface cohérente, former des phases qui ne devraient pas se former sous forme massive. Ce phénomène est nommé « **stabilisation épitaxiale** ».

La stabilité d'une phase est déterminée à la fois par des facteurs thermodynamiques et par des facteurs cinétiques, qui conduisent à la formation d'un état d'équilibre (stabilité thermodynamique) ou métastable (stabilité cinétique). La stabilisation de nature thermodynamique est d'autant plus facile que la différence de l'énergie libre entre la phase stable et métastable en massif est faible, que l'épaisseur de la couche stabilisée est faible, que le film déposé a un faible module d'élasticité et que le film est stabilisé dans une structure cristallographique à domaines multiples [Bos03-Gor02-Kau05].

Dans le cas des manganites RMnO_3 , le volume par formule unitaire est plus grand pour les phases hexagonales que pour les phases orthorhombiques. Les phases qui cristallisent normalement dans la structure hexagonale peuvent être généralement obtenues de façon métastable dans la structure orthorhombique, en réalisant la synthèse sous haute pression [Wai66-Wai67]. Et inversement, les phases qui cristallisent normalement dans une structure orthorhombique peuvent être stabilisées de façon métastable dans la structure hexagonale, en réalisant la synthèse à haute température.

Le manganite DyMnO_3 peut ainsi être obtenu sous forme hexagonale, en massif, en passant par une étape à plus de 1600°C , suivie d'une trempe [Sza69]. Mais déjà pour GdMnO_3 , la température nécessaire estimée est trop élevée (supérieure à la température de fusion) pour que la synthèse soit réalisable (plus de 2800°C). Ainsi, à notre connaissance, seul le manganite DyMnO_3 a été stabilisé sous forme hexagonale en massif [Sza69-Kam04-Iva06b].

Nous avons utilisé le phénomène de stabilisation épitaxiale pour élaborer dans une structure hexagonale des films de DyMnO_3 et TbMnO_3 , normalement stables dans une structure orthorhombique.

L'étude de la stabilité des phases RMnO_3 , réalisée par une technique électrochimique [Ats96] montre que l'énergie libre de formation à partir des oxydes simples est fortement dépendante du rayon ionique et de la structure. La réaction de dissociation à 1000°C est $\text{RMnO}_3 = \frac{1}{2} \text{R}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \frac{1}{4} \text{O}_2$. L'énergie libre $\Delta_f G^\circ$ de formation de RMnO_3 en fonction du rayon ionique R^{3+} , représentée sur la **figure 1.32**, a été recalculée à la température de 900°C pour la réaction $\frac{1}{2} \text{R}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{RMnO}_3$. L'extrapolation des données permet d'estimer la différence d'énergie entre les phases stables et métastables.

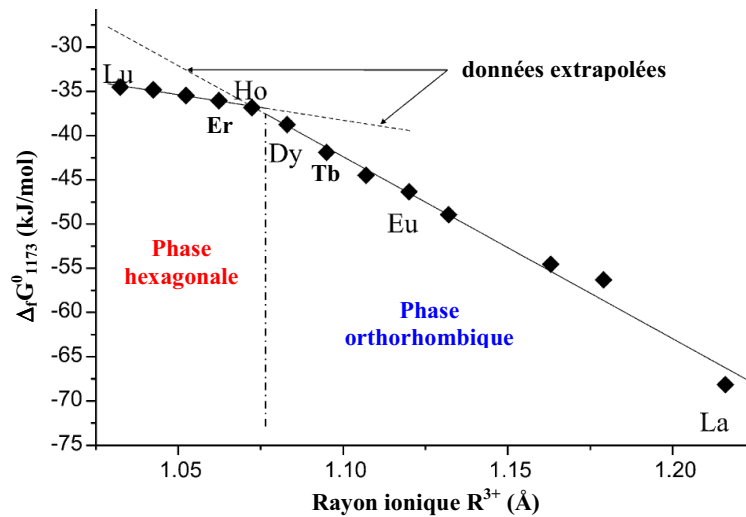


Figure 1.32 : énergie libre de formation de RMnO_3 à partir de R_2O_3 et Mn_2O_3 à 900°C . Adaptée d'après [Bos02].

Dans notre cas, pour stabiliser des films de DyMnO_3 et TbMnO_3 , les énergies nécessaires pour transformer une phase orthorhombique en une phase hexagonale n'excèdent pas 5 kJ/mole. Une température d'élaboration de 850°C a permis d'apporter une énergie suffisante. Afin de stabiliser des manganites d'autres terres rares, un apport supérieur d'énergie est nécessaire (synthèse à très haute température).

La notion d'**épaisseur critique** t_c doit être associée à celle de stabilisation épitaxiale. Au-delà de t_c , la contrainte est telle dans le film épitaxié qu'elle favorise, pour relaxer, la formation de la phase stable orthorhombique. Ceci est très bien illustré sur la photo de la **figure 1.33b**.

D'après une approche thermodynamique, la dépendance de l'épaisseur critique est hyperbolique en fonction de l'énergie de stabilisation et est de type $1/x^2$ en fonction du désaccord cristallographique avec le substrat [Bos03].

Des épaisseurs critiques d'environ 40 et 25 nm ont été observées pour des films stabilisés de GdMnO_3 et EuMnO_3 respectivement. L'épaisseur critique pour DyMnO_3 est supérieure à 70 nm. Ces résultats sont illustrés sur les photos de la **figure 1.33**.

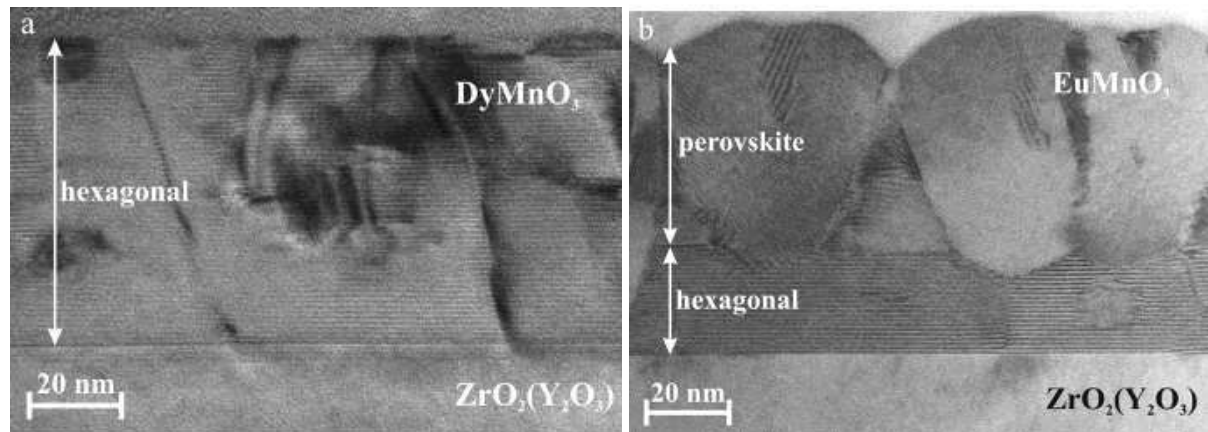


Figure 1.33 : images TEM (a) d'un film de DyMnO_3 et (b) d'un film d' EuMnO_3 élaborés sur des substrats d'YSZ (111) à 900°C par MOCVD [Gra03].

4. Approche multicouche pour modifier les propriétés des manganites hexagonaux

Nous venons de voir que les manganites de terres rares hexagonaux sont multiferroïques et pourraient ainsi être utilisés dans de nombreuses applications. Cependant, leur température de transition antiferromagnétique - paramagnétique est basse (moins de 100 K) et les effets magnétocapacitifs décrits sont très faibles. Pour une réelle possibilité d'application industrielle, la température de transition magnétique et les effets magnétoélectriques doivent être augmentés. Une approche multicouche peut peut-être permettre de modifier les propriétés physiques, notamment par la création d'effets dus aux interfaces entre couches.

La notion de superréseau est d'abord définie avant de montrer les raisons du choix d'une approche multicouche.

4.1. Définition d'un superréseau [Ros02]

Un superréseau est un cas particulier de multicouche. Il s'agit d'un empilement de type $(A/B)_n$ dans lequel les couches sont épitaxiées (cohérence cristallographique dans les trois directions de l'espace), comme schématisé sur la **figure 1.34**. Le terme superréseau est tout de même aussi parfois employé pour désigner des structures constituées d'un empilement alterné de couches $(A/B)_n$, sans que celles-ci ne soient nécessairement épitaxiées.

Un superréseau $(A/B)_n$ est caractérisé par l'épaisseur des couches A et B (respectivement e_A et e_B) et par le nombre n de bicouches empilées. Une telle structure présente une **périodicité** $\Lambda = e_A + e_B$ qui est à l'origine de l'apparition de pics satellites en diffraction des rayons X (signature caractéristique des superréseaux épitaxiés). Dans le cas

d'un superréseau idéal, la longueur de cohérence ζ (longueur sur laquelle l'information sur la phase des rayons diffractés n'est pas perdue) est égale à l'épaisseur totale ($n \times \Lambda$).

Les progrès réalisés en matière de techniques de dépôt de couches minces d'oxydes fonctionnels ont permis d'atteindre un contrôle de la croissance à l'échelle nanométrique, contrôle nécessaire à la synthèse d'hétérostructures. En pratique, les superréseaux ne sont jamais parfaits. Ils peuvent présenter différents types de défauts : rugosité aux interfaces, interdiffusion, fluctuations d'épaisseurs des couches, défauts cristallins, défauts d'empilement... Ces défauts peuvent éventuellement réduire la longueur de cohérence.

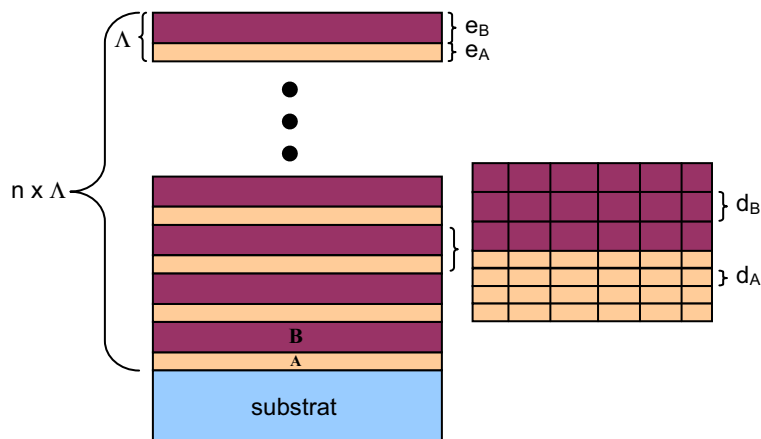


Figure 1.34 : schéma d'un superréseau de type $(A/B)_n$.

4.2. Choix d'une approche multicouche

La recherche de nouveaux matériaux synthétiques s'est notamment accentuée pour remédier à la rareté des composés multiferroïques et/ou magnétoélectriques.

La **figure 1.35** résume les quatre principales possibilités offertes par les hétérostructures pour l'élaboration de matériaux multiferroïques ou magnétoélectriques, avec :

- le contrôle de la contrainte dans les films minces,
- l'induction d'effets magnétoélectriques indirects par effets de contraintes, en élaborant des bicouches (ou substrat + film) piézoélectriques et piézomagnétiques,
- la synthèse de multicouches alternant des composés ferroélectriques et ferromagnétiques,
- la synthèse de tricouches pour casser la symétrie d'inversion spatiale [Gep07].

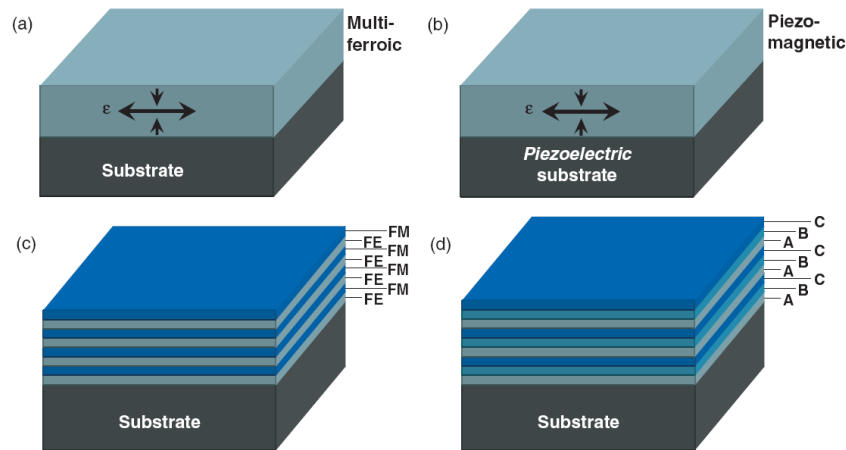


Figure 1.35 : exemples d'hétérostructures de couches minces pour l'élaboration de matériaux multiferroïques ou magnétoélectriques [Gep07].

En plus de l'intérêt que présentent les hétérostructures d'oxydes épitaxiées pour des applications dans des dispositifs pratiques, elles constituent aussi un outil puissant pour l'investigation de phénomènes fondamentaux.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'étude de superréseaux de type $(\text{RMnO}_3/\text{R}'\text{MnO}_3)_n$ combinant différents manganites hexagonaux afin de tenter de tirer parti d'effets d'interfaces. Des effets de charges aux interfaces peuvent conduire à des effets magnétodiélectriques géants [Cat06-Mag08-Lun02-Bis]. Par ailleurs, on peut envisager une réorientation des spins aux interfaces qui pourrait conduire à de nouvelles propriétés magnétiques. K. Ueda *et al.* ont notamment montré que du ferromagnétisme a pu être induit en combinant des couches très minces (une maille cristallographique) des deux composés antiferromagnétiques LaCrO_3 et LaFeO_3 (figure 1.36) [Ued98].

Nous avons choisi de combiner des manganites hexagonaux qui présentent différentes symétries magnétiques, YMnO_3 , HoMnO_3 et ErMnO_3 (voir la figure 1.21), pour étudier ce que devient la structure magnétique d'un tel système. Pour ce faire, des systèmes avec des couches très fines (1 à 5 mailles cristallographiques d'épaisseur) ont été préparés.

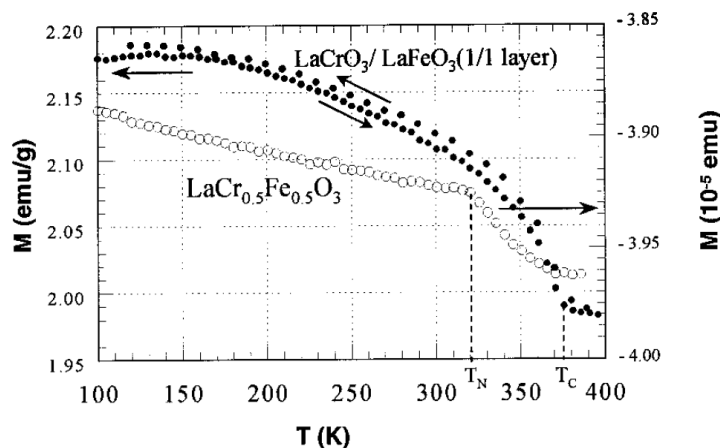


Figure 1.36 : comparaison de l'aimantation en fonction de la température d'une hétérostructure (LaCrO_3 1 u.c./ LaFeO_3 1 u.c.) et d'un film de $\text{LaCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$. Du ferromagnétisme est induit dans l'hétérostructure [Ued98].

Objectifs de ce travail

Avant 2005, très peu d'études avaient été consacrées aux propriétés des manganites hexagonaux sous forme de films, mis à part pour l'étude de la ferroélectricité d' YMnO_3 . Ainsi, au début de ce travail, aucun résultat n'avait été reporté sur la structure magnétique ou sur la magnétocapacitance de ces composés en couches minces. Si l'effet magnétoélectrique linéaire n'existe pas dans le massif, nous pouvions penser que la situation serait peut-être différente pour des hétérostructures épitaxiées. En effet, la symétrie cristalline des oxydes en couches minces est souvent modifiée par effets de contraintes ; il en résulte alors de nouvelles propriétés.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales de couches minces des composés YMnO_3 , HoMnO_3 et ErMnO_3 , normalement stables dans une structure hexagonale, ainsi que de DyMnO_3 et TbMnO_3 , stabilisés sous forme hexagonale par le choix de substrats adaptés. Une fois la croissance optimisée, nous nous sommes intéressés en particulier à l'évolution de la microstructure des films en fonction de leur épaisseur et de leur composition. Nous avons étudié les propriétés diélectriques et ferroélectriques des films, ainsi que leurs propriétés magnétiques. Enfin, nous avons mesuré leurs propriétés magnéto-capacitives.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié de façon similaire des superréseaux de $(\text{YMnO}_3/\text{HoMnO}_3)_{15}$ et $(\text{YMnO}_3/\text{ErMnO}_3)_{15}$. Cette approche était motivée notamment par la possibilité de modifier les propriétés physiques par des effets d'interfaces.

Chapitre 2 : description des dispositifs expérimentaux utilisés

Chapitre 2 : description des dispositifs expérimentaux utilisés

Page :

Introduction	45
1. Méthodes de dépôt de couches minces et MOCVD à injection pulsée	45
1.1. Présentation générale des techniques de dépôt de couches minces	45
1.2. Le dépôt chimique en phase vapeur - CVD	46
1.2.1. Principe de la CVD	46
1.2.2. Limites de la CVD classique	48
1.3. La MOCVD à injection pulsée.....	49
1.3.1. Principe de la MOCVD à injection pulsée	49
1.3.2. Avantages du procédé à injection pulsée	50
1.3.3. Description du réacteur de dépôt MOCVD utilisé.....	51
1.3.4. Paramètres de dépôt en MOCVD à injection pulsée.....	52
1.4. Conditions expérimentales retenues pour la synthèse par MOCVD.....	53
1.4.1. Les précurseurs.....	53
1.4.2. Les solvants	54
1.4.3. Les substrats	54
1.4.4. Les paramètres de dépôt.....	55
2. Méthodes de caractérisation utilisées	56
2.1. Mesures structurales et microstructurales	56
2.1.1. Diffraction des rayons X	56
2.1.1.1. <i>Scan</i> $\theta/2\theta$	56
2.1.1.2. <i>Rocking curve</i>	58
2.1.1.3. ϕ <i>scan</i>	59
2.1.2. Réflectométrie des rayons X	60
2.1.3. Microscopie à force atomique - AFM.....	61
2.1.4. Microscopie électronique en transmission - TEM	62
2.2. Mesures de composition des films	63
2.2.1. Spectrométrie d'ions rétrodiffusés - RBS	63
2.2.2. Microsonde de Castaing - Microanalyse X WDS	64
2.3. Mesures magnétiques	64
2.3.1. Mesure de l'aimantation avec un magnétomètre à SQUID.....	64
2.3.2. Diffraction des neutrons	65
2.4. Mesures électriques et magnétoélectriques	66
2.4.1. Mesures I(V) et C(V) sous pointes.....	66
2.4.2. Mesure magnétocapacitive en température	67
2.4.3. Mesure par génération de second harmonique - SHG.....	68

Chapitre 2 : description des dispositifs expérimentaux utilisés

Le deuxième chapitre de ce mémoire est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse pour l'élaboration des hétérostructures et leur caractérisation structurale et physique. La synthèse des films de manganites hexagonaux a été effectuée par **MOCVD à injection pulsée**, qui est un procédé de dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques (*Metal Organic Chemical Vapour Deposition* en anglais). Après une présentation rapide des différentes méthodes de dépôt de couches minces qui existent, nous décrivons le dépôt chimique en phase vapeur et en particulier le procédé à injection pulsée développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP). Les paramètres expérimentaux retenus et le choix des précurseurs, du solvant et des substrats sont présentés. Ensuite, les méthodes utilisées pour caractériser la structure, la microstructure et la composition des films, ainsi que leurs propriétés magnétiques, électriques et magnétoélectriques sont décrites.

Je tiens à préciser que la plupart de ce chapitre n'est pas tout à fait original, dans la mesure où, mis à part la description des méthodes de caractérisation physique, il a principalement été rédigé selon la synthèse de précédentes thèses soutenues au laboratoire [Ros02-Bos03-The06-Sal07].

1. Méthodes de dépôt de couches minces et MOCVD à injection pulsée

[Ros02-Bos03-The06-Sal07]

1.1. Présentation générale des techniques de dépôt de couches minces

De nombreuses techniques de dépôt de couches minces existent, dont deux catégories principales peuvent être distinguées :

- les procédés physiques, ou **PVD** (*Physical Vapour Deposition*), pour lesquels la croissance a lieu par condensation sur un substrat de jets de molécules ou d'atomes neutres ou ionisés,
- les procédés chimiques, comprenant la **CVD** (*Chemical Vapour Deposition*), où ce sont une ou plusieurs réactions chimiques, à la surface du substrat, qui assurent la croissance du film, à partir d'une phase vapeur ou liquide.

Parmi les dépôts physiques il existe principalement :

- l'évaporation sous vide, incluant l'épitaxie par jets moléculaires (**MBE** - *Molecular Beam Epitaxy*),
- la pulvérisation cathodique, ou *sputtering*,
- l'ablation laser, ou la **PLD** (*Pulsed Laser Deposition*).

Et parmi les dépôts chimiques il existe principalement :

- la **CVD** (*Chemical Vapour Deposition*),
- l'**ALD** (*Atomic Layer Deposition*),
- la **CBE** (*Chemical Beam Epitaxy*) ou la **MOMBE** (*Metal Organic Molecular Beam Epitaxy*),
- la technique **sol-gel**.

Chaque technique possède ses avantages et ses limitations, et toutes sont intéressantes pour la croissance de couches minces dans un laboratoire. Par contre, pour l'industrialisation d'un procédé, la CVD et l'ALD sont souvent préférées aux techniques PVD. La plupart des procédés physiques nécessitent un vide poussé et entraînent donc une forte contrainte technologique. De plus, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique requièrent la préparation d'une cible du composé considéré.

1.2. Le dépôt chimique en phase vapeur - CVD

Le principe général de la CVD est d'abord présenté, en montrant les mécanismes mis en jeu lors des dépôts. Les limites de la CVD classique sont ensuite exposées.

1.2.1. Principe de la CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé au cours duquel un film solide est formé sur un substrat, *via* une ou plusieurs **réactions chimiques**, à partir d'une **phase gazeuse**. Des composés volatils contenant les atomes constitutifs du matériau à élaborer, les **précurseurs**, sont transportés sous forme de vapeurs, par un gaz porteur neutre, vers un substrat chauffé. Si les précurseurs ne sont pas gazeux, un système d'évaporation par chauffage est nécessaire. Les réactions chimiques, qui ont lieu en phase hétérogène, produisent la décomposition des précurseurs gazeux à la surface du substrat où la phase solide est formée (d'éventuels gaz réactifs participant à la réaction peuvent être introduits dans la chambre de dépôt). Les résidus de la décomposition, qui doivent être obligatoirement gazeux, sont évacués. Les réactions chimiques mises en jeu sont souvent initiées et entretenues par apport d'énergie thermique, on parle alors de CVD thermique. Elles peuvent être activées thermiquement (par chauffage inductif, chauffage résistif ou chauffage par lampes), mais aussi par exemple par un plasma (**CVD assistée par plasma** - PECVD - *Plasma Enhanced CVD*), ou par des photons (**CVD assistée par UV** - UVCVD - *Ultra-Violet assisted CVD*).

Le principe du procédé CVD peut être représenté par l'équation ci-dessous :



Un réacteur de dépôt CVD est constitué de trois parties principales :

- ✓ une zone d'évaporation des précurseurs (s'ils ne sont pas gazeux) et une amenée des gaz dans la zone de dépôt,
- ✓ une chambre de dépôt où le substrat est chauffé,
- ✓ un système d'évacuation des gaz résiduels.

Les phénomènes mis en jeu dans le procédé CVD relèvent de trois grands domaines que sont l'hydrodynamique des fluides, la thermodynamique chimique et la cinétique chimique.

La compréhension du comportement dynamique des fluides est nécessaire pour décrire le transport des espèces réactives gazeuses vers la surface à recouvrir, ainsi que l'évacuation des produits de la réaction. Le substrat est immergé dans un flux de gaz. La modélisation de l'écoulement des gaz au voisinage de la surface du substrat conduit à l'introduction du concept de « **couche limite** ». La couche limite est la zone de transition dans laquelle la vitesse du gaz passe de sa valeur moyenne à sa valeur nécessairement nulle sur la surface. Dans cette couche, il existe également un gradient de température et de concentration des espèces réactives. Au cours du dépôt, les gaz réactifs et les gaz produits diffusent en sens inverse à travers la couche limite. L'apport de matière à la surface dépend donc des coefficients de diffusion des espèces et des caractéristiques de la couche limite telle que son épaisseur.

Quand les espèces réactives parviennent jusqu'à la surface, les lois de la thermodynamique chimique renseignent alors sur les réactions chimiques possibles, mais c'est ensuite la cinétique des réactions qui détermine leur déroulement.

La séquence des différentes étapes du dépôt est la suivante (**figure 2.1**) :

- a) transport des différentes espèces gazeuses vers la surface,
- b) diffusion des différentes espèces gazeuses à travers la couche limite,
- c) adsorption de ces espèces sur la surface,
- d) décomposition des précurseurs gazeux sur le substrat, déplacement des espèces en surface, incorporation dans le réseau,
- e) désorption des sous-produits gazeux de la réaction,
- f) diffusion des produits de la réaction à travers la couche limite,
- g) élimination des sous-produits de la réaction loin du substrat.

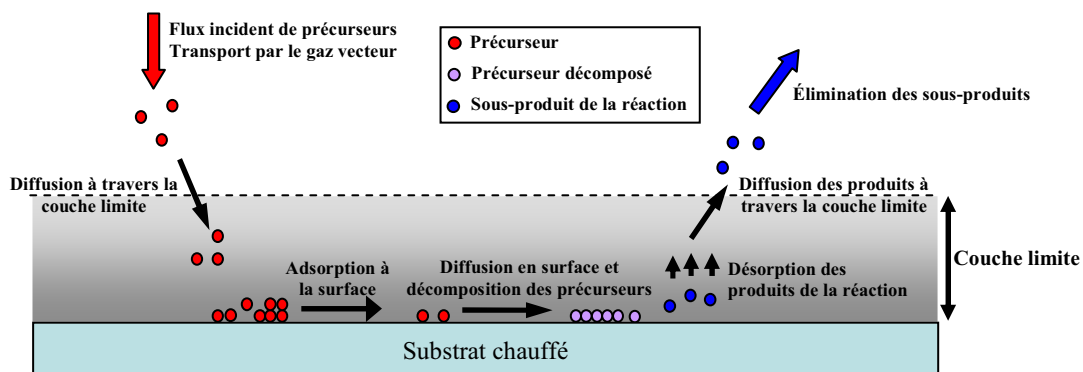


Figure 2.1 : différentes étapes d'un dépôt CVD. Adaptée d'après [The06].

L'étape la plus lente de cette séquence va déterminer la vitesse de croissance du film. Selon la température de surface du substrat, trois régimes de dépôt sont distingués, représentés sous forme d'Arrhenius sur la **figure 2.2**.

- 1) **Dépôt contrôlé par la surface (régime cinétique)** : un flux important d'espèces réactives sur la surface est ici considéré, mais avec des réactions chimiques lentes. Le taux de dépôt, limité par la cinétique des réactions, dépend donc fortement de la température de la surface.
- 2) **Dépôt contrôlé par la diffusion** : le dépôt n'est plus limité par la vitesse des réactions chimiques, mais par l'apport de matière à la surface. Comme la diffusion dépend peu de la température, ce type de régime, contrôlé par la diffusion à travers la couche limite, est peu sensible à la température de la surface.
- 3) **Dépôt en phase homogène** : quand la température au voisinage du substrat est trop élevée, des réactions en phase gazeuse se produisent avant même que le gaz n'atteigne le substrat. Le taux de croissance du film diminue donc.

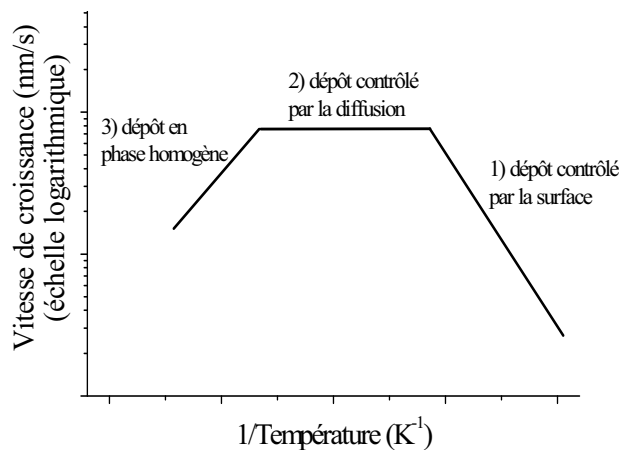


Figure 2.2 : représentation des différents régimes de croissance d'un film déposé par CVD en fonction de l'inverse de la température.

1.2.2. Limites de la CVD classique

Le contrôle de la vitesse de croissance se fait principalement par une maîtrise de la température et de la pression. La compréhension des réactions chimiques joue également un rôle important, même si leur modélisation peut s'avérer complexe. Puisque les procédés CVD impliquent la décomposition de molécules de précurseurs, **le choix du précurseur approprié pour un matériau donné est primordial**. Dans le cas des dépôts d'oxydes, les précurseurs organométalliques sont préférés aux précurseurs halogénés car ils sont volatils à des températures raisonnables (pour $T < 300^{\circ}\text{C}$). Les précurseurs les plus utilisés sont ceux de la famille des β -dicétones, généralement les tétraméthylheptanedionates (**tmhd**). Cependant, ces composés étant solides à la température ambiante et sous la pression atmosphérique, il faut les évaporer pour générer la phase gazeuse. En CVD classique, cette évaporation se fait

par chauffage de la poudre dans un creuset réfractaire. Le transport des espèces réactives est effectué grâce à un flux de gaz vecteur soufflé au-dessus du creuset. La phase gazeuse peut également être produite en dissolvant ces précurseurs solides dans un solvant approprié (généralement un solvant organique) et en réalisant ensuite une évaporation par chauffage de la solution à l'aide d'un bulleur dans lequel passe le gaz vecteur.

Dans le cas de dépôt d'oxydes complexes, les précurseurs utilisés présentent généralement des températures d'évaporation (ou de sublimation) différentes. L'utilisation de sources dédiées à chaque précurseur est donc nécessaire. La difficulté principale pour ces précurseurs est que ceux-ci ne sont pas stables thermiquement. Ainsi, un chauffage prolongé conduit à une modification de leurs propriétés physico-chimiques. Il en résulte que la composition de la phase gazeuse évolue en cours de dépôt (dans le cas de deux précurseurs évaporés ou plus) et qu'il est alors impossible de contrôler la composition du film (composition non uniforme).

Depuis une quinzaine d'années, de nombreuses équipes de recherche ont cherché à modifier le système d'évaporation de la CVD classique afin de pouvoir générer une phase gazeuse stable à partir de précurseurs instables thermiquement. Le principe de ces nouvelles sources est de maintenir le précurseur à la température ambiante tant qu'il n'est pas utilisé pour être volatilisé et d'évaporer de façon « *flash* » des micro-quantités pour éviter toute décomposition avant évaporation. Ainsi, de nouvelles techniques sont apparues, le précurseur pouvant être introduit sous forme solide [His91-Lu93], aérosol [DeS91] ou bien liquide dans la zone d'évaporation par l'intermédiaire d'une seringue, d'une micro-pompe ou de débitmètres massiques liquides. Une technique originale a été développée au LMGP [Sén93] et est détaillée dans le paragraphe suivant.

1.3. La MOCVD à injection pulsée

1.3.1. Principe de la MOCVD à injection pulsée

Un nouveau type de source, développé au LMGP, **permet la génération d'une phase gazeuse stable pour le dépôt d'oxydes complexes**. Ce procédé, développé par J.-P. Sénateur, a été breveté par le CNRS sous les lois françaises en 1993, européennes en 1994 et américaines en 1999 [Sén93]. La licence est actuellement détenue par l'équipementier allemand Aixtron (TrijetTM). Ce système d'injection a été installé sur des réacteurs 300 mm dédiés à la synthèse CVD d'oxydes (Tricent[®]) [Aix-Abro06].

Le système à injection pulsée permet de préparer des composés complexes de stœchiométrie variable, de façon relativement souple, **à partir de précurseurs instables thermiquement** (notamment ceux des éléments de terres rares). Il est ainsi possible de contrôler l'épaisseur des couches avec une précision de l'ordre de la maille élémentaire (environ 4 Å) [Ros02].

Les précurseurs solides sont dissous dans un solvant approprié et la solution est placée dans un réservoir, maintenu à la température ambiante et sous une pression de gaz neutre, à une pression supérieure à celle de l'évaporateur (typiquement 1.2 bar). Ce réservoir est connecté à une micro-vanne électromagnétique très rapide, qui permet l'injection de micro-quantités de liquide dans l'évaporateur, où se produit une volatilisation « *flash* » et totale du précurseur. Ceci permet d'éviter la décomposition des précurseurs, même s'ils sont thermiquement instables. La micro-vanne utilisée est un injecteur de voiture (**figure 2.3**), dispositif utilisé depuis longtemps dans l'industrie automobile, très fiable et de faible coût. L'injection précise de la quantité de liquide est réalisée par ordinateur, en contrôlant le temps d'ouverture de l'injecteur (typiquement de l'ordre de 1 à 2 millisecondes) et la fréquence de l'injection (de l'ordre du Hz).

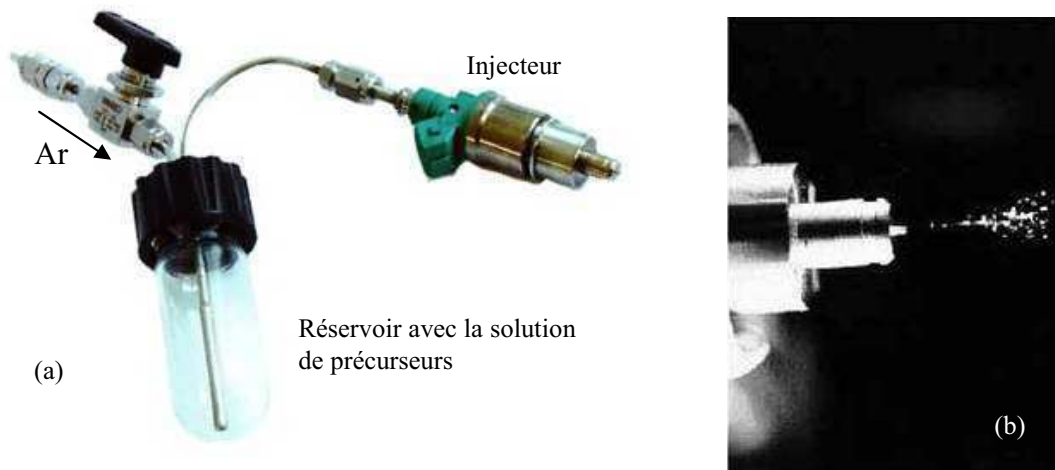


Figure 2.3 : (a) système d'injection avec l'injecteur de voiture et le réservoir - (b) détail de l'injection d'une solution.

1.3.2. Avantages du procédé à injection pulsée

La MOCVD à injection pulsée présente de nombreux avantages par rapport à la CVD classique [Dub02] :

- ✓ l'introduction de micro-quantités de précurseurs dans l'enceinte de dépôt permet un contrôle aisé de la vitesse de croissance, de la stœchiométrie (concentration des espèces en solution) et de l'épaisseur des films. L'épaisseur peut être contrôlée à l'échelle de la maille élémentaire [Ros02].

- ✓ Le maintien de la solution de précurseurs à la température ambiante et sous atmosphère inerte permet d'utiliser des précurseurs thermiquement instables ou sensibles à l'air.

- ✓ La réalisation de systèmes multicouches d'épaisseur contrôlée et de matériaux complexes (oxydes complexes, dopage...) est rendue possible par l'utilisation de plusieurs injecteurs avec différentes solutions.

- ✓ Une grande gamme de vitesses de croissance est possible grâce à la variation de la fréquence d'injection et du temps d'ouverture de l'injecteur.
- ✓ L'arrêt de l'injection conduit à l'arrêt simultané de la croissance car il n'y a pas de volume mort dans le système.

1.3.3. Description du réacteur de dépôt MOCVD utilisé

La **figure 2.4** schématise le réacteur CVD utilisé pour la synthèse des films et multicouches pendant ce travail de thèse. Il est composé de trois parties principales : le système source (l'ensemble injecteur + réservoir + évaporateur), la zone de dépôt et le système de pompage.

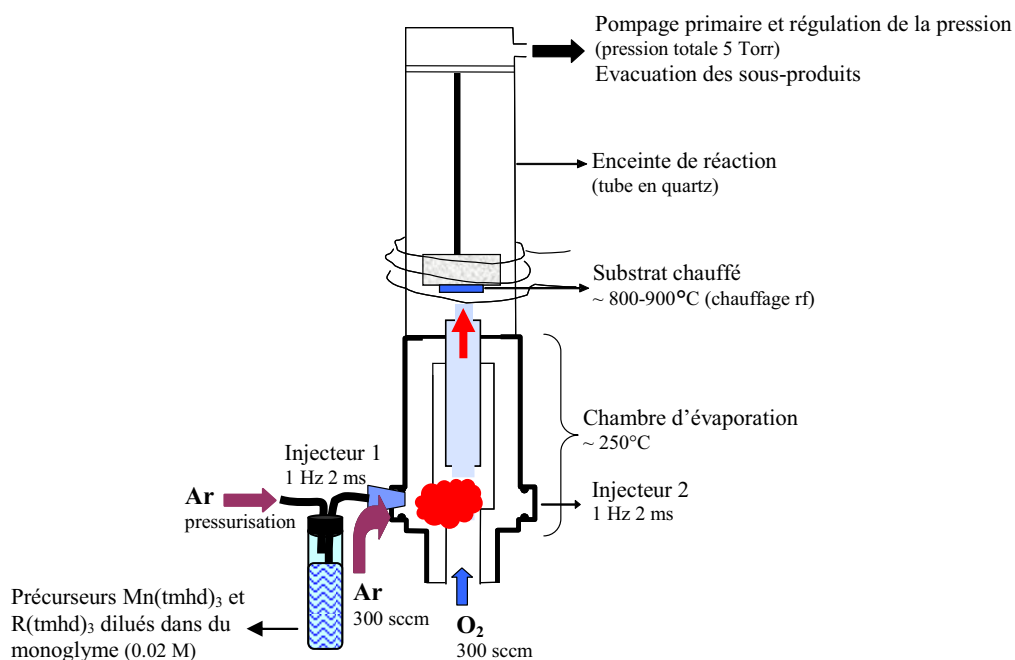


Figure 2.4 : schéma du réacteur MOCVD à injection utilisé. Adaptée d'après [The06].

Le système source

Le système source est constitué de la partie « injection pulsée » décrite dans le paragraphe précédent, avec la photo du système présentée sur la **figure 2.3**. Pour la synthèse des multicouches de manganites hexagonaux, deux injecteurs ont été utilisés indépendamment pour permettre le dépôt *in situ* de deux composés différents.

Un refroidissement par circulation d'eau permet d'éviter un échauffement trop important de l'injecteur, et donc de la solution à l'intérieur, mais également du joint torique qui sépare l'injecteur du réacteur. L'argon est utilisé comme gaz vecteur neutre. Un même flux traverse les deux zones d'injection.

La zone de dépôt

La zone de dépôt est constituée d'un tube de quartz vertical. Le flux gazeux arrive perpendiculairement au substrat, qui est maintenu sur le porte-échantillon par un système de vissage en acier inoxydable (de la colle d'argent a été utilisée au début, mais des problèmes de diffusion d'argent dans les films ont été observés). Une canne dans laquelle est placé un thermocouple supporte le porte-substrat en acier inoxydable. Un cylindre creux pouvant coulisser le long de la canne permet d'avoir une configuration en murs chauds. Un chauffage par induction haute fréquence permet de ne chauffer que le cylindre, et indirectement le porte-échantillon et le substrat par rayonnement thermique.

Le groupe de pompage

Le pompage de l'enceinte s'effectue avec une pompe primaire. Une jauge 0 - 10 mbar (baratron) et une régulation PID assistée par une vanne papillon motorisée permettent de maintenir dans l'enceinte une pression constante pendant le dépôt (typiquement 5 Torr, soit 0.67 kPa). Une jauge 0 - 1 bar est utilisée pour remonter à la pression atmosphérique.

Les sous-produits de la réaction sont récupérés par un piège froid à azote liquide, afin d'éviter une détérioration progressive du groupe de pompage.

1.3.4. Paramètres de dépôt en MOCVD à injection pulsée

En CVD à injection, le débit d'espèces réactives introduites dans le réacteur est contrôlé par :

- la fréquence d'injection,
- le temps d'ouverture de l'injecteur,
- la concentration des précurseurs dans la solution,
- la viscosité de la solution (dépend directement de la nature du solvant utilisé),
- la pression différentielle entre le réservoir et l'évaporateur.

Les autres paramètres principaux qui contrôlent la croissance des films sont :

- la température du substrat,
- la pression totale et les pressions partielles des gaz vecteurs et des gaz réactifs,
- la nature des gaz actifs (oxygène),
- la configuration expérimentale du procédé (volume et géométrie de la chambre, distance évaporateur - substrat...).

Cet ensemble de paramètres modulables indépendamment confère à la MOCVD une très grande souplesse d'utilisation mais constitue également une de ses faiblesses en ce qui

concerne l'optimisation des paramètres expérimentaux. En effet, un grand nombre d'expériences est souvent nécessaire afin d'optimiser le dépôt. De plus, dans le cas de la source à injection pour la réalisation d'oxydes complexes, la composition des films déposés dépend directement du rapport des précurseurs en solution ainsi que de leur concentration. Etant données les différences de rendements de décomposition des précurseurs utilisés, la composition des films obtenus peut fortement différer de celle de la solution de départ. Une étape préalable importante consiste ainsi à déterminer la solution liquide adéquate pour obtenir la composition finale désirée.

1.4. Conditions expérimentales retenues pour la synthèse par MOCVD

Les conditions expérimentales utilisées lors des synthèses sont maintenant récapitulées. Le choix des précurseurs, du solvant et des substrats est notamment présenté.

1.4.1. Les précurseurs

La recherche de précurseurs appropriés au dépôt désiré est un des points les plus importants en CVD. Ils doivent satisfaire à de nombreuses exigences, comme par exemple être volatils à des températures raisonnables ($T < 300^{\circ}\text{C}$), avoir des caractéristiques physico-chimiques stables à la température ambiante, se dissoudre dans le solvant sans réagir avec lui, ou bien encore créer des sous-produits gazeux qui ne réagissent pas avec le film formé (en ayant par exemple un effet de gravure). De plus, si on travaille avec une seule source liquide dans laquelle plusieurs précurseurs sont mélangés, il faut aussi évidemment que ces différents précurseurs soient chimiquement compatibles.

Lors des dépôts d'oxydes complexes que sont les manganites de terres rares RMnO_3 , des précurseurs de type $\text{M}(\text{tmhd})_n$, du métal M considéré, ont été utilisés. tmhd est l'abréviation de 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptane-dionate. Ces molécules organométalliques appartiennent à la famille des β -dicétonates. Les précurseurs $\text{R}(\text{tmhd})_3$, et $\text{Mn}(\text{tmhd})_3$ ont été utilisés, avec $\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Dy}$ ou Tb selon le manganite considéré. La molécule $\text{R}(\text{tmhd})_3$ est représentée sur la **figure 2.5**. Les précurseurs nous ont été fournis par la société SAF Hitech [SAF] dans le cadre du projet MaCoMuFi.

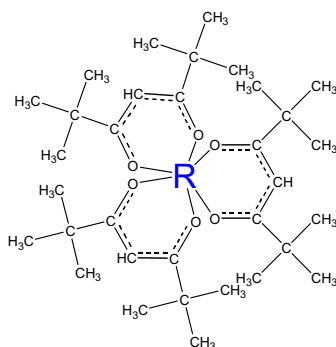


Figure 2.5 : formule développée de la molécule de $\text{R}(\text{tmhd})_3$.

1.4.2. Les solvants

Le choix du solvant est lié à celui des précurseurs. Divers paramètres doivent être pris en compte, comme la stabilité chimique des précurseurs dans la solution, une solubilité suffisante des précurseurs, une viscosité de la solution adaptée à l'injection, ou encore une température de volatilisation adaptée à la source et une inertie chimique vis-à-vis des éléments composant le réacteur. Le solvant va aussi avoir un rôle important dans le déroulement de la décomposition des précurseurs et de l'arrangement des atomes à la surface du substrat.

Lors des dépôts nous avons utilisé le **monoglyme**, ou 1,2-diméthoxyethane, de formule chimique $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, qui répond aux critères énumérés (point d'ébullition = 86°C). Par contre, ce solvant absorbe l'humidité ambiante et est donc conservé dans des flacons avec un tamis moléculaire pour absorber toute trace d'eau.

1.4.3. Les substrats

Le choix du substrat est très important pour obtenir des couches épitaxiées de bonne qualité. Il faut tout d'abord considérer l'**accord structural** entre le substrat et le film. Ils doivent avoir une structure cristalline voisine, ou au moins posséder un ensemble de sites de coïncidences permettant d'accorder facilement les deux réseaux. Le désaccord de mailles, dans la direction x , est défini selon l'**équation 2.2** ci-dessous :

$$\frac{\Delta a_x}{a_x} = \frac{a_{x,\text{substrat}} - a_x}{a_{x,\text{substrat}}} \quad \left\{ \begin{array}{l} a_{x,\text{substrat}} : \text{paramètre de maille du substrat dans la direction } x \\ a_x : \text{paramètre de maille du composé non contraint dans la direction } x \end{array} \right. \quad \text{Equation 2.2}$$

Quand le film est épitaxié sur un substrat avec lequel il existe un désaccord de mailles (hétéroépitaxie), il existe une épaisseur critique pour laquelle l'énergie de déformation élastique emmagasinée dans le film atteint un seuil où il devient alors plus favorable, énergiquement, de relaxer les contraintes par la formation de défauts (dislocations, micromaclage...).

Il faut ensuite que le substrat et le film à déposer soient **compatibles chimiquement** entre eux. De façon idéale, il ne doit pas y avoir de réactions chimiques importantes entre le film et le substrat à la température de dépôt.

Il est aussi préférable que les **coefficients de dilatation thermique** du film et du substrat soient proches. L'écart important entre les températures de synthèse et d'utilisation du film impose la proximité de ces coefficients, pour éviter le décollement ou la fissuration du film.

Enfin, la **qualité de surface** du substrat doit être satisfaisante. L'état de surface influence directement les propriétés du film. De façon générale, les substrats doivent être

lisses à l'échelle atomique et sans maclage. Il est aussi souhaitable que le substrat ne présente pas de transitions structurales entre la température ambiante et la température de dépôt.

Pour élaborer les films de manganites hexagonaux RMnO_3 , des substrats de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (111) et Pt (111) (150 nm)/ TiO_2 (20 nm)/ SiO_2 (300 nm)/ Si type p (001) ont été utilisés. Ils seront notés respectivement **YSZ** et **Pt/Si** dans la suite. Les substrats d'YSZ ont été fournis par la société allemande CrysTec [Cry] dans le cadre du projet MaCoMuFi. Les substrats de Pt/Si ont été achetés chez la société coréenne Inostec [Ino].

Le composé $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ cristallise dans une structure cubique de type fluorite, de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, avec un paramètre de maille $a_{\text{YSZ}} = 5.14 \text{ \AA}$. Le platine cristallise aussi dans une structure cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, avec un paramètre de maille $a_{\text{Pt}} = 3.923 \text{ \AA}$. Pour les deux substrats, le plan de coupe utilisé pour la croissance des films est le plan (111). Le réseau hexagonal dans un tel plan de coupe correspond en effet très bien au plan de base de la maille hexagonale des manganites de terres rares. L'arrangement des manganites hexagonaux sur les substrats ainsi que les désaccords de paramètres de mailles sont détaillés dans le chapitre 3.

1.4.4. Les paramètres de dépôt

Les conditions de synthèse utilisées pour l'élaboration des films sont récapitulées dans le **tableau 2.1**.

Solution	Précurseurs	$\text{Mn}(\text{tmhd})_3$ $\text{R}(\text{tmhd})_3$
	Composition	R/Mn = 0.8 à 1.4
	Solvant	Monoglyme
	Concentration totale	0,02 mol/l
Température	Zone d'injection et d'évaporation	250°C
	Zone de dépôt	700 à 925°C
Flux et pression	Débit Ar	300-600 cm^3/mn
	Débit O_2	300-600 cm^3/mn
	Pression totale	0,67 kPa (5 Torr)
Recuit	O_2 , 15 min, 800 à 925°C, 1 bar	
Paramètres typiques d'injection	Temps d'ouverture	2 ms
	Fréquence d'injection	1 Hz
	Masse de la goutte injectée	~ 3 mg

Tableau 2.1 : conditions d'élaboration des films de manganites hexagonaux RMnO_3 , R = Y, Er, Ho, Dy ou Tb.

2. Méthodes de caractérisation utilisées [Ros02-Bos03-The06-Sal07]

Les méthodes utilisées pour caractériser les films de manganites hexagonaux sont décrites dans cette partie : les méthodes de caractérisation structurale et microstructurale (diffraction des rayons X, réflectométrie, microscopie à force atomique, microscopie électronique en transmission), les méthodes de mesure de la composition des films (spectrométrie d'ions rétrodiffusés, microsonde de Castaing) et les méthodes de caractérisation physique (magnétométrie SQUID, diffraction des neutrons, mesure électrique sous pointes, mesure magnétocapacitive en température et mesure par génération de second harmonique).

De nombreuses techniques ont été utilisées au cours de ce travail de thèse. Une simple présentation générale en est ici faite, le but étant plutôt de donner des informations sur le type d'information recherché ainsi que sur les conditions des acquisitions de données présentées dans les trois prochains chapitres du mémoire. La plupart des techniques ont été décrites plus en détails par exemple par J. P. Eberhart [Ebe89].

2.1. Mesures structurales et microstructurales

2.1.1. Diffraction des rayons X

J'ai effectué la caractérisation structurale des films par diffraction des rayons X (balayage $\theta/2\theta$, *rocking curve* et φ scans) au LMGP. J'ai mesuré les paramètres de maille dans le plan en incidence rasante en collaboration avec Luc Ortéga à l'Institut Néel (Grenoble).

2.1.1.1. Scan $\theta/2\theta$

La diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$ (géométrie de Bragg-Brentano) a été utilisée de façon systématique (méthode non destructive) sur tous les films synthétisés pour :

- identifier la nature des phases cristallines présentes dans les films,
- déterminer l'orientation préférentielle des films,
- déterminer les paramètres de mailles des films,
- déterminer la période des superréseaux.

Quand un matériau cristallin est irradié par un rayonnement X, les atomes de ses plans cristallins vont diffracter le rayonnement. Les interférences vont être constructives quand les **conditions de Bragg** sont satisfaites - conditions décrites par l'équation 2.3 et représentées sur la **figure 2.6**.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \left\{ \begin{array}{l} n : \text{ordre de diffraction (nombre entier)} \\ \lambda : \text{longueur d'onde du faisceau incident} \\ d_{hkl} : \text{distance entre les plans interréticulaires} \\ \theta : \text{angle d'incidence des rayons X / surface de l'échantillon} \end{array} \right. \quad \text{Equation 2.3}$$

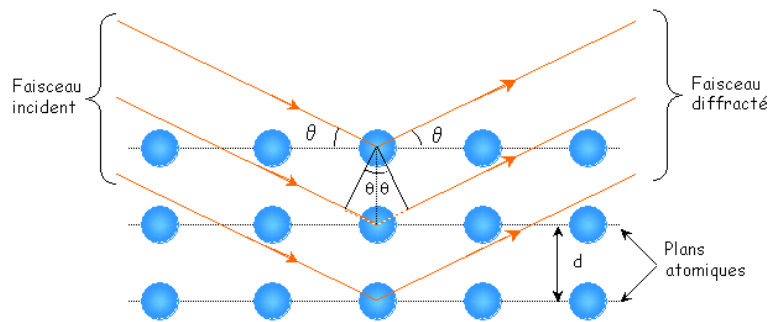


Figure 2.6 : représentation des conditions de Bragg [Sal07].

Les mesures ont été réalisées avec un diffractomètre Siemens D500, en utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. La longueur d'onde K_{β} est supprimée grâce à un monochromateur en germanium. La raie $K_{\alpha 2}$ n'est pas complètement éteinte, mais très diminuée par rapport à la raie $K_{\alpha 1}$. La détection est effectuée par un scintillateur. Les analyses ont été effectuées en mode $\theta/2\theta$ en géométrie Bragg-Brentano, schématisée sur la **figure 2.7**. Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident et qu'une famille de plan est parallèle à sa surface, il y a diffraction dans la direction 2θ . L'exploration d'une gamme d'angles incidents $\Delta\theta$ par rapport au substrat donne l'ensemble des plans qui ont diffracté sous l'angle $2\Delta\theta$. Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg. Le résultat est représenté sous la forme d'un diagramme où l'évolution de l'intensité diffractée est donnée en fonction de la position angulaire. Les différentes familles de plans qui diffractent sont repérées par les angles θ et sont identifiées au moyen des fiches ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

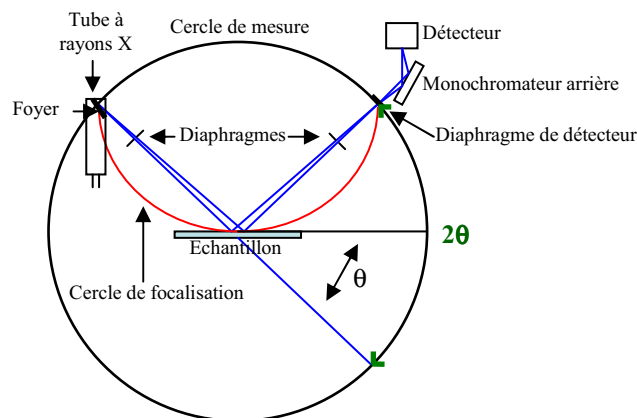


Figure 2.7 : schéma de principe du montage Bragg-Brentano.

Les analyses ont été effectuées à 40 kV et 30 mA. Les balayages ont été réalisés entre $2\theta = 10^\circ$ et $2\theta = 90^\circ$ pour déterminer les phases présentes et l'orientation préférentielle. Les conditions typiques d'acquisition ont été de 0.02° de pas angulaire, avec entre 8 et 40 s de temps de comptage par pas selon l'épaisseur du film. L'échantillon a été tilté de 0.3° pour que les raies du substrat ne saturant pas le détecteur.

Pour déterminer la valeur du paramètre de maille hors-plan c , des balayages plus restreints ont été réalisés autour de la raie 008 du manganite et de la raie 222 du substrat d'YSZ, ou 004 du silicium, sans tilt, avec un pas de 0.1° et un temps de comptage par pas de 10 à 40 s selon l'épaisseur du film. Pour avoir une meilleure précision il est préférable de travailler à plus grand angle possible.

Les mesures de paramètres de maille dans le plan (paramètres a et b des manganites hexagonaux) ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker D8 Discover avec la longueur d'onde $K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$ du cuivre ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) en **incidence rasante**. Le montage utilisé était de type 4 cercles. Cette configuration permet un balancement en θ , une inclinaison en χ et une rotation dans le plan en ϕ , en plus du mouvement en 2θ du détecteur. La position du porte-échantillon peut aussi être modifiée. Des fentes de 0.4 mm, un absorbeur et d'autres fentes de 0.6 mm ont été placés entre le miroir de Göbel et l'échantillon, ainsi que des fentes de Sollers de 12 mm entre l'échantillon et le détecteur.

Les analyses ont été effectuées à 40 kV et 40 mA. Le paramètre de maille a des films d' YMnO_3 a été mesuré d'après la position de la raie 300 du manganite. La raie 220 du substrat YSZ a été utilisée comme étalon interne. Les mesures ont été réalisées sur chacune des 6 azimutales (positions en ϕ) et moyennées. Avant chaque mesure, les positions en ϕ , 2θ et α_i (angle d'incidence) ont été optimisées. Les conditions typiques d'acquisition ont été de 0.04° de pas angulaire, avec 3 s de temps de comptage par pas, sur un balayage de $\pm 2^\circ$ autour de la position 2θ attendue.

2.1.1.2. Rocking curve

La qualité de l'orientation par rapport à la normale au substrat a été étudiée par balayage en ω , couramment appelé « *rocking curve* ». Une telle analyse permet de déterminer la distribution angulaire moyenne de l'axe d'orientation préférentielle des cristallites par rapport à la normale au substrat (axe c pour les manganites hexagonaux).

Les analyses effectuées ont consisté à se placer en géométrie $\theta/2\theta$ classique pour trouver la position du pic de la raie 004 du manganite à étudier, puis à fixer le détecteur sur l'angle 2θ correspondant et à faire varier l'angle d'incidence de quelques degrés par rapport à l'angle incident θ . Un pic est ainsi obtenu, dont la largeur à mi-hauteur (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) rend compte de la désorientation des cristallites.

Les balayages ont été effectués sur un diffractomètre Siemens D500 en utilisant la longueur d'onde moyenne du fer $\lambda_{mFe} = (2K_{\alpha 1 Fe} + K_{\alpha 2 Fe})/3 = 1.9373 \text{ \AA}$. La fluorescence et la

radiation K_{β} du fer sont éliminées par un monochromateur arrière en graphite. Pour les films de manganites, la réflexion 004 a été étudiée car elle est la plus intense. Les conditions typiques d'acquisition étaient de se fixer en $2\theta \sim 39.7^{\circ}$, puis de faire varier θ d'environ 17.5 à 22° , avec un pas de 0.01° et un temps de comptage par pas de 10 à 40 s pour les films déposés sur YSZ. θ a été varié d'environ 10 à 30° pour les films élaborés sur Pt/Si car les pics sont beaucoup plus larges. Deux fentes de 0.1° avant l'échantillon et deux fentes de 0.1 et 0.05° après l'échantillon ont été utilisées pour avoir la meilleure résolution possible. Une tension de 40 kV et un courant de 35 mA ont été appliqués.

2.1.1.3. φ scan

Des φ scans ont été effectués pour analyser la texture des films. La diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$ permet de montrer que les manganites élaborés sont orientés avec l'axe c perpendiculaire au plan du substrat, mais ne donne pas d'informations sur l'orientation des cristallites dans le plan. Les cristallites peuvent en effet être disposés aléatoirement dans le plan, être parfaitement orientés dans le plan, mais aussi être dans un cas intermédiaire. Les φ scans permettent de déterminer la répartition des orientations d'une famille de plan $(hk\ell)$ dans l'échantillon et donc de déterminer l'orientation des cristallites dans le plan du substrat.

Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre Siemens D5000 équipé de quatre cercles, selon la géométrie de Schulz en réflexion schématisée sur la **figure 2.8**. Un monochromateur en graphite est situé entre l'échantillon et le détecteur. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre $K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2}$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Avec ce système plusieurs mouvements sont permis : un mouvement $\theta/2\theta$ du détecteur, une rotation dans le plan en φ et une inclinaison en χ . La rotation en φ se fait autour de la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de la rotation en χ est défini par l'intersection du plan d'incidence avec la surface de l'échantillon. Ainsi, n'importe quelle famille de plans $(hk\ell)$ peut être mesurée en fixant correctement les angles θ , 2θ et χ .

La raie 112 des manganites a été mesurée à $\chi \sim 61.7^{\circ}$ ($\theta \sim 16.6^{\circ}$ et $2\theta \sim 33.1^{\circ}$) et la raie 200 du substrat YSZ a été mesurée à $\chi \sim 54.7^{\circ}$ ($\theta \sim 17.5^{\circ}$ et $2\theta \sim 35.0^{\circ}$). L'angle φ a été varié de -180° à 180° , avec un pas angulaire de 0.1° et un temps de comptage de 1 s par pas. Des fentes de 6 mm avant l'échantillon, puis des fentes antidiffusion de 0.6 mm, un absorbeur de nickel de 20 μm et une fente de résolution 0.2 mm après l'échantillon ont été ajoutés pour avoir la plus forte intensité possible, mais sans saturer le détecteur. Une tension de 40 kV et un courant de 35 mA ont été appliqués.

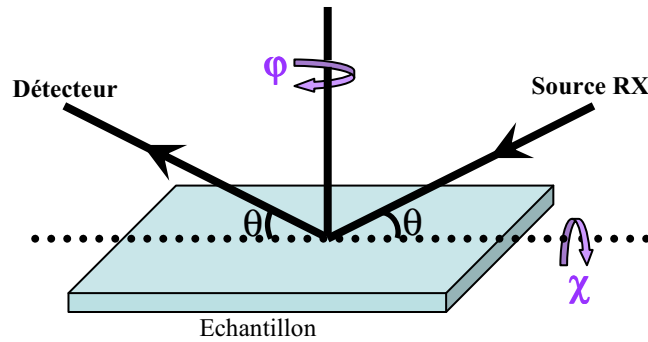


Figure 2.8 : schéma de la géométrie Schulz en réflexion utilisée pour l'analyse de la texture des films.

2.1.2. Réflectométrie des rayons X

J'ai effectué des mesures de réflectométrie des rayons X au LMGP. Cette technique permet de déterminer l'indice de réfraction, l'épaisseur de chaque couche, ainsi que la rugosité des interfaces d'un film. Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer l'épaisseur des couches simples de manganites.

Cette technique utilise le fait que la plupart des matériaux denses ont un indice de réfraction inférieur à 1 pour les rayons X. Sous des angles d'incidence très faibles (0.5 à 2° en θ), il y a donc possibilité d'avoir réflexion totale. Quand l'angle d'incidence augmente, au-delà d'un angle critique, le faisceau commence à pénétrer dans le matériau. Après avoir pénétré dans le matériau, il y a réflexion aux interfaces, conduisant à des interférences constructives ou destructives. Les interférences entre les ondes X réfléchies par les deux faces d'une couche créent des oscillations de l'intensité réfléchie dont la période est directement reliée à l'épaisseur des films. L'épaisseur de la couche (ou des différentes couches) peut ainsi être déduite de la distance entre les franges d'interférence. Plus la couche est épaisse, plus les oscillations sont rapprochées. La densité du film peut être déduite à partir de l'angle critique de la réflexion θ_c . L'amortissement des oscillations permet d'évaluer les rugosités de surface et d'interface.

Dans le cas d'une couche simple, l'épaisseur se détermine en pratique à partir de l'ordre de réflexion p défini par l'équation 2.4 [Ble04]. L'épaisseur de la couche est alors donnée par la pente de la droite représentant l'ordre des oscillations en fonction de p (voir un exemple de détermination d'épaisseur dans le chapitre suivant).

$$p = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_i} \quad \left\{ \begin{array}{l} p : \text{ordre de réflexion (nombre entier)} \\ \lambda : \text{longueur d'onde des rayons X utilisée} \\ \theta_c : \text{angle critique} \\ \theta_i : \text{angle de la } i^{\text{ème}} \text{ oscillation} \end{array} \right. \quad \text{Equation 2.4}$$

Les acquisitions ont été réalisées avec un diffractomètre Siemens D5000 de géométrie Bragg-Brentano, équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière en graphite (sélection des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre, avec $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Une tension de 40 kV

et un courant de 35 mA ont été appliqués. Les conditions typiques d'acquisition des films de manganites étaient de $2\theta = 0.2^\circ$ et $\theta = 0.1^\circ$ (la position est ajustée en fonction du décalage obtenu sur une *rocking curve* à $\theta = 2.5^\circ$), avec un pas de 0.004° et un temps de comptage par pas de 5 à 20 s. Des filtres de 125 μm ont d'abord été ajoutés pour ne pas saturer le détecteur, puis ont été progressivement diminués (100 μm , 50 μm , puis plus de filtre) pour continuer à avoir la meilleure intensité possible (mais toujours sans dépasser 50000 coups par seconde).

2.1.3. Microscopie à force atomique - AFM

J'ai réalisé des images par microscopie à force atomique (AFM - *Atomic Force Microscopy*) au LMGP.

L'AFM est un type de microscopie en champ proche qui permet l'analyse topographique des échantillons avec de très bonnes résolutions latérale (en nm) et verticale (en Å). Les images AFM peuvent donner des informations concernant les propriétés physiques de la surface, dans la mesure où la pointe est sensible aux différentes forces d'interaction. Il est également possible d'analyser les effets des forces de friction, d'évaluer les propriétés d'adhésion ainsi que les caractéristiques magnétiques ou électriques avec des pointes en matériaux adaptés.

Le principe physique de la mesure par AFM est basé sur les forces d'interaction entre les atomes d'une pointe et ceux de la surface d'un échantillon (conducteur ou isolant). Ces forces peuvent être des forces de répulsion ou d'attraction. L'échantillon à analyser est balayé par une pointe, dont l'extrémité est de dimension atomique, placée au bout d'un cantilever - un levier élastique de raideur appropriée. La pointe exerce une force normale à la surface qui entraîne une déflexion du levier proportionnelle à cette force. Cette déflexion est détectée par un système optique constitué d'un laser. Le faisceau laser vient frapper la face du levier opposée à celle où la pointe est fixée. La réflexion du faisceau est mesurée par quatre photodiodes. La position du faisceau est proportionnelle à la déflexion du levier, donc également à la force exercée sur ce dernier. Le contrôle de la position de la surface par rapport à la pointe est assuré par un système piézoélectrique. La déflexion de la pointe est détectée par la variation d'intensité reçue par chacune des photodiodes. D'après ce signal, une rétroaction s'opère sur le piézoélectrique. Les variations de hauteur, détectées par la pointe pour maintenir constant ce signal, sont alors mesurées, ce qui permet d'obtenir une topographie de la surface.

Selon la nature des forces d'interaction, il existe plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM :

- **le mode contact** : la pointe est très proche de la surface (distance inférieure à quelques angströms) et suit sa morphologie grâce aux forces d'interactions répulsives. La mesure peut alors être obtenue soit à force constante et contrôlée par boucle de rétroaction, soit en mesurant le champ de force.

- **Le mode non contact** : un cristal piézoélectrique fait vibrer la pointe et le levier autour de sa fréquence de résonance. La mesure s'effectue à amplitude de vibration constante et, comme dans le mode contact, est contrôlée par boucle de rétroaction grâce au signal des photodiodes. Les amplitudes de mouvement, variant plus ou moins selon la distance entre la surface et la pointe, sont relevées.

- **Le mode *tapping*** : c'est un mode intermédiaire combinant la vibration de la pointe et un contact intermittent avec la surface. Les amplitudes du signal de rétroaction sont relevées et déterminent la topographie de l'échantillon. En effet, si la pointe s'éloigne de la surface (creux), l'amplitude va augmenter, et inversement. C'est le mode qui est le plus souvent utilisé pour l'imagerie car il permet d'éviter d'endommager la surface ou la pointe tout en bénéficiant d'une plus grande résolution.

Nos mesures ont été effectuées en mode *tapping*, avec un microscope nanoscope IIIA 3100 de Digital Instrument[®], équipé de pointes Nanoworld[®] (fréquence de vibration de l'ordre de 320 kHz). Elles nous ont permis d'observer la topographie de surface des films, d'évaluer l'écart entre les valeurs minimales et maximales de l'image et de mesurer la rugosité rms (*root mean square*) des films. La rugosité rms est calculée par l'écart-type des points de l'image (moyenne des écarts quadratiques des hauteurs mesurées par rapport au plan moyen), selon l'équation 2.5.

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}{n-1}}$$

$\left\{ \begin{array}{l} rms : \text{rugosité rms} \\ n : \text{nombre de points mesurés} \\ Z_i : \text{hauteur de la } i^{\text{ème}} \text{ image} \\ \bar{Z} : \text{hauteur moyenne} \end{array} \right.$

Equation 2.5

2.1.3. Microscopie électronique en transmission - TEM

Des échantillons ont été étudiés par microscopie électronique à transmission (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) dans le groupe de Gustaaf Van Tendeloo, par Oleg I. Lebedev et Neerushana Jehanathan à l'EMAT (Université d'Anvers - Belgique).

Le TEM est une technique d'analyse destructive essentielle pour l'étude de la microstructure locale des matériaux, à l'échelle de quelques dizaines ou centaines de nanomètres en microscopie à basse résolution et à l'échelle de quelques nanomètres ou angströms en microscopie à haute résolution. Elle fournit en particulier des informations sur les défauts, déformations, limites de grains, inclusions et précipités. Elle permet également de réaliser des mesures précises d'épaisseur des films et de leurs éventuelles sous-couches. Pour une étude structurale complète des matériaux cristallisés, il est utile de combiner microscopie et diffraction électronique.

Le principe du TEM est basé sur l'imagerie par optique électronique des interactions des électrons avec les atomes d'un matériau, principalement par diffraction. La préparation des échantillons est assez délicate. Les échantillons ont été préparés par amincissement

mécanique puis amincissement ionique, jusqu'à obtenir des lames minces d'environ 50 nm d'épaisseur. Suivant le traitement de l'image par rapport au plan focal ou objet de l'objectif, deux informations différentes de l'échantillon sont obtenues. L'agrandissement du plan objet de l'objectif permet d'obtenir un cliché de l'échantillon à l'échelle atomique. Le principe est basé sur le contraste des électrons transmis. L'agrandissement du plan focal image permet d'observer un cliché de diffraction, à condition que les plans du matériau cristallin soient en position de Bragg et qu'ils diffractent le faisceau incident.

Le microscope utilisé est de type JEOL[®] 4000EX. La tension d'accélération était de 400 keV (soit une longueur d'onde de 0.0164 Å), avec une résolution de Scherzer de l'ordre de 0,17 nm. Des sections transverses ont été réalisées.

2.2. Mesures de composition des films

2.2.1. Spectrométrie d'ion rétrodiffusés - RBS

Des analyses par spectrométrie d'ions rétrodiffusés (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*) ont été réalisées par Bernhard Holländer (centre de recherche de Jülich - Allemagne) sur un goniomètre munis de 5 axes [Hol00].

La technique RBS est une méthode d'analyse nucléaire non destructive. Le principe de l'analyse par rétrodiffusion élastique utilise le phénomène de collision élastique entre un faisceau de particules incident d'hélium et les noyaux des atomes d'un échantillon. Généralement, la cible est bombardée par un faisceau monochromatique de particules α (ions He^+), d'énergie comprise entre 1 et 5 MeV produit par un accélérateur de particules Van de Graaff. Quand un faisceau de particules chargées pénètre dans la matière, il perd son énergie graduellement avec la profondeur, jusqu'à éventuellement son arrêt complet. La perte d'énergie est principalement due aux interactions coulombiennes inélastiques avec les électrons liés. Cette perte dépend du numéro atomique, de la composition ainsi que de la profondeur d'interaction. L'analyse du faisceau rétrodiffusé peut ainsi donner des informations sur la nature et l'arrangement spatial des différents éléments présents dans le composé. Un détecteur permet de compter les ions en fonction de leur énergie. Le nombre d'ions est fonction de la concentration de l'élément analysé.

Par cette méthode, la composition du film peut être mesurée avec une précision de 5% (au mieux). Un profil de concentration peut aussi être déterminé par la mesure de la perte d'énergie des ions incidents en fonction de la profondeur analysée. La technique RBS est particulièrement adaptée à l'analyse de films minces de forte densité sur des substrats légers où le spectre RBS est de forte intensité, exempt de bruit de fond. Elle ne convient pas pour la détection des éléments légers (numéro atomique $Z < 5$). C'est pourquoi, les caractérisations RBS sont généralement couplées à des analyses NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) et ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*).

2.2.2. Microsonde de Castaing – Microanalyse X WDS [CMT]

Des mesures de composition des films par microsonde de Castaing (ou microanalyse X WDS, ou microsonde électronique) ont été effectuées au CMTC (ISTM/Grenoble INP) par Florence Robaut et Alexandre Crisci.

Une microsonde électronique est un microscope électronique à balayage équipé de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS - *Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy*) et muni d'une régulation de courant. C'est une technique non destructive qui permet de déterminer la concentration des éléments présents dans un volume de l'ordre du μm^3 . Elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X ainsi émis par l'échantillon. Pour une analyse quantitative des témoins sont utilisés.

La microsonde électronique utilisée est de type CAMECA SX50. Elle est équipée de quatre spectromètres WDS, avec lesquels les photons X sont séparés par diffraction sur un cristal, et d'un spectromètre à sélection d'énergie (EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*), où le détecteur produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon. Les mesures peuvent être effectuées avec une résolution de 17 eV et une limite de détection de l'ordre de 100 ppm pour les éléments non légers.

Les mesures ont été effectuées sous différentes tensions d'accélération : 12, 15, 20 et 25 kV. Des témoins de RPO_4 ont été utilisés pour l'analyse quantitative des éléments $\text{R} = \text{Ho}$, Er , Dy et Tb . Un substrat d'YSZ a été utilisé pour les éléments Y et Zr , et un témoin de MnTiO_3 a été utilisé pour quantifier les éléments Mn et O . J'ai ensuite analysé les données avec un programme de calcul spécifique à l'étude de couches minces nommé STRATAgem™.

2.3. Mesures magnétiques

2.3.1. Mesure de l'aimantation avec un magnétomètre à SQUID

J'ai effectué des mesures d'aimantation avec un magnétomètre à SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device* - détecteur supraconducteur à interférence quantique) à l'Institut Néel (Grenoble).

Le SQUID est constitué d'une bobine supraconductrice interrompue par deux jonctions Josephson, points où la supraconductivité est affaiblie. Le courant critique des jonctions est une fonction périodique du flux traversant la boucle. En pratique, la mesure de la variation de l'aimantation de l'échantillon se fait à flux constant à l'aide d'une bobine de contre-réaction qui compense la variation de flux de l'échantillon dans le SQUID. Lors de la mesure, l'échantillon est déplacé selon l'axe vertical, le long duquel sont situées deux spires à SQUID. La tension induite par la variation de flux magnétique provoquée par le déplacement de l'échantillon à l'intérieur des deux spires permet de remonter à la valeur de l'aimantation de l'échantillon avec une très grande précision, de l'ordre de 10^{-7} uem (unité électromagnétique).

Le magnétomètre utilisé est un SQUID commercial de Quantum Design, associé à un cryostat qui permet d'effectuer des mesures d'aimantation de 2 à 400 K, avec des champs magnétiques jusqu'à 5 T.

Pour les mesures d'aimantation les films étaient entourés de papier cellophane et placés dans une paille en plastique, parallèlement ($H \perp$ axe c) ou perpendiculairement ($H //$ axe c), pour mesurer l'aimantation dans le plan ou hors plan. Les mesures en fonction de la température ont été effectuées sous 0.2 ou 0.1 T (2000 ou 1000 Oe), de 4 à 200 ou 300 K, avec un pas de 0.6 K de 4 à 100 K, puis un pas de 3 K de 103 à 150 K et un pas de 9 K de 153 à 300 K, en refroidissement sous champ nul (ZFC – *Zero Field Cooled*). Les mesures en fonction du champ magnétique ont été effectuées de 0 à 5 T, puis de 5 à -5 T, et de -5 à 5 T, avec des pas de 20 Oe de 0 à 100 Oe, de 100 Oe de 100 à 1000 Oe, de 1 kOe de 1 à 10 kOe, et de 10 kOe de 10 à 50 kOe.

2.3.2. Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons a été réalisée au Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS – Saclay) sur le réacteur Orphée, en collaboration avec Stéphane Pailhès et Sylvain Petit. J'ai participé à deux campagnes de mesures, d'une semaine chacune, et exploité les résultats.

La diffraction des neutrons est très puissante pour déterminer la structure antiferromagnétique des composés, mais ne peut se faire en routine. Nous l'avons utilisée pour mettre en évidence les transitions antiferromagnétiques éventuelles dans des films de manganites hexagonaux.

Dans un matériau antiferromagnétique, à une température inférieure à la température de Néel T_N , une structure périodique d'ions magnétiques se forme. L'interaction entre les moments magnétiques des neutrons et la structure permet d'obtenir un signal de diffraction mesurable [Shu49]. La diffraction des neutrons est sensible à la structure cristalline et magnétique. Quand les moments s'ordonnent, de nouveaux pics peuvent apparaître, à des positions éventuellement interdites pour la structure cristalline. L'étude de ces pics permet d'observer les transitions magnétiques.

Le spectromètre trois axes 4F2 à neutrons froids a été utilisé, schématisé sur la **figure 2.9a**. Le faisceau, de vecteur d'onde incident $k_i = k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ ou $k_i = k_f = 2.57 \text{ \AA}^{-1}$ selon les mesures, a été filtré avec un filtre en graphite. Les échantillons de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ont été placés dans un displex permettant d'effectuer des mesures entre 11 et 300 K. Avec le dispositif expérimental, le plan de diffusion est défini par les directions $[1\bar{1}0]$ et $[111]$ du substrat YSZ, parallèles aux directions $[010]$ et $[001]$ du film respectivement. Le plan de diffusion est schématisé sur la **figure 2.9b**. Dans cette configuration, seules les raies du film de type $0k\ell$ ont pu être mesurées. La transition antiferromagnétique des manganites a été étudiée en mesurant les variations d'intensité des raies magnétiques 010 et 011 en fonction de la température. Le choix des raies mesurées pour les films d' YMnO_3 , HoMnO_3 et ErMnO_3 est expliqué plus en détails dans le chapitre 4.

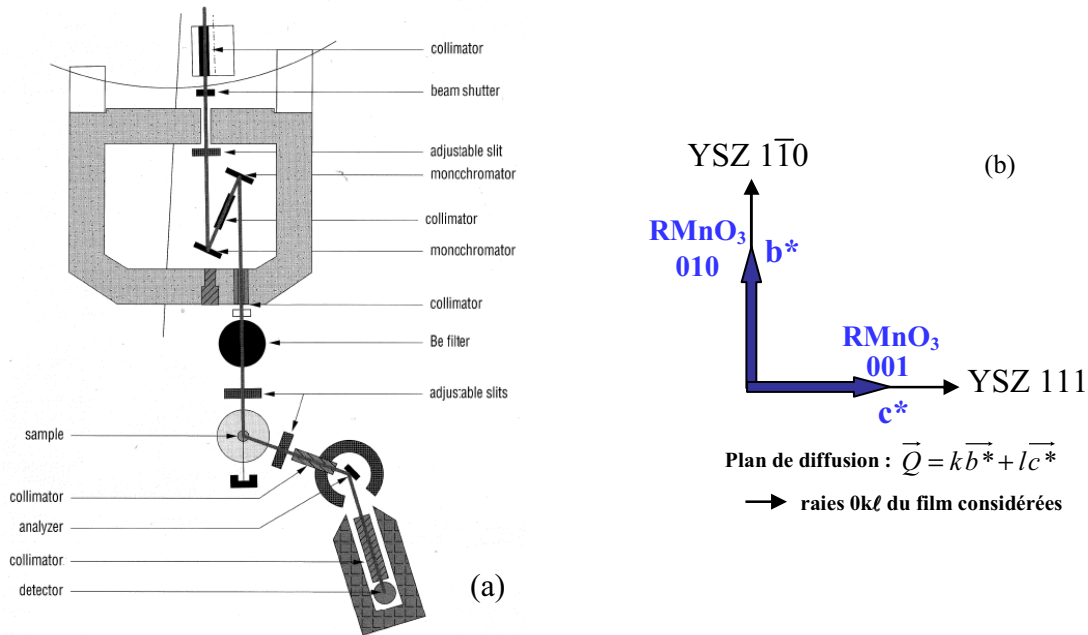


Figure 2.9 : (a) schéma du spectromètre trois axes à neutrons froids 4F2 [LLB] - (b) représentation du plan de diffusion utilisé, défini par les directions [1-10] et [111] du substrat YSZ (les axes ne sont pas à l'échelle). Dans cette configuration, seules les raies $0k\ell$ du film peuvent être mesurées.

2.4. Mesures électriques et magnétoélectriques

2.4.1. Mesures I(V) et C(V) sous pointes

Des mesures électriques ont été réalisées avec un banc de mesures sous pointes, à la température ambiante, par Frédérique Ducroquet à l'IMEP-LAHC (Grenoble). J'ai participé aux mesures et exploité les résultats.

Des caractérisations électriques I(V) et C(V) (courant-tension et capacité-tension) ont été effectuées sur les films de manganites élaborés sur les substrats de Pt/Si en utilisant des structures capacitives de type MIM (métal-isolant-métal), schématisées sur la **figure 2.10a**. La couche de platine est l'électrode métallique inférieure, le film est l'isolant et l'or est l'électrode métallique supérieure.

J'ai évaporé des électrodes d'or sur les films au LMGP. Les évaporations ont été effectuées sous une pression d'environ 8.10^{-7} bar (3.5 cm de fil d'or évaporé pendant 3 minutes à 4 A) à travers un masque de cuivre (grille de TEM) de type G2770C de la société Agar Scientific[®]. L'évaporateur utilisé est de type Edwards[®] Auto 306 équipé d'une nacelle en molybdène (C1) PK10. Le masque est composé d'une grille avec des cadrans carrés de quatre dimensions différentes : 50x50, 70x70, 110x110 et 150x150 μm^2 . Une image des électrodes déposées sur un film est présentée sur la **figure 2.10b**.

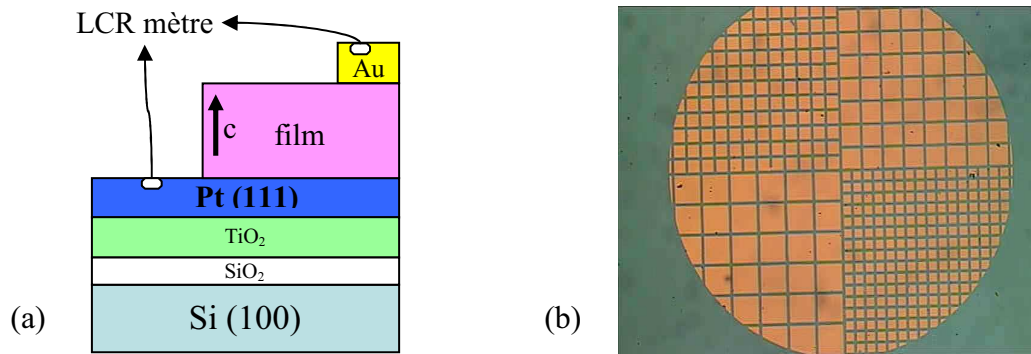


Figure 2.10 : (a) structure capacitive utilisée pour les mesures électriques $I(V)$, $C(V)$ et $C(T)$ - (b) image au microscope optique des électrodes d'or évaporées à travers un masque de carrés de 50×50 , 70×70 , 110×110 et $150 \times 150 \mu\text{m}^2$.

Les mesures $I(V)$ ont permis de mesurer les courants de fuite des films et de vérifier le comportement de la structure avant les mesures $C(V)$. Les mesures $C(V)$ ont été effectuées pour étudier l'évolution de la capacité en fonction de la tension appliquée et de la fréquence, et pour montrer le comportement ferroélectrique des films.

Les mesures $I(V)$ ont été effectuées avec un analyseur de type HP 4155A. Les conditions d'acquisition étaient typiquement de -10 à $+10$ V, avec un pas de 0.04 V.

Les mesures $C(V)$ ont été effectuées avec un LCR mètre de précision de type Agilent AG4284A. Les acquisitions ont typiquement été effectuées de -5 à $+5$ V, avec des pas de 0.1 V, un biais de 0 V et une tension ac de 40 mV. La fréquence a été variée de 100 Hz à 1 MHz et un modèle $CpRp$ a été utilisé (capacité et résistance en parallèle).

2.4.2. Mesure magnétocapacitive en température

J'ai mesuré la capacité des films en fonction de la température et de la fréquence, et sous différents champs magnétiques, dans deux laboratoires : au laboratoire CRISMAT (CNRS/EnsiCaen), en collaboration avec Bohdan Kundys et Charles Simon, ainsi qu'à l'Institut Néel (Grenoble), en collaboration avec Jacques Marcus et Bartosz Zawilski.

Les mesures ont été réalisées sur les films déposés sur les substrats de Pt/Si, avec la même structure capacitive que celle précédemment décrite pour les mesures $I(V)$ et $C(V)$. Par contre, la prise de contact sur les électrodes a été différente. Aucune pointe n'a été utilisée. Les contacts ont directement été réalisés sur les électrodes, soit manuellement, soit par *bondings* avec une microsouduse à ultrasons (avec Irène Pheng au CIME). A cause des forts courants de fuite des films, des petites surfaces d'électrode doivent être utilisées pour minimiser les probabilités de fuite (moins de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$). La technique manuelle (contact direct entre des fils de platine de $20 \mu\text{m}$ de diamètre et les électrodes, avec une solution visqueuse à base d'argent) n'est pas facile pour de si petites surfaces mais est préférée aux *bondings* : la microsouduse a tendance à décoller les électrodes et les contacts par microsoudure résistent moins bien aux variations de température.

L'impédance du système est mesurée en envoyant une tension alternative entre les deux électrodes, puis en mesurant le déphasage alors obtenu entre le courant et la tension. Une méthode deux fils a été utilisée.

Les mesures au CRISMAT ont été effectuées dans un PPMS (*Physical Properties Measurements System*) conçu pour effectuer tout type de mesures de transport. Un LCR mètre de précision de type Agilent AG4284A a été utilisé, dont l'impédance d'entrée est de 100 kHz. La capacité était typiquement mesurée de 9 à 300 K, avec des pas de 0.5 K, un bias de 0 V et une tension ac de 0.1 V. Les mesures ont été effectuées à des fréquences de 500 Hz à 1 MHz, sous des champs magnétiques de 0, 5 et 10 T, et en utilisant un modèle CpRp.

Les mesures à l'Institut Néel ont été effectuées dans un cryostat avec un LCR mètre de précision de type HP 4284A. La capacité était typiquement mesurée de 4 à 300 K, à une vitesse de 10 K/min et avec un point toutes les secondes, avec un bias de 0 V et une tension ac de 1 V. Les mesures ont été réalisées à des fréquences de 1 kHz à 1 MHz, sous des champs magnétiques de 0 et 4 ou 6 T, et en utilisant un modèle CpRp.

2.4.3. Mesure par génération de second harmonique – SHG [Fie-Vau]

Des mesures par génération de second harmonique (SHG - *Second Harmonic Generation*) ont été effectuées par l'équipe de Manfred Fiebig, comprenant Christian Wehrenfennig, Dennis Meier et Tobias Kordel, à l'HISKP (Université de Bonn - Allemagne).

Les mesures par SHG sont des mesures d'optique non-linéaire. Le signal SHG est déterminé par la symétrie et permet ainsi l'investigation de la structure magnétique, des propriétés électriques et des couplages magnétoélectriques. Les mesures par SHG permettent par exemple d'accéder aux paramètres d'ordres magnétique et électrique, et donc de séparer des formes coexistantes d'ordres ferroïques, ou encore de réaliser des images des domaines grâce à un degré de liberté spatial.

La lumière est une onde électromagnétique dont la composante électrique est à la base de la plupart des interactions avec la matière. Quand le champ électrique est faible, la polarisation \mathbf{P} est proportionnelle au champ électrique \mathbf{E} , selon l'équation 2.6.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \cdot \vec{E} \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{P} : \text{polarisation} \\ \epsilon_0 : \text{permittivité du vide} \\ \tilde{\chi} : \text{susceptibilité électrique} \\ \vec{E} : \text{champ électrique} \end{array} \right. \quad \text{Equation 2.6}$$

$\tilde{\chi}$ est un tenseur d'ordre 2 qui relie les trois composantes cartésiennes de la polarisation avec celles du champ électrique. Quand l'intensité lumineuse est très intense (cas des lasers), $\tilde{\chi}$ dépend du champ électrique. La réponse de la polarisation à un champ de lumière incident

peut alors s'écrire en une série de puissances du champ électrique, somme d'une polarisation linéaire et non-linéaire, selon l'**équation 2.7**, avec $\chi^{(1)}$ la susceptibilité optique linéaire à basse intensité (tenseur d'ordre 2, $|\chi^{(1)}| \sim 1$), $\chi^{(2)}$ la susceptibilité optique non-linéaire de deuxième ordre (tenseur d'ordre 3, $|\chi^{(2)}| \sim 10^{-12}$ m/V), $\chi^{(3)}$ la susceptibilité optique non-linéaire de troisième ordre (tenseur d'ordre 4, $|\chi^{(3)}| \sim 10^{-23}$ m²/V²).

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots] \quad \text{Equation 2.7}$$

Dans les processus optiques, de nouvelles fréquences peuvent être générées, selon le principe de génération de second harmonique schématisé sur la **figure 2.9a**. Le signal mesuré par SHG peut être simplifié au terme du second ordre, selon l'**équation 2.8**, avec \mathbf{E} le champ électrique de l'onde lumineuse incidente de fréquence ω et \mathbf{P} la polarisation d'une onde lumineuse de fréquence 2ω émise par l'échantillon.

$$P_i(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad \text{Equation 2.8}$$

χ_{ijk} est un tenseur dont les composantes sont induites par l'ordre cristallin ou magnétique, et sont ainsi définies uniquement par la symétrie. Elles peuvent être déterminées expérimentalement en mesurant l'intensité du signal SHG ($I(2\omega) \propto |P_i(2\omega)|^2$) pour différentes directions et polarisations de la lumière émise. Dans un composé de structure centrosymétrique $\chi_{ijk} = 0$, aucun signal SHG ne peut donc être mesuré. C'est le cas par exemple des manganites hexagonaux lorsqu'ils sont dans un état désordonné paraélectrique ou paramagnétique. Par contre, lors de la mise en ordre ferroélectrique ou antiferromagnétique, des composantes χ sont alors non nulles et permettent l'observation d'un signal SHG, différent selon la symétrie considérée.

La mise en ordre ferroélectrique des manganites hexagonaux se produit dans une symétrie de type 6mm, et les trois composantes du tenseur sont alors $\chi_{xxz} = \chi_{zxz} = \chi_{yyz} = \chi_{zyz}$, $\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$, χ_{zzz} , avec z parallèle à l'axe c (l'axe c étant perpendiculaire au substrat dans les films). Ainsi, l'ordre ferroélectrique peut être mesuré si E_z est différent de 0, soit si k (la direction de la lumière incidente) est non parallèle à z. Par contre, la mise en ordre magnétique se produit dans une symétrie de type 6mm, et les composantes du tenseur sont donc χ_{xxx} ou χ_{yyy} : l'ordre antiferromagnétique peut donc être mesuré si E_z est égal à 0, soit si k est parallèle à z. Ainsi, en modifiant l'angle entre k et l'axe z (l'échantillon pouvant tourner autour de l'axe x), il est possible de distinguer le signal qui provient de l'ordre électrique de celui qui provient de l'ordre magnétique. Les mesures de l'ordre ferroélectrique ont été réalisées selon la **figure 2.11b**, avec un angle de 45° avec l'axe z, alors que les mesures de l'ordre antiferromagnétique ont été réalisées selon la **figure 2.11c**, parallèlement à l'axe z.

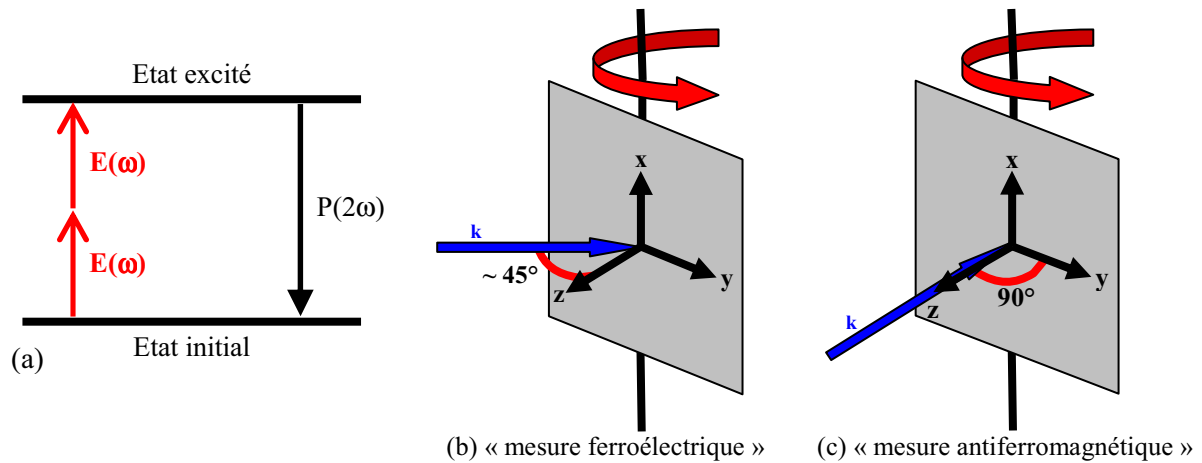


Figure 2.11 : (a) schéma du processus de conversion de fréquence par SHG - conditions expérimentales utilisées pour mesurer le signal SHG (b) ferroélectrique et (c) antiferromagnétique.

Le dispositif optique complet qui a été utilisé est schématisé sur la **figure 2.12**. Un laser Nd :YAG a été utilisé, émettant une lumière à 355 nm. Le faisceau passe ensuite dans un oscillateur paramétrique optique (OPO) puis est filtré. L'onde lumineuse avec un champ électrique de fréquence ω est ensuite polarisée avant d'être focalisée sur le film qui émet alors une onde lumineuse de fréquence 2ω générée en transmission à travers l'échantillon. Le signal SHG est isolé par filtration puis passe par un prisme pour une analyse de la polarisation avant d'être détecté par un capteur CCD. L'échantillon est placé dans un cryostat sous hélium qui permet des mesures entre 6 et 300 K.

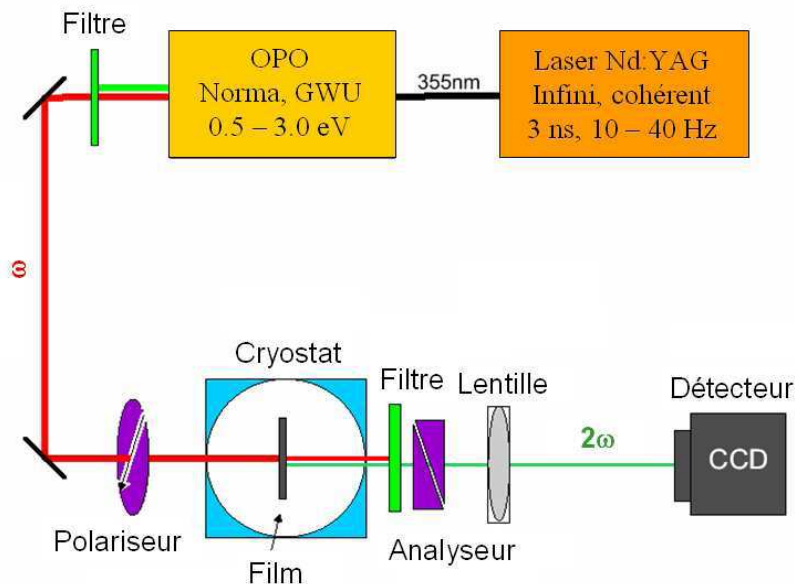


Figure 2.12 : schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures par SHG.

Les règles de sélection magnétique pour les manganites hexagonaux sont récapitulées dans le **tableau 2.2** en fonction de leur symétrie magnétique (différente selon l'angle φ de la **figure 1.19**). Les termes ijk sont les composantes non nulles du tenseur χ_{ijk} .

	Angle φ de la figure 1.19	Groupe d'espace	Règles de sélection pour le second harmonique magnétique
α_1	0°	$P\bar{6}_3cm$	$yxx = xyx = xxy = -yyy$
α_2	90°	$P\bar{6}_3cm$	$xyy = yxy = yyx = -xxx$
α_φ	$0-90^\circ$	$P\bar{6}_3$	$\alpha_1 \oplus \alpha_2$
β_1	0°	$P\bar{6}_3cm$	$xyz = xzy = -yxz = -yzx$
β_2	90°	$P\bar{6}_3cm$	$xxz = xzx = yyz = yzy, zzz,$
β_φ	$0-90^\circ$	$P\bar{6}_3$	$\beta_1 \oplus \beta_2 \quad \perp \quad zxx = zyy$

Angle φ de la fig. 1.19	χ_{xxx}	χ_{yyy}	Groupe d'espace
0°	0	$\neq 0$	$P\bar{6}_3cm$
90°	$\neq 0$	0	$P\bar{6}_3cm$
$0^\circ-90^\circ$	$\neq 0$	$\neq 0$	$P\bar{6}_3$

Tableau 2.2 : récapitulatif des règles de sélection magnétique des manganites hexagonaux en fonction de leur symétrie magnétique. Adapté d'après [Lot01-Fie00b].

Avec cette technique, nous avons étudié l'ordre antiferromagnétique et l'ordre ferroélectrique de films d' $YMnO_3$ et $HoMnO_3$, ainsi que de multicouches $(YMnO_3/HoMnO_3)_{15}$ et $(YMnO_3/ErMnO_3)_{15}$.

**Chapitre 3 : élaboration et
caractérisation structurale et
microstructurale de films de
manganites hexagonaux RMnO_3**

Chapitre 3 : élaboration et caractérisation structurale et microstructurale de films minces de manganites hexagonaux RMnO_3

Page :

Introduction	75
1. Description de la croissance et de la structure des films de manganites de terres rares hexagonaux.....	75
1.1. Paramètres de dépôt des films	75
1.2. Détermination de l'épaisseur des films	77
1.3. Choix des substrats et schéma d'épitaxie des films sur les substrats	78
1.4. Croissance des films de manganites hexagonaux sur des substrats d'YSZ	82
1.5. Croissance des films de manganites hexagonaux sur des substrats de Pt/Si.....	89
1.6. Effet de la température de dépôt sur la structure des films	93
2. Evolution de la structure et microstructure des films en fonction de leur épaisseur et de leur composition moyenne	97
2.1. Effet de l'épaisseur des films	97
2.1.1. Films élaborés sur YSZ	97
2.1.1.1. Evolution du paramètre de maille hors-plan c	97
2.1.1.2. Détermination des paramètres de maille dans le plan du substrat	104
2.1.1.3. Morphologie des films et qualité de l'épitaxie.....	106
2.1.2. Films élaborés sur Pt/Si.....	109
2.1.2.1. Evolution du paramètre de maille hors-plan c	109
2.1.2.2. Morphologie des films	110
2.2. Effet de la composition moyenne R/Mn des films.....	112
2.2.1. Mesure de la composition moyenne des films en fonction de la composition de la solution injectée	112
2.2.2. Influence de la composition sur la structure des films	114
Bilan sur la caractérisation structurale et microstructurale des films de manganites hexagonaux.....	117

Chapitre 3 : élaboration et caractérisation structurale et microstructurale de films de manganites hexagonaux RMnO_3

Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à la synthèse et à l'étude structurale de films de manganites de terres rares hexagonaux. Des manganites hexagonaux de cinq terres rares différentes ont été étudiés : YMnO_3 , HoMnO_3 et ErMnO_3 , qui sont stables dans une structure hexagonale dans leur état massif, et DyMnO_3 et TbMnO_3 , qui en massif cristallisent normalement dans une structure orthorhombique. Les films ont été élaborés simultanément sur deux substrats différents : $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (111) et Pt (111)/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) – notés par la suite respectivement **YSZ** et **Pt/Si**. Les conditions de synthèse des films sont tout d'abord rappelées, avant de présenter la croissance et la structure des films sur les deux substrats considérés. Nous avons alors étudié l'effet de la température de croissance afin d'optimiser la qualité cristalline des films. Nous avons ensuite étudié l'effet de l'épaisseur des films et de leur composition moyenne sur la structure, en particulier sur la relaxation des contraintes.

1. Description de la croissance et de la structure des films de manganites de terres rares hexagonaux

La structure et la microstructure des films ont été caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission (TEM) et microscopie à force atomique (AFM). Les images TEM ont été réalisées sur quelques échantillons sélectionnés dans le groupe de Gustaaf Van Tendeloo par Oleg I. Lebedev à l'EMAT (Université d'Anvers - Belgique).

1.1. Paramètres de dépôt des films

Les films de manganites de terres rares ont été synthétisés par MOCVD à injection. Une première partie du travail a été d'optimiser les conditions expérimentales pour faire croître la phase hexagonale sur des substrats d'YSZ et de Pt/Si.

Une précédente thèse a été réalisée au laboratoire par Alexei Bossak [Bos03] dont une partie comprenait la synthèse de manganites de terres rares hexagonaux. Certains paramètres avaient donc déjà été optimisés. La majeure partie de ces paramètres a été conservée, comme le débit des gaz et leur pression partielle, la pression totale dans le réacteur, la fréquence d'injection et le temps d'ouverture de l'injecteur, ou encore la concentration de la solution de précurseurs et la température de la chambre d'évaporation. Les deux principaux paramètres qui ont été optimisés sont **la stœchiométrie R/Mn** de la solution de précurseurs à injecter et **la température de dépôt**.

L'une des difficultés de la croissance d'oxydes complexes par MOCVD est le contrôle de la composition des films. La composition des films est déterminée, en partie, par la composition de la solution de précurseurs. Une solution unique d'un mélange des différents précurseurs est utilisée. Comme les précurseurs n'ont pas les mêmes rendements de décomposition et que, par ailleurs, les différents éléments n'ont pas les mêmes rendements d'incorporation dans le réseau cristallin, il faut rechercher, pour chaque composé, la composition adéquate de la solution liquide. Différentes synthèses ont ainsi été effectuées en faisant varier la stœchiométrie en précurseurs dans la solution. Des analyses structurales ont ensuite été entreprises pour étudier l'effet de la stœchiométrie sur les phases présentes et sur la qualité cristalline des films.

La température de dépôt joue aussi un rôle prépondérant dans la synthèse des oxydes et particulièrement pour la stabilisation épitaxiale des films de DyMnO_3 et TbMnO_3 dans une structure hexagonale. Nous avons donc cherché à optimiser ce paramètre.

Les conditions d'élaboration retenues pour la synthèse des films sont récapitulées dans le **tableau 3.1** ci-dessous :

Solution	Précurseurs	$\text{Mn}(\text{tmhd})_3$ $\text{R}(\text{tmhd})_3$
	Composition	R/Mn = 0.8 à 1.4
	Solvant	Monoglyme
	Concentration totale	0,02 mol/l
Température	Zone d'injection et d'évaporation	250°C
	Zone de dépôt	700 à 925°C
Flux et pression	Débit Ar	300 cm ³ /mn
	Débit O ₂	300 cm ³ /mn
	Pression totale	0,67 kPa (5 Torr)
Recuit	O ₂ , 15 min, 800 à 925°C, 1 bar	
Paramètres typiques d'injection	Temps d'ouverture	2 ms
	Fréquence d'injection	1 Hz
	Masse de la goutte injectée	~ 3 mg

Tableau 3.1 : Conditions d'élaboration des films de RMnO_3 par MOCVD à injection pulsée, avec R = Y, Ho, Er, Dy ou Tb.

1.2. Détermination de l'épaisseur des films

Dans toute la suite, les épaisseurs indiquées pour les films ont été déterminées d'après plusieurs techniques. L'épaisseur de certains films a été déterminée par réflectométrie des rayons X, d'après la position des oscillations obtenues. L'épaisseur peut être calculée comme étant la pente de la droite représentant l'ordre des minima des oscillations en fonction de $p = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_i}$ [Ble04], avec λ la longueur d'onde utilisée, θ_c l'angle critique et θ_i l'angle correspondant au minimum de la $i^{\text{ème}}$ oscillation.

Deux exemples de diagrammes de réflectométrie X obtenus pour des films de DyMnO₃ élaborés sur YSZ par injection de 500 et 1000 gouttes sont présentés sur la **figure 3.1**. Pour un angle supérieur à un angle critique, l'intensité présente des oscillations. La valeur de p a été calculée pour chaque minimum sur la **figure 3.2**. Des épaisseurs de 24.0 et 45.6 nm ont été déduites de ces courbes pour respectivement des films élaborés par injection de 500 et 1000 gouttes, ce qui correspond ainsi à des taux de croissance de 0.048 et 0.046 nm par injection respectivement. Aux incertitudes près, ces deux mesures donnent des taux de croissance similaires pour les deux films.

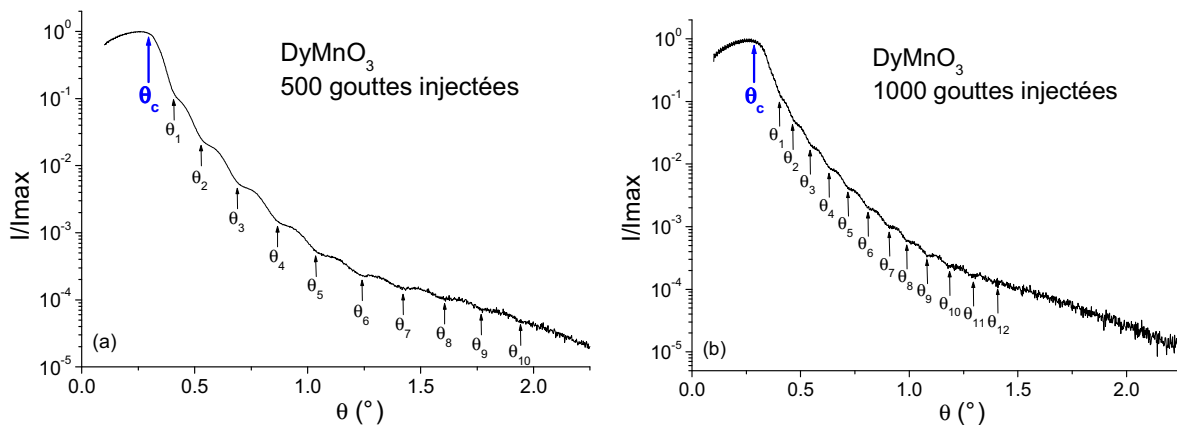


Figure 3.1 : diagrammes de réflectométrie X de films de DyMnO₃ de (a) 500 et (b) 1000 gouttes injectées, élaborés à 900°C sur YSZ, avec Dy/Mn en solution = 1.2.

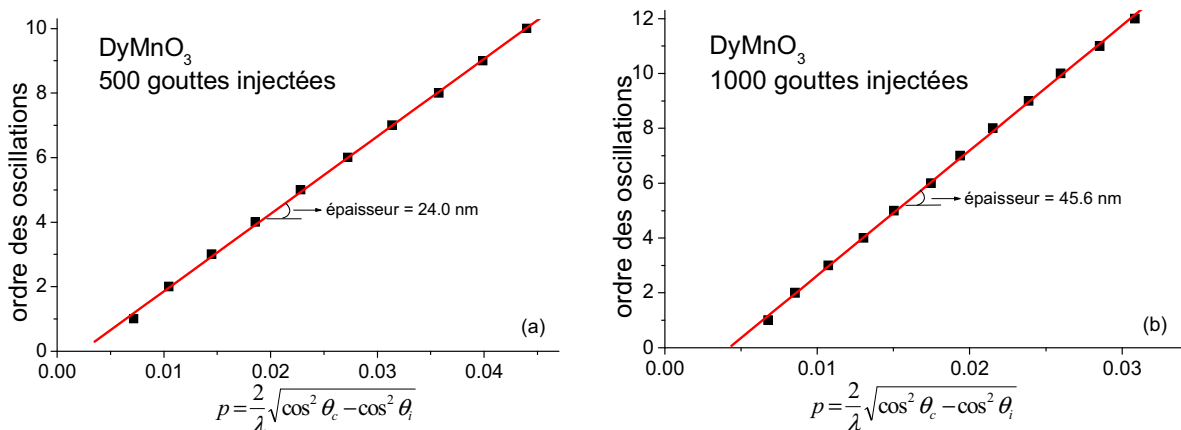


Figure 3.2 : courbes pour déterminer l'épaisseur des films (pente de la droite) d'après les diagrammes de réflectométrie X de la figure précédente.

Cependant, la réflectométrie X ne peut pas être utilisée pour tous les films. L'intensité dépend en particulier de la densité (valeur de θ_c), de l'épaisseur (distance entre les extrema) et de la rugosité (amortissement des oscillations) du film. Quand l'épaisseur du film augmente, les oscillations sont de plus en plus rapprochées. Et lorsque la rugosité augmente, les oscillations deviennent trop amorties pour être bien observables. Dans notre cas, les mesures n'ont été possibles que pour les films élaborés sur les substrats d'YSZ et pour des épaisseurs maximales d'environ 50 nm. Les films déposés sur Pt/Si étaient trop rugueux pour que la mesure de réflectométrie soit exploitable.

L'épaisseur des films a également été confirmée d'après des observations en coupe transversale des films au microscope électronique à balayage et au microscope électronique en transmission. Comme nous le verrons dans le chapitre 5, le taux de croissance a aussi été estimé en étudiant la position des pics satellites obtenus par diffraction des rayons X sur des superréseaux alternant des bicouches de différents manganites de terres rares.

D'après l'ensemble de ces méthodes, l'incertitude sur le taux de croissance a été évaluée au centième de nm par injection. Un taux de croissance moyen de **0.05 à 0.07 nm par injection** a été déduit pour chacun des manganites, en fonction de la terre rare considérée. Ainsi, un bon contrôle de l'épaisseur des films est possible. Environ 20 injections sont nécessaires pour faire croître une maille de manganite ($c \sim 1.14$ nm).

1.3. Choix des substrats et schéma d'épitaxie des films sur les substrats

Pour la synthèse des films de manganites de terres rares hexagonaux, deux types de substrat ont été choisis : YSZ et Pt/Si. Comme détaillé dans le chapitre 2, le choix d'un substrat adapté est essentiel pour la synthèse de films épitaxiés de bonne qualité. Le principal critère pris en compte a été celui d'un bon accord structural entre le manganite hexagonal et le substrat. Un des objectifs de ce travail est d'étudier les propriétés électriques et magnétoélectriques des films, en utilisant une structure capacitive. Il faut ainsi trouver un substrat conducteur qui servira d'électrode inférieure. Or, il existe peu de substrats à la fois conducteurs et qui cristallisent dans une structure hexagonale. Notre choix s'est donc plutôt orienté vers des substrats de structure cubique, mais avec la surface orientée dans le plan (111). Cette configuration permet d'avoir un réseau triangulaire hexagonal en surface du substrat, sur lequel peut venir s'hétéroépitaxier un autre réseau hexagonal, plus ou moins bien selon les paramètres de mailles et la concordance des plans cristallins à l'interface.

Substrat d'YSZ

Nous avons tout d'abord opté pour l'utilisation de substrats d'oxyde de zirconium, stabilisé à l'yttria (15% molaire) : $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, notés **YSZ**. Ces substrats ne sont pas conducteurs. Ils ont un très bon accord structural avec les manganites de terres rares hexagonaux et permettent ainsi une bonne qualité d'épitaxie. La **figure 3.3** présente le réseau triangulaire en surface du substrat, avec la position des atomes d'oxygène (ronds rouges), ainsi que l'arrangement d'un manganite hexagonal sur ce réseau. Trois arrangements équivalents sont possibles, représentés par trois couleurs différentes. Dans cette configuration, les structures cristallines s'accordent bien et il y a une bonne coïncidence des réseaux des atomes d'oxygène dans le plan (a, b). Les relations épitaxiales entre le film de manganite et le substrat YSZ sont alors :

$$\begin{aligned} & \text{RMnO}_3 (001)_{\text{hex.}} // \text{YSZ} (111) \\ & \text{et } \text{RMnO}_3 \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{hex.}} // \text{YSZ} \langle 1\bar{1}0 \rangle. \end{aligned}$$

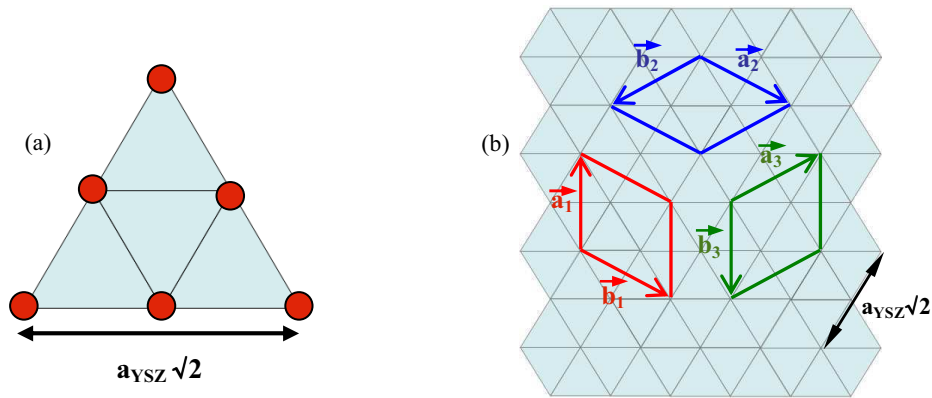


Figure 3.3 : (a) schéma de la surface du plan (111) d'un substrat d'YSZ, avec la position des atomes d'oxygène (ronds rouges). (b) Schéma des trois arrangements équivalents (bleu, rouge et vert) des manganites hexagonaux sur cette surface. Dans cette configuration, les relations épitaxiales entre le film et le substrat sont : $\text{RMnO}_3 (001)_{\text{hex.}} // \text{YSZ} (111)$ et $\text{RMnO}_3 \langle 1-10 \rangle_{\text{hex.}} // \text{YSZ} \langle 1-10 \rangle$.

Dans cette configuration d'épitaxie, le désaccord cristallographique Δa entre YSZ et un manganite RMnO_3 est égal à :

$$\Delta a = 1 - \frac{a_{\text{RMnO}_3} \sqrt{2}}{a_{\text{YSZ}} \sqrt{3}} \quad \begin{cases} a_{\text{RMnO}_3} \sim 6.14 \text{ \AA} \text{ selon R} \\ a_{\text{YSZ}} = 5.14 \text{ \AA} \end{cases} \quad \text{Equation 3.1}$$

Les désaccords sont compris entre -4% et +4% selon la terre rare, du lanthane au lutécium. A la température ambiante, le plus petit désaccord cristallographique est pour le manganite de Sm et ensuite augmente pour celui de Tb (+1.7%), Dy (+1.9%), Ho (+2.6%), Y (+2.7%) et Er (+2.9%) (**figure 3.4**). Notons qu'il n'existe pas de données sur les paramètres de maille pour les phases stabilisées (sauf DyMnO_3) ; celles-ci ont donc été extrapolées.

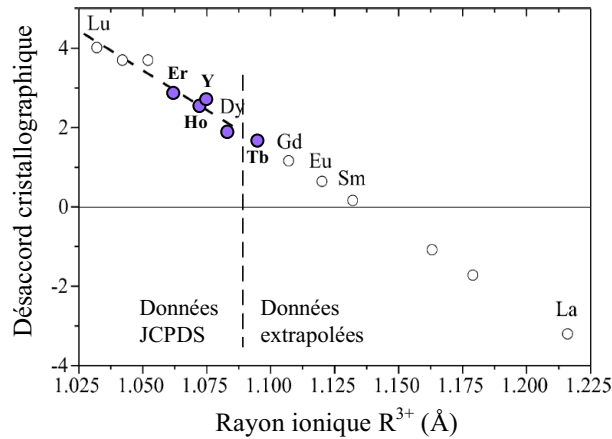
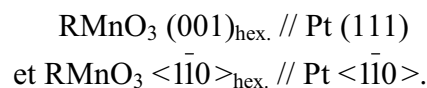


Figure 3.4 : désaccords cristallographiques calculés entre le substrat YSZ (111) et les manganites hexagonaux RMnO_3 , en fonction du rayon ionique de la terre rare R. Adaptée d'après [Bos02].

Les films élaborés sur YSZ seront particulièrement utiles à l'analyse structurale des films et aux études magnétiques. Les substrats nous ont été fournis par la société allemande CrysTec [Cry]. Ceux-ci présentent en moyenne une rugosité rms de l'ordre de 0.1 à 0.2 nm, la résolution verticale de l'AFM avec la pointe utilisée étant d'environ 0.05 nm. Les *rocking curves* effectuées sur la raie 111 présentent des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de 0.06 - 0.08°, la résolution instrumentale ayant été estimée à 0.05° en effectuant la mesure dans les mêmes conditions sur un substrat de silicium. Cette valeur de 0.08° est relativement importante pour un monocristal. De plus, des orientations secondaires hh0 ont été observées par diffraction des rayons X sur certains lots de substrats, ce qui a alors conduit à la croissance d'orientations secondaires hh0 dans les films de manganite. Les substrats d'YSZ sont parmi les substrats d'oxydes qui présentent le plus petit désaccord cristallographique avec les manganites hexagonaux, facteur essentiel pour une stabilisation épitaxiale, mais ne sont pas d'une parfaite qualité cristalline.

Substrat de Pt/Si

Le second substrat choisi est un substrat de platine qui est conducteur et permettra d'effectuer des mesures électriques. Tout comme le substrat d'YSZ, le platine a été utilisé clivé dans le plan (111), pour présenter une structure hexagonale en surface, composée de réseaux triangulaires. La **figure 3.5** est un schéma représentant le réseau triangulaire en surface du substrat, avec la position des atomes de platine (ronds bleus), et l'arrangement de la structure hexagonale des manganites sur ce réseau, avec la position des atomes de terre rare (ronds verts). Dans cette configuration, les structures concordent quand 5 atomes de platine sont en relation avec 4 atomes de terre rare. Il peut donc aussi exister des relations épitaxiales entre le film de manganite et le substrat de platine, suivant :



Le paramètre de maille du platine étant de 3.923 Å (soit 2.77 Å dans le plan (111)), les désaccords cristallographiques entre le platine et les manganites hexagonaux étudiés sont d'environ +1.6% (TbMnO_3), +1.7% (DyMnO_3), +2.0% (HoMnO_3), +2.1% (YMnO_3) et +2.2% (ErMnO_3), soit comparables à ceux sur YSZ. Ces valeurs sont calculées à la température ambiante.

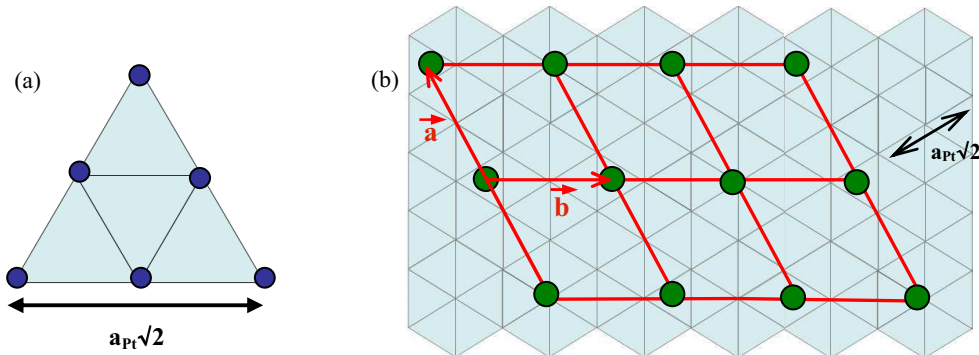


Figure 3.5 : (a) schéma de la surface du plan (111) d'un substrat de Pt, avec la position des atomes de platine (ronds bleus). (b) Schéma de l'arrangement des manganites hexagonaux sur cette surface. Dans cette configuration, les structures concordent quand 5 atomes de platine sont en relation avec 4 atomes de terre rare (ronds verts). Les relations épitaxiales entre le film et le substrat sont : $\text{RMnO}_3 (001)_{\text{hex.}} // \text{Pt} (111)$ et $\text{RMnO}_3 \langle -1-10 \rangle_{\text{hex.}} // \text{Pt} \langle -1-10 \rangle$.

Les substrats de platine ont été achetés à la société coréenne Inostek [Ino]. Les substrats utilisés sont des empilements de Pt (150 nm)/ TiO_2 (20 nm)/ SiO_2 (300nm)/Si type p (001). Le platine n'est pas épitaxié sur TiO_2 mais est polycristallin. Ces empilements ont été préférés à d'autres du type Pt/ Al_2O_3 (001), Pt/MgO (111) ou Pt/ SrTiO_3 (111), dans lesquels le platine est épitaxié sur un substrat d'oxyde, en pensant à une éventuelle intégration des dispositifs sur silicium.

Les substrats utilisés ont en moyenne une rugosité rms de l'ordre de 1 à 2 nm et les *rocking curves* effectuées sur la raie 111 du platine présentent des largeurs à mi-hauteur entre 2 et 5° selon les substrats. Les substrats de platine ont donc une qualité cristalline beaucoup plus faible que ceux d'YSZ.

Des substrats de Pt/Ti/ SiO_2 /Si de meilleure qualité cristalline ont aussi été testés (Ti au lieu de TiO_2). Cependant, la température élevée (850°C), dans une atmosphère riche en oxygène, conduit à l'oxydation du Ti en TiO_x . Ceci provoque la délamination du film, comme le montrent les photos de la **figure 3.6**. Une couche de TiO_2 est plus stable qu'une couche de Ti à haute température.

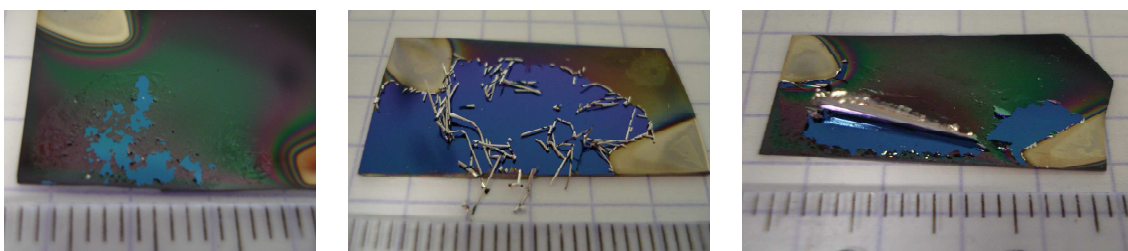


Figure 3.6 : photos de films de manganite déposés sur des substrats de Pt/Ti/ SiO_2 /Si à 850°C. La couche de titane n'adhère plus.

1.4. Croissance des films de manganites hexagonaux sur des substrats d'YSZ

Etude structurale par diffraction des rayons X

Un diagramme de diffraction représentatif de chacun des manganites déposés sur YSZ est présenté sur la **figure 3.7**, pour des films entre 25 et 100 nm d'épaisseur, élaborés à 850°C ($R = \text{Y}, \text{Er}$ et Ho) ou 900°C ($R = \text{Dy}$ et Tb). Tous les pics des films sont indexés dans une structure hexagonale. Les films sont orientés avec l'axe c perpendiculaire au substrat. Notons que cet axe est la direction de la polarisation ferroélectrique. Pour la plupart des films, seuls les pics 00ℓ de la phase hexagonale apparaissent (002, 004, 006 et 008). Dans quelques cas, la présence de l'orientation secondaire 110 (comme ici pour le film d' ErMnO_3) est également observée et est liée à la présence des raies $hh0$ (110 et 220) du substrat. Nous observons que les pics 00ℓ des manganites sont asymétriques. Nous discuterons ce point dans la partie suivante, lorsque nous analyserons les valeurs du paramètre de maille hors-plan.

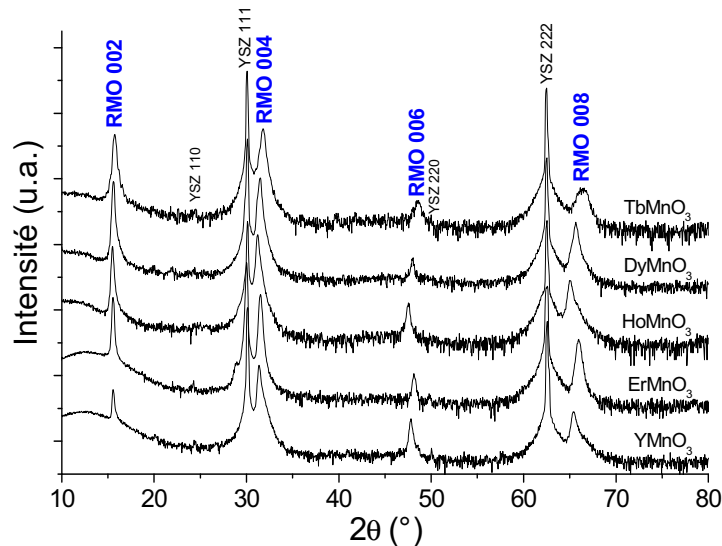


Figure 3.7 : diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ représentatifs des différents films de manganites RMnO_3 élaborés sur YSZ. Les intensités sont en échelle logarithmique.

Les manganites DyMnO_3 et TbMnO_3 ont pu être stabilisés dans une structure hexagonale, alors qu'ils cristallisent normalement dans une structure orthorhombique, par **stabilisation épitaxiale**, phénomène présenté dans le chapitre 1. Cette stabilisation a été possible par le choix du substrat, qui, comme nous venons de le voir, présente une bonne concordance avec la structure cristalline de RMnO_3 , ce qui permet la formation d'une interface cohérente. L'énergie d'une telle surface est considérablement plus faible que pour une interface non cohérente. Ainsi, la phase épitaxiée hexagonale est favorisée par rapport à la phase orthorhombique polycristalline. Ce phénomène est appelé stabilisation épitaxiale quand le film formé et le composé massif ont des structures cristallographiques ou des compositions différentes. La stabilisation épitaxiale est d'autant plus facile que la différence d'énergie libre

entre la phase stable et la phase métastable en massif est faible (voir les valeurs des énergies sur la **figure 1.32**). Le bon accord de paramètres de mailles avec le substrat YSZ a permis cette stabilisation (+1.7% avec TbMnO_3 et +1.9% avec DyMnO_3). Les mêmes dépôts réalisés simultanément sur des substrats de SrTiO_3 (001) ou LaAlO_3 (001) conduisent à une cristallisation des films dans une structure orthorhombique. La **figure 3.8** montre par exemple les diagrammes de diffraction obtenus pour des films de DyMnO_3 de 100 nm d'épaisseur, déposés simultanément sur un substrat d'YSZ (111) et sur un substrat de LaAlO_3 (001) à 900°C. Le film élaboré sur YSZ a cristallisé dans une structure hexagonale, orientée 00 ℓ , alors que le film déposé sur LaAlO_3 a cristallisé dans une structure orthorhombique, orientée hh0. Le substrat joue donc un rôle essentiel dans la stabilisation épitaxiale.

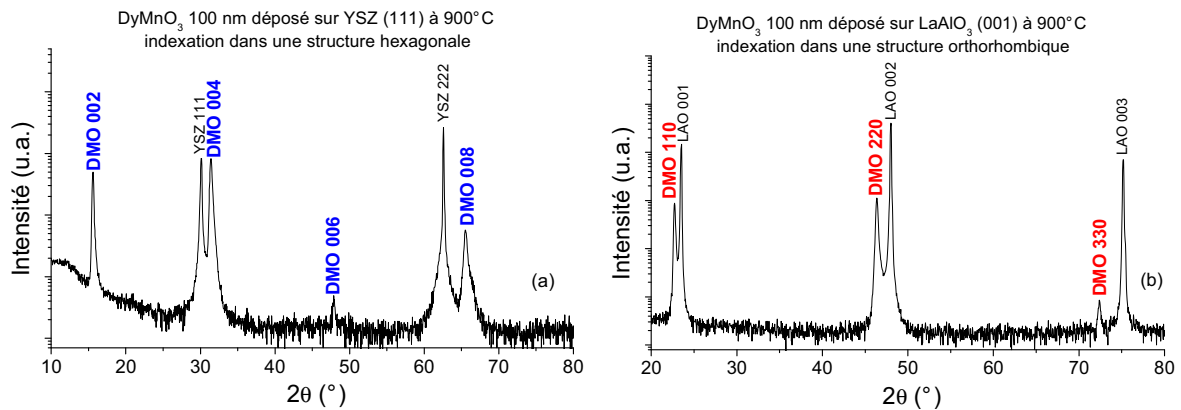


Figure 3.8 : diagrammes de diffraction de films de DyMnO_3 de 100 nm d'épaisseur, élaborés simultanément à 900°C sur un substrat (a) d'YSZ (111) et (b) de LaAlO_3 (001). Le film déposé sur YSZ est cristallisé dans une structure hexagonale alors que le film déposé sur LaAlO_3 est cristallisé dans une structure orthorhombique. Ces dépôts montrent le rôle primordial du substrat pour la stabilisation épitaxiale. Les intensités sont en échelle logarithmique.

Des mesures de diffraction en φ scans ont été réalisées. Quatre exemples sont présentés sur la **figure 3.9** pour un film d' ErMnO_3 et un film d' HoMnO_3 de respectivement 100 et 50 nm, et sur la **figure 3.10** pour des films stabilisés de DyMnO_3 et TbMnO_3 de 50 nm. Sur chaque figure, un balayage a été réalisé sur la réflexion 112 du manganite et un autre sur la réflexion 200 du substrat. Les φ scans effectués sur le manganite révèlent la symétrie d'ordre 6 de la structure hexagonale : il y a présence de six pics, espacés chacun de 60°. La raie 200 du substrat est de symétrie d'ordre 3, avec trois pics espacés de 120° qui coïncident parfaitement avec un pic sur deux des manganites. Cette coïncidence des pics montre que les films sont épitaxiés et confirme les relations épitaxiales : RMnO_3 (001)_{hex.} // YSZ (111) et RMnO_3 $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{hex.}}$ // YSZ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

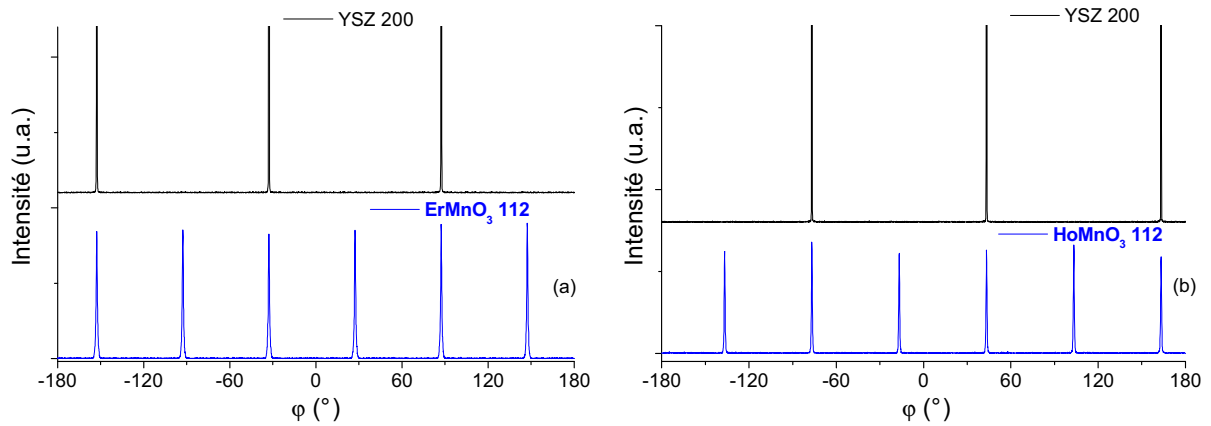


Figure 3.9 : ϕ scans de la raie 112 (a) d'un film d'ErMnO₃ de 100 nm d'épaisseur et (b) d'un film d'HoMnO₃ de 50 nm, élaborés à 850°C, ainsi qu'à chaque fois de la raie 200 du substrat YSZ.

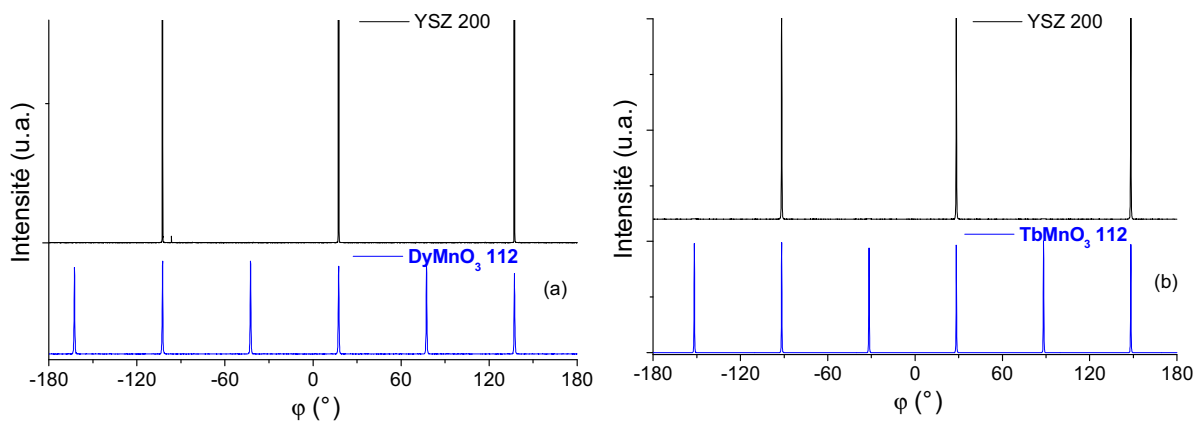


Figure 3.10 : ϕ scans de la raie 112 (a) d'un film de DyMnO₃ et (b) d'un film de TbMnO₃, de 50 nm d'épaisseur, élaborés à 850°C, ainsi qu'à chaque fois de la raie 200 du substrat YSZ.

Etude microstructurale par TEM

La microstructure de certains films a été étudiée par TEM, à faible grossissement et en haute résolution. La **figure 3.11a** est l'image d'un film d'HoMnO₃ d'environ 10 nm, élaboré à 850°C. La surface ondulée est due à l'amincissement. Son cliché de diffraction électronique, pris à l'interface entre le substrat et le manganite, est présenté sur la **figure 3.11b** et confirme la croissance épitaxiale du film : des taches de diffraction sont obtenues et non pas des anneaux. Ces taches peuvent être indexées par l'addition de la contribution d'une structure cubique (taches brillantes correspondant aux raies du substrat) et d'une structure hexagonale de groupe d'espace P6₃cm (taches moins intenses correspondant au film), avec l'axe c perpendiculaire au substrat. L'interface entre le film et le substrat n'est pas parfaitement lisse mais aurait pu être améliorée avec un traitement de surface avant dépôt. Une autre image haute résolution est présentée sur la **figure 3.12** pour un film de 200 nm d'épaisseur. L'image attendue est simulée en encart et correspond bien à l'image obtenue, avec une alternance de

plans d'atomes de manganèse et de plans d'atomes de terre rare. Localement, l'interface entre le substrat et le manganite est lisse et très bien définie.

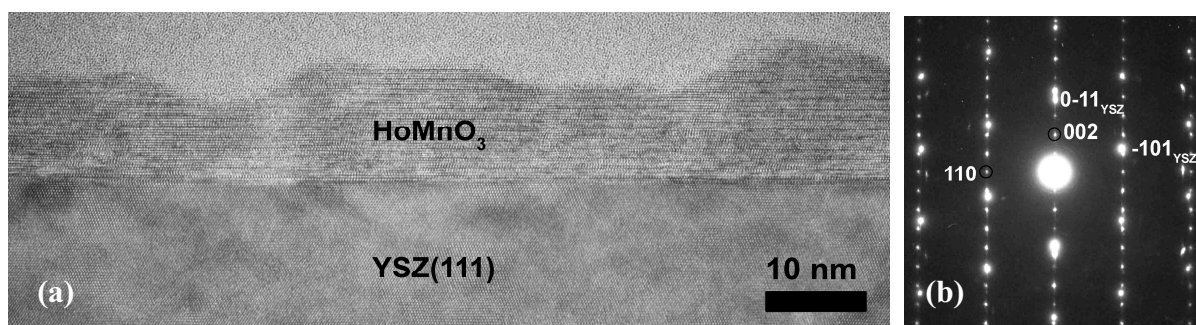


Figure 3.11 : (a) image TEM de la cross-section d'un film d' HoMnO_3 d'environ 10 nm d'épaisseur déposé sur YSZ à 850°C. (b) Cliché de diffraction électronique mesuré à l'interface entre le manganite et le substrat.

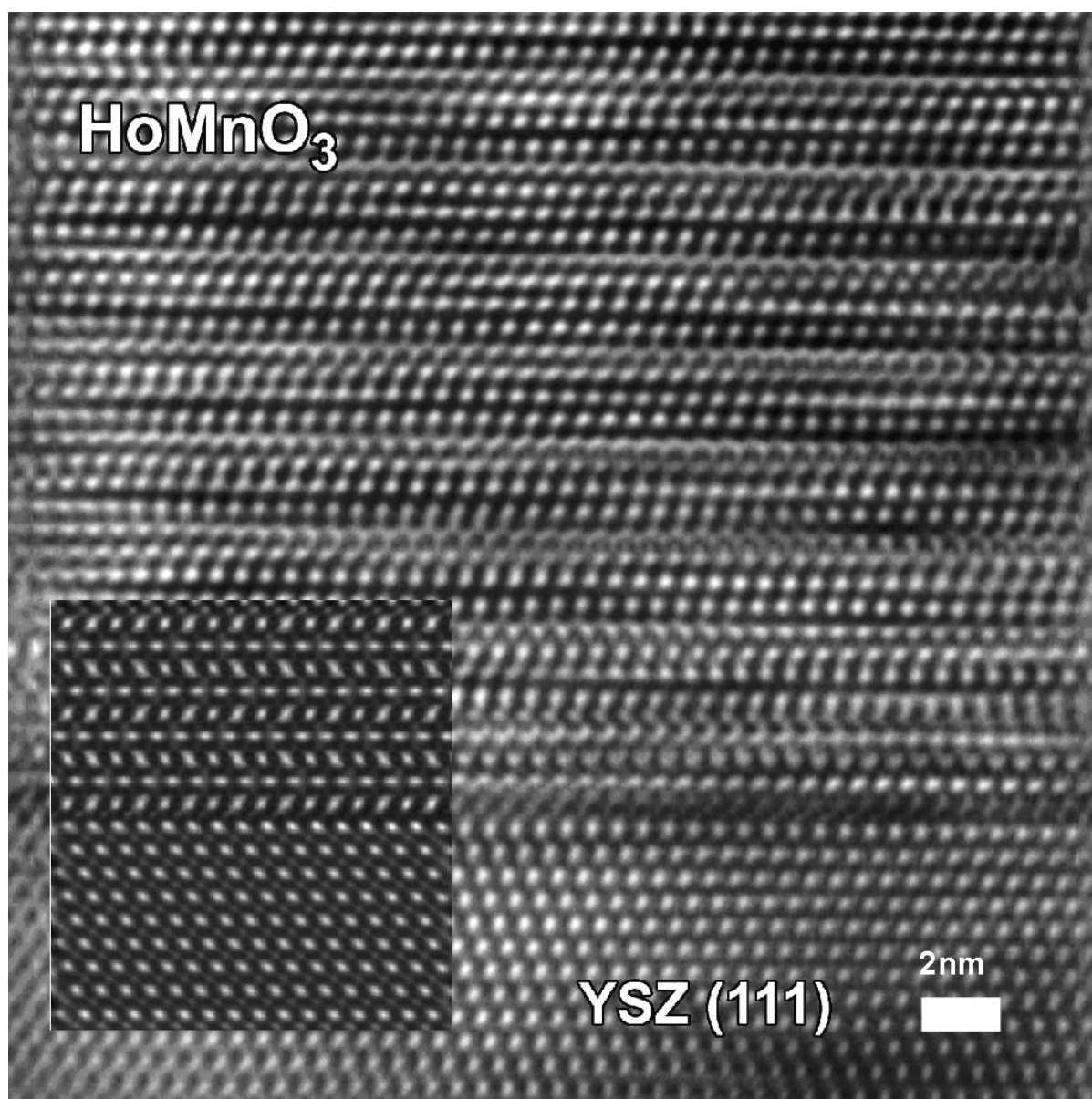


Figure 3.12 : image HRTEM de la cross-section d'un film d' HoMnO_3 de 200 nm d'épaisseur déposé sur YSZ à 850°C, avec, en encart, la simulation attendue.

La **figure 3.13a** est l'image TEM d'un film d' YMnO_3 , d'environ 100 nm, élaboré à 800°C sur YSZ. La croissance du film est colonnaire. Son cliché de diffraction électronique est présenté sur la **figure 3.13b**. Les taches intenses peuvent être indexées par le substrat et les taches moins lumineuses par le film d' YMnO_3 avec une structure hexagonale. Par contre, des taches supplémentaires apparaissent par rapport au cliché de diffraction du film d' HoMnO_3 , qui indiquent la présence d'orientations secondaires 111 et 110 dans le film d' YMnO_3 . Les **figures 3.14 et 3.15** sont des images haute résolution de ce film. La première image indique que l'axe c est bien perpendiculaire au substrat, mais la deuxième image confirme la présence d'orientations secondaires dans les films. Ces autres orientations peuvent apparaître dès les premières mailles, sous formes d'inclusions nucléant sur le substrat et créant différents domaines. Les inclusions sont monocristallines et en cohérence avec la matrice. La relation de cohérence entre les inclusions correspondant à la **figure 3.15** et la matrice du film est :

$$\begin{aligned} & \text{inclusions } \text{RMnO}_3 (111)_{\text{hex.}} // \text{matrice } \text{RMnO}_3 (001)_{\text{hex.}} (// \text{YSZ } (111)) \\ & \text{et inclusions } \text{RMnO}_3 \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{hex.}} // \text{matrice } \text{RMnO}_3 \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{hex.}} (// \text{YSZ } \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle). \end{aligned}$$

De telles orientations secondaires ont été observées dans le cadre de la thèse d'Alexei Bossak sur des films de DyMnO_3 élaborés sur YSZ [Gra03]. Elles ne peuvent pas être détectées par diffraction des rayons X car la raie 111 de RMnO_3 est alors confondue avec la raie 111 très intense du substrat. Nous verrons au chapitre 4 que ces inclusions jouent un rôle important dans la réponse optique (SHG) des films.

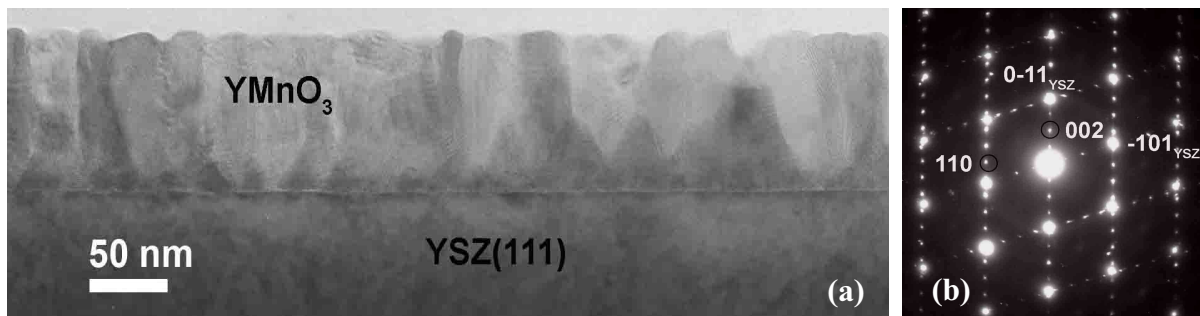


Figure 3.13: (a) image TEM de la cross-section d'un film d' YMnO_3 d'environ 100 nm élaboré sur YSZ à 800°C. (b) Cliché de diffraction électronique mesuré à l'interface entre le manganite et le substrat.

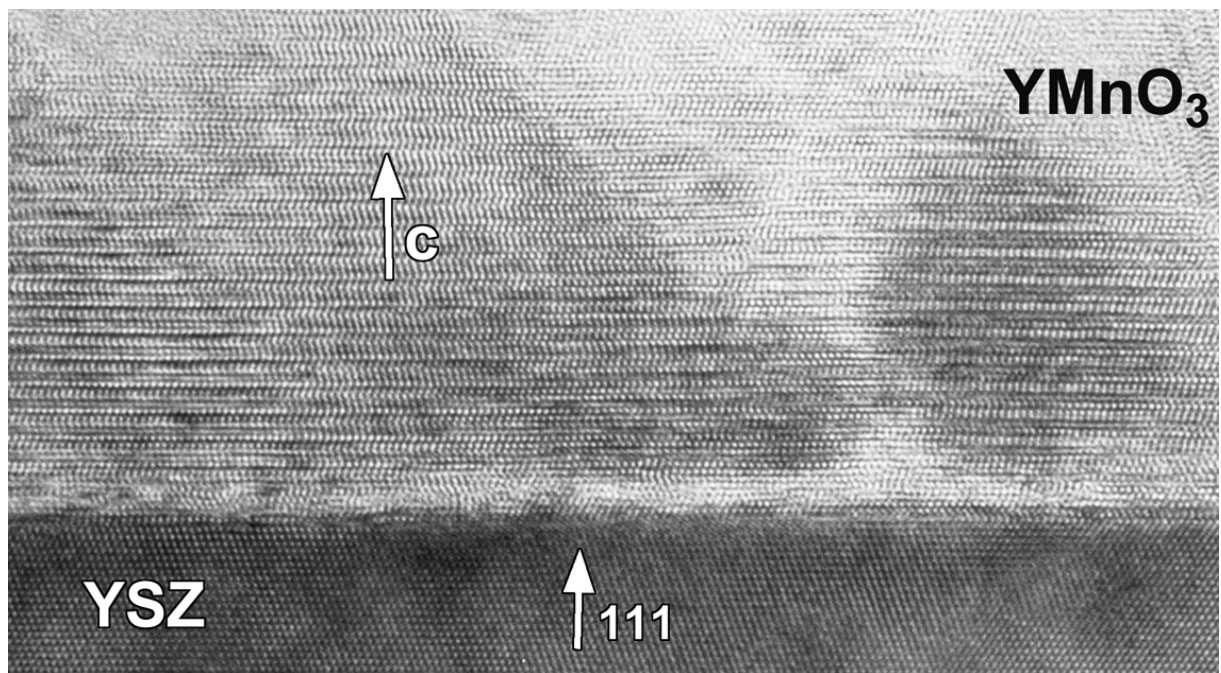


Figure 3.14 : image HRTEM de la cross-section d'un film d' YMnO_3 de 100 nm déposé sur YSZ à 800°C.

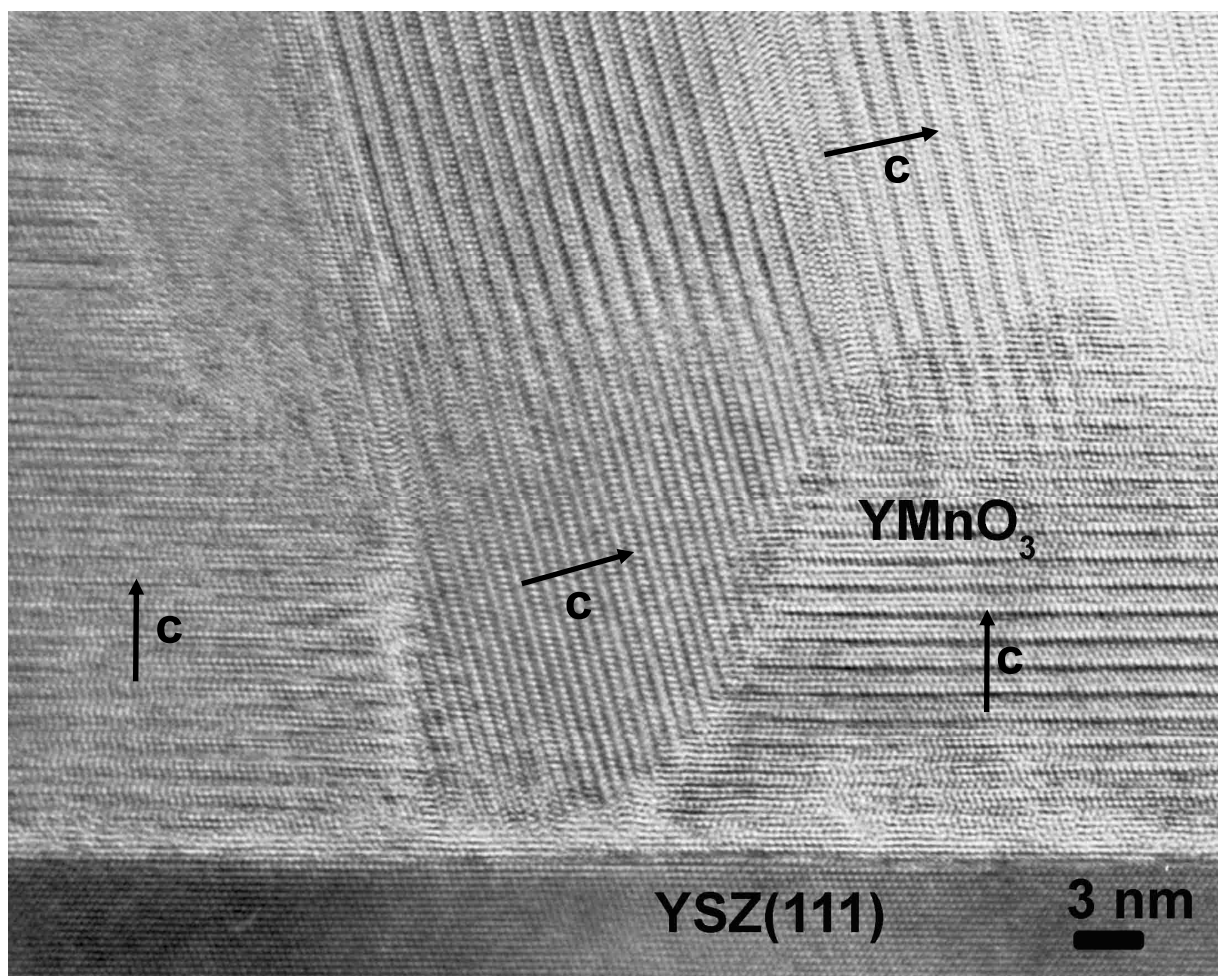


Figure 3.15 : image HRTEM de la cross-section d'un film d' YMnO_3 de 100 nm d'épaisseur déposé sur YSZ à 800°C. Des orientations secondaires 111 sont observées.

La **figure 3.16c** est l'image TEM d'un film de TbMnO_3 déposé à 850°C sur YSZ, d'environ 110 nm d'épaisseur. Les taches de faible intensité du cliché de diffraction électronique (**figure 3.16b**) peuvent être indexées dans une structure hexagonale du film. Ceci confirme les mesures de diffraction des rayons X et montre que la structure hexagonale a bien été stabilisée. La **figure 3.17** est une image à plus haute résolution qui montre la très bonne qualité épitaxiale du film.

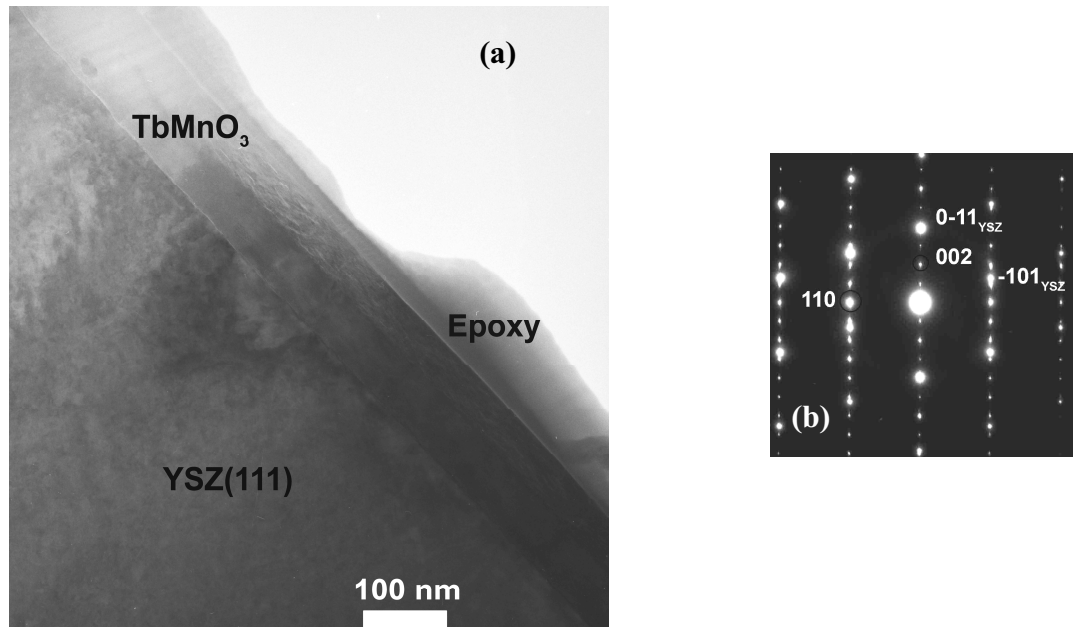


Figure 3.16 : (a) image TEM de la cross-section d'un film de TbMnO_3 d'environ 110 nm d'épaisseur élaboré sur YSZ à 850°C . (b) Cliché de diffraction électronique mesuré à l'interface entre le manganite et le substrat.

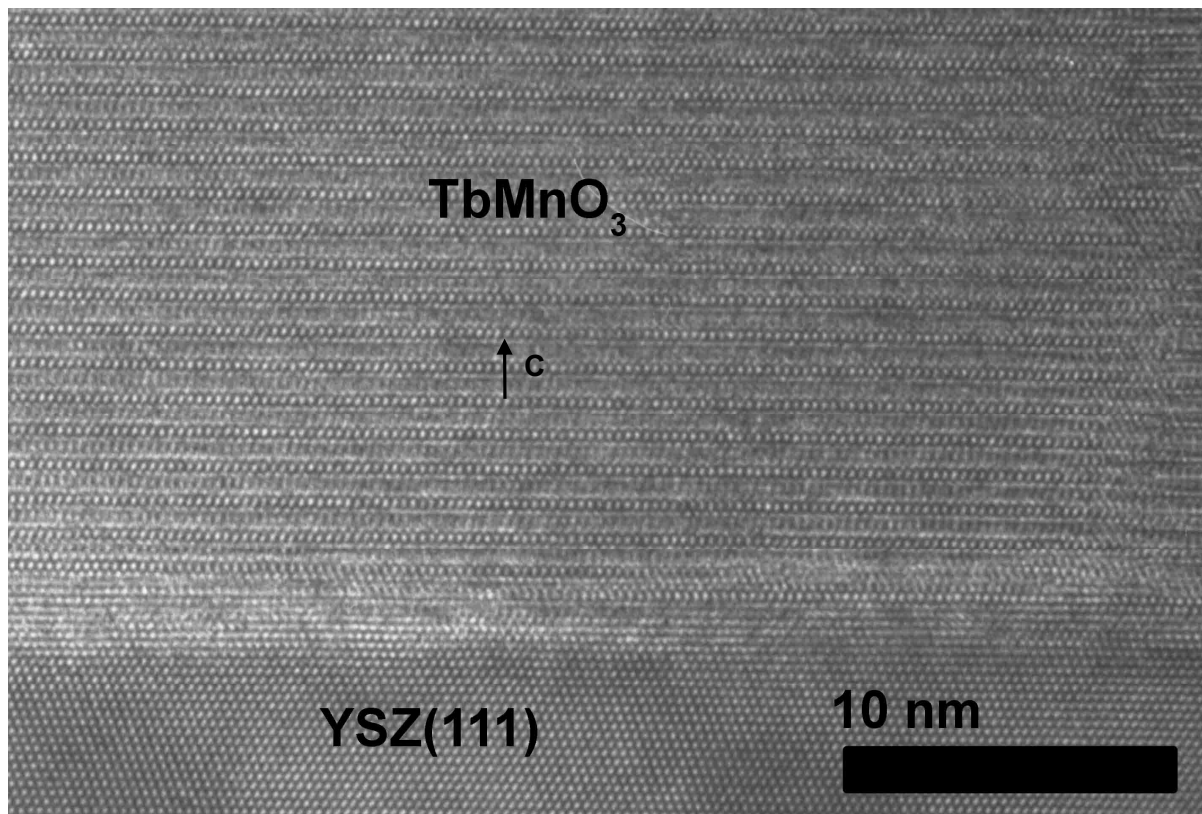


Figure 3.17 : image HRTEM de la cross-section d'un film de TbMnO_3 de 110 nm élaboré sur YSZ à 850°C .

1.5. Croissance des films de manganites hexagonaux sur des substrats de Pt/Si

Etude structurale par diffraction des rayons X

Un diagramme de diffraction représentatif de chacun des manganites élaborés sur les substrats de Pt/Si est présenté sur la **figure 3.18**, pour des films entre 10 et 150 nm d'épaisseur, déposés à 800°C ($R = \text{Y}$), 850°C ($R = \text{Er}$, Ho et Tb) ou 900°C ($R = \text{Dy}$). Tous les pics des films sont indexés dans une structure hexagonale. Les pics 00ℓ apparaissent majoritairement, mais d'autres orientations secondaires sont présentes, principalement les orientations 110 et 112 (à $2\theta = 33.0^\circ$ un autre pic très fin apparaît également pour certains films, qui correspond à la demi longueur d'onde de la raie 004 du silicium). Les films sont donc très fortement orientés avec l'axe c perpendiculaire au substrat. Par contre, contrairement aux films déposés sur YSZ, ils ne sont pas épitaxiés. Des φ scans effectués sur les manganites ne donnent aucun pic et ceci est dû au fait que le platine n'est pas non plus épitaxié. Le platine est orienté 111, mais il n'est pas texturé dans le plan. Les films de manganite peuvent donc s'épitaxier localement sur des grains du platine, mais macroscopiquement ils restent polycristallins. Il est cependant intéressant d'observer que les manganites DyMnO_3 et TbMnO_3 ont quand même pu être stabilisés dans une structure hexagonale sur ces substrats, grâce à de bonnes coïncidences locales entre les structures cristallines du manganite et du platine.

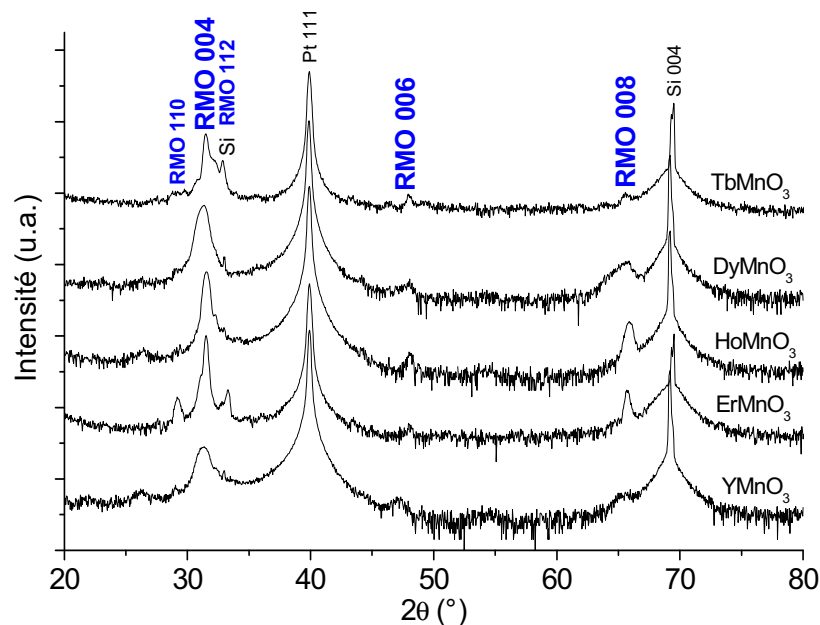


Figure 3.18 : diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ représentatifs des différents films de RMnO_3 déposés sur Pt/Si. Les intensités sont en échelle logarithmique.

Etude microstructurale par TEM

Deux films d' YMnO_3 d'environ 10 et 50 nm élaborés à 800°C, ainsi qu'un film d' HoMnO_3 de 20 nm déposé à 850°C sur Pt/Si ont été étudiés par TEM et diffraction électronique (**figures 3.19 et 3.20**). Ces analyses ont confirmé la structure hexagonale des films et l'orientation majoritaire de l'axe c perpendiculaire au substrat. La surface non uniforme du film d' YMnO_3 doit être due à l'amincissement et les variations de contraste aux joints de grain du substrat de platine sont probablement dues à un léger désalignement ou à une différence d'épaisseur. Un cliché de diffraction a été pris à l'interface entre le film d' HoMnO_3 et le substrat. Dans cette zone le film est épitaxié car des taches de diffraction sont obtenues et non pas des anneaux. Les taches brillantes peuvent être indexées avec le platine et les taches de plus faible intensité avec une symétrie hexagonale de groupe d'espace $P6_3cm$ pour le film d' HoMnO_3 . Les films déposés sur platine ne sont donc pas globalement épitaxiés sur le substrat, mais localement, sur de petites zones qui peuvent correspondre aux grains de platine observés, des relations d'épitaxie existent, selon $\text{RMnO}_3 (001)_{\text{hex.}} // \text{Pt} (111)$ et $\text{RMnO}_3 \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{hex.}} // \text{Pt} \langle 1\bar{1}0 \rangle$. Il pourrait être intéressant de tirer parti de cette épitaxie locale en réalisant des dispositifs de dimensions nanométriques.

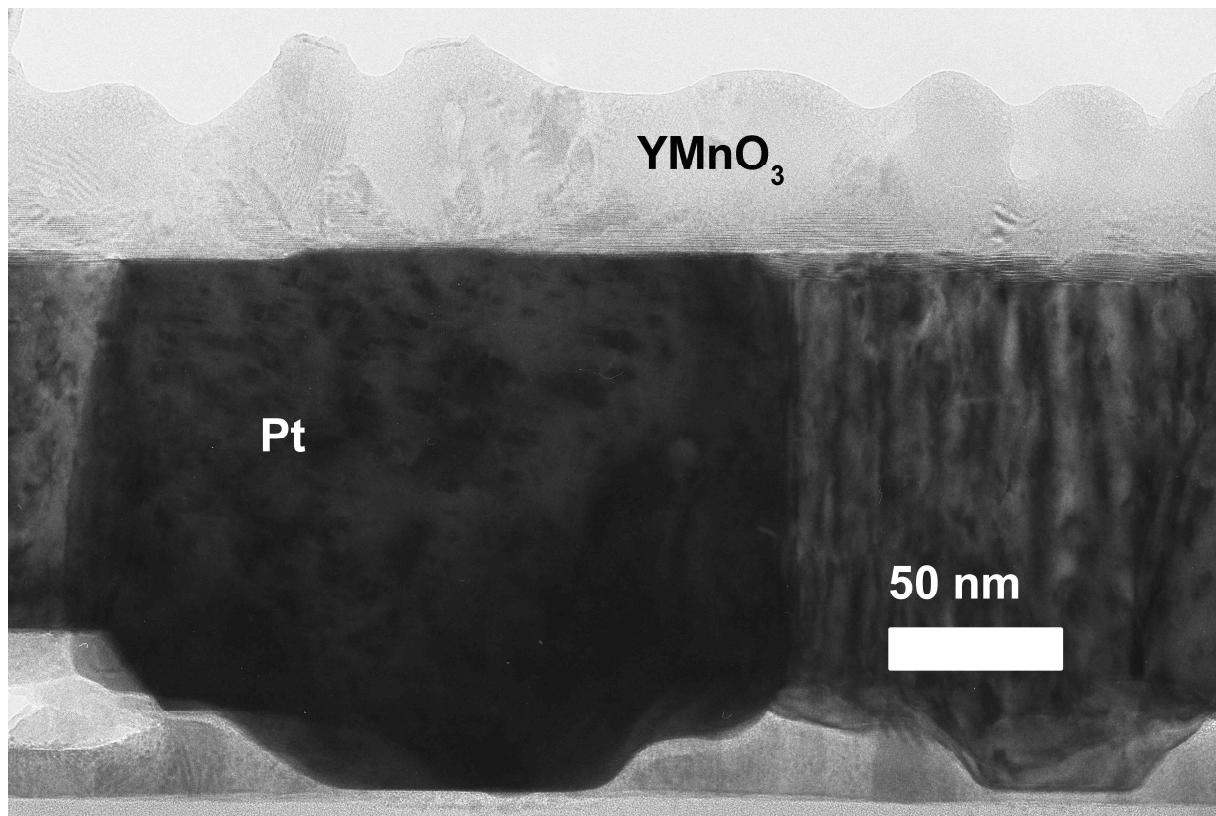


Figure 3.19 : image TEM de la cross-section d'un film d' YMnO_3 , d'environ 50 nm d'épaisseur, élaboré sur Pt/Si à 800°C.

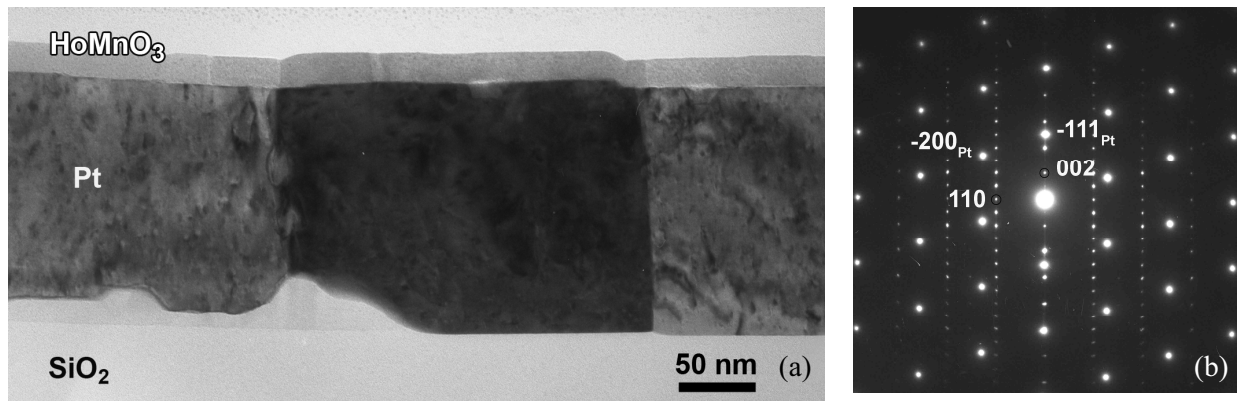


Figure 3.20 : (a) image TEM de la cross-section d'un film d' HoMnO_3 d'environ 20 nm d'épaisseur déposé sur Pt/Si à 850°C. (b) Cliché de diffraction électronique pris à l'interface entre le manganite et le substrat.

Des images haute résolution de films d' YMnO_3 (**figures 3.21 et 3.22**) et d' HoMnO_3 (**figures 3.23 et 3.24**) montrent clairement l'interface entre le manganite et le platine, et dévoilent certains défauts. L'interface est moins abrupte que pour les films déposés sur YSZ car le platine est plus rugueux et présente des marches. Le platine n'étant pas plat, le dépôt des premières mailles de manganite n'est pas homogène et des défauts se créent dès l'interface. Des orientations secondaires sont présentes dès quelques mailles d'épaisseur sur le film d' YMnO_3 . Comme pour le film d' YMnO_3 élaboré sur YSZ, le changement d'orientation de l'axe c est bien observable et implique la formation de domaines et de joints de grains. La présence de ces domaines d'orientation secondaire est observée en plus grande quantité que pour le film déposé sur YSZ, ce qui confirme également les diffractogrammes obtenus. De plus, des défauts d'antiphases se forment, comme nous pouvons le voir sur la **figure 3.24** pour le film d' HoMnO_3 , et ceci dès l'interface également, sur une marche du substrat.

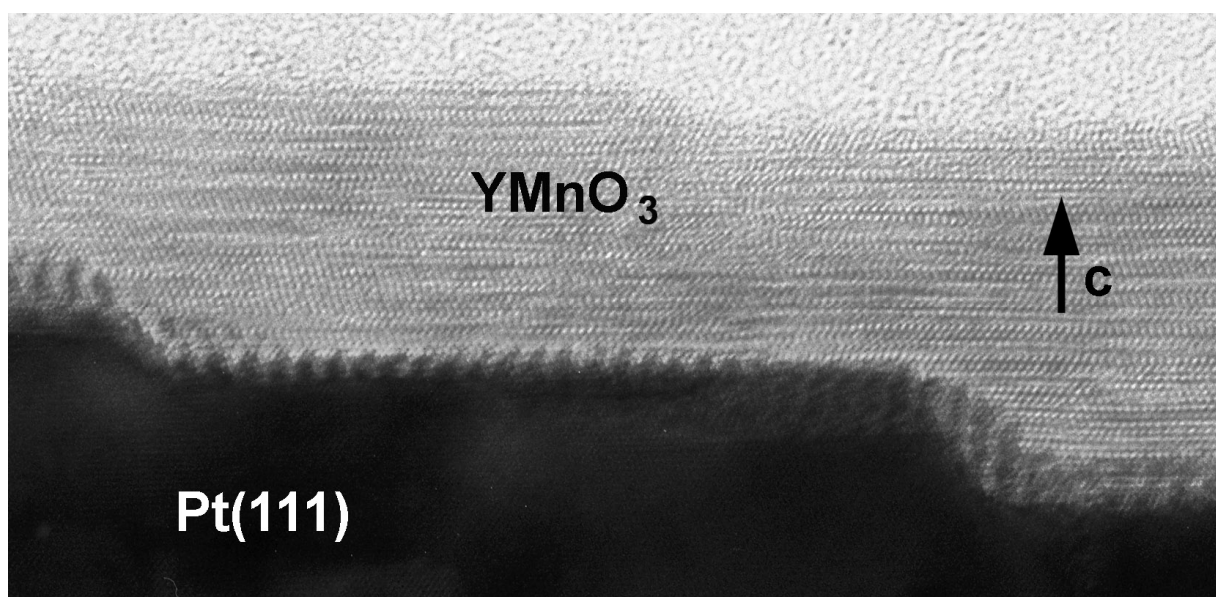


Figure 3.21 : image HRTEM de la cross-section d'un film d' YMnO_3 d'environ 10 nm d'épaisseur déposé à 800°C sur Pt/Si.

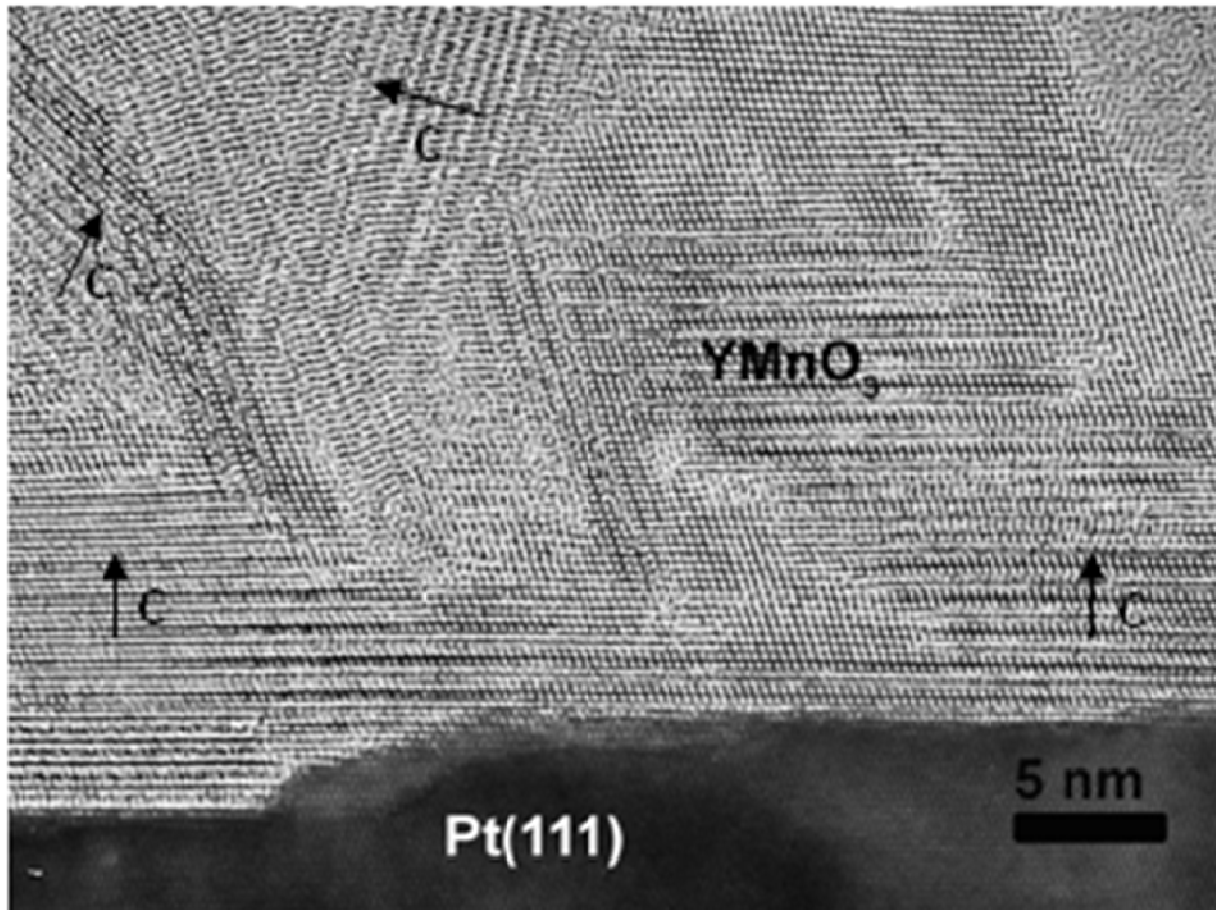


Figure 3.22 : image HRTEM de la cross-section d'un film d' YMnO_3 d'environ 50 nm d'épaisseur élaboré à 800°C sur Pt/Si.

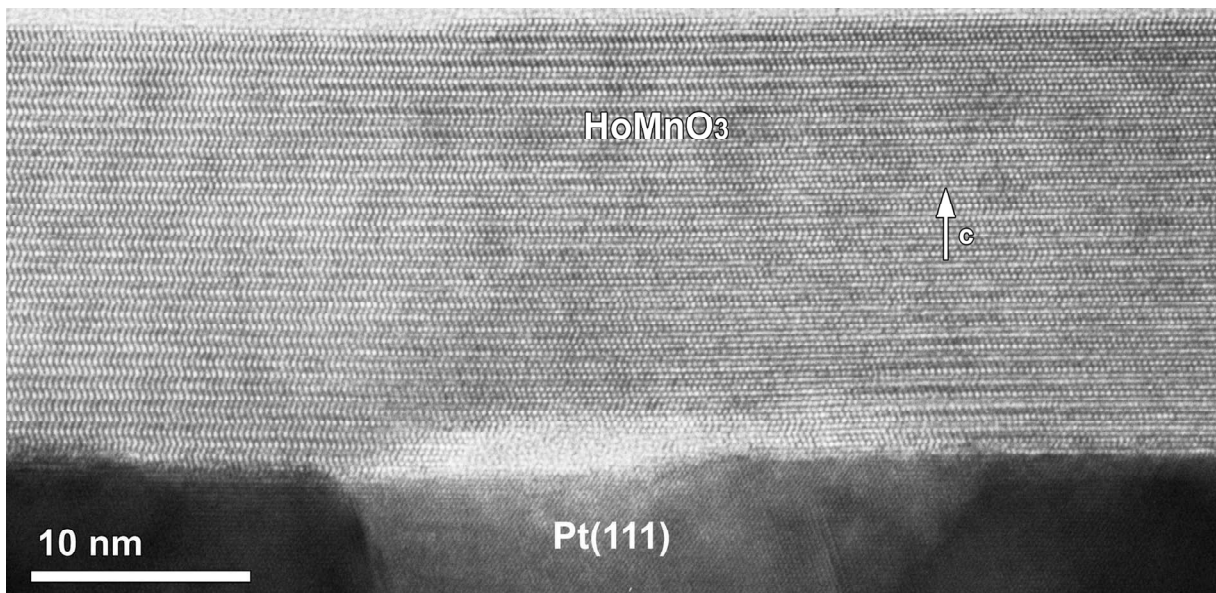


Figure 3.23 : image HRTEM de la cross-section d'un film d' HoMnO_3 d'environ 20 nm d'épaisseur déposé à 850°C sur Pt/Si.

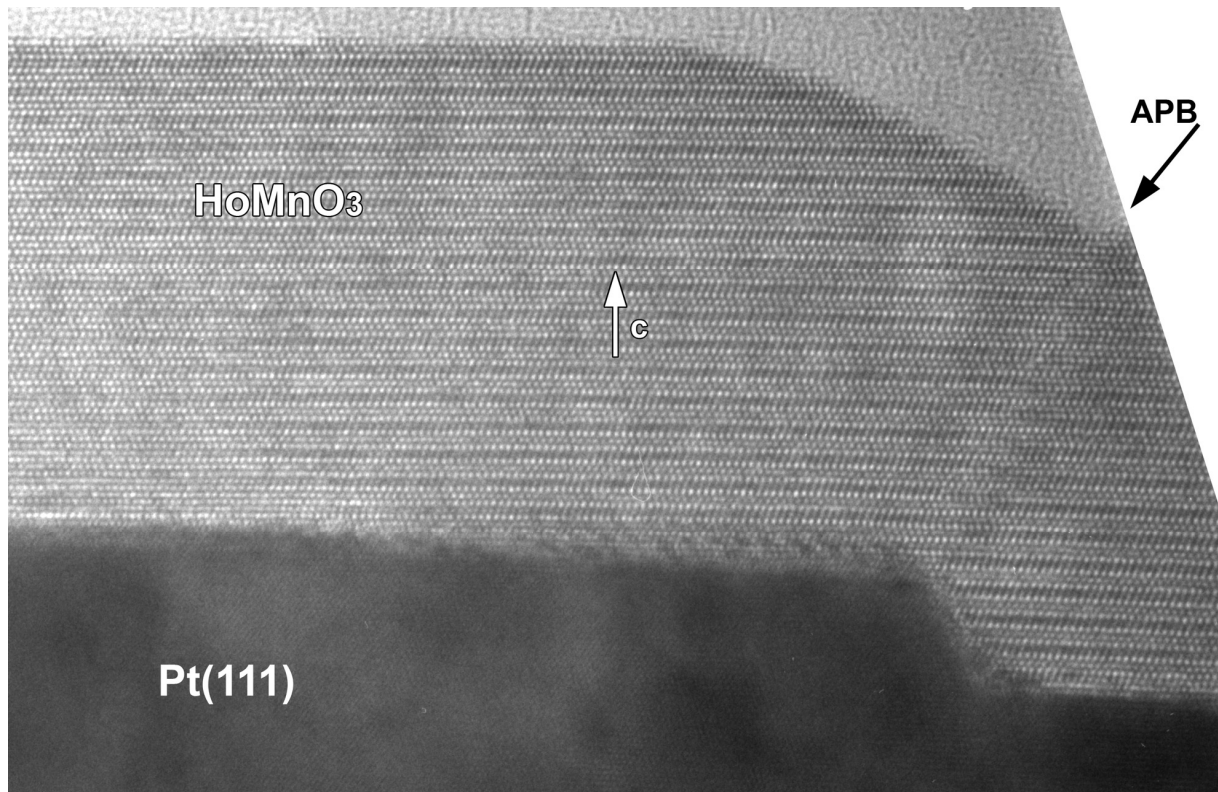


Figure 3.24 : image HRTEM de la cross-section d'un film d' HoMnO_3 d'environ 20 nm d'épaisseur élaboré à 850°C sur Pt/Si.

1.6. Effet de la température de dépôt sur la croissance des films

Nous avons étudié l'effet de la température de dépôt sur la croissance des films afin d'optimiser leur qualité cristalline. Pour les composés stabilisés (DyMnO_3 , TbMnO_3) il s'agit d'un paramètre clé : une température trop faible ne permet pas la stabilisation épitaxiale. Pour chaque composé étudié des films de même épaisseur (25 nm) ont été synthétisés à des températures comprises entre 700 et 925°C .

Une étude par diffraction des rayons X en balayage $\theta/2\theta$ montre que les films ne sont pas cristallisés à 700°C . Au-delà, les films sont tous cristallisés dans une structure hexagonale et les largeurs des pics sont semblables. Un exemple est présenté sur la **figure 3.25** pour des films d' YMnO_3 .

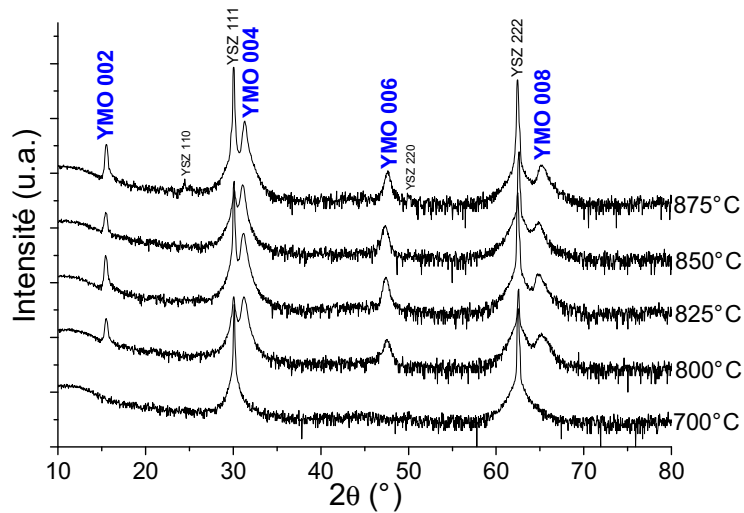


Figure 3.25 : diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ de films d'YMnO₃, de 25 nm d'épaisseur, élaborés à différentes températures sur YSZ. Les intensités sont en échelle logarithmique.

La distribution de l'axe *c* par rapport à la normale au substrat, qui est un bon indicateur de la qualité de l'épitaxie, a été étudiée par *rocking curves* sur la raie 004 des films. Les profils obtenus peuvent être déconvolués avec deux pics : un pic large de faible intensité et un pic étroit de forte intensité, à des positions angulaires similaires. La contribution du pic étroit provient du film épitaxié, alors que la contribution du pic large peut provenir de la diffusion diffuse de défauts, comme les dislocations [Gar07-Mic95]. L'exemple d'une *rocking curve* d'un film de DyMnO₃ élaboré à 825°C est montré sur la **figure 3.26**, en échelle linéaire et en échelle logarithmique pour mieux apprécier la contribution du pic large. Un exemple d'ajustement est donné avec deux pics de type pseudo-Voigt. Les valeurs de largeur à mi-hauteur (FWHM) des *rocking curves* données dans la suite de cette étude sont celles du pic étroit de plus forte intensité.

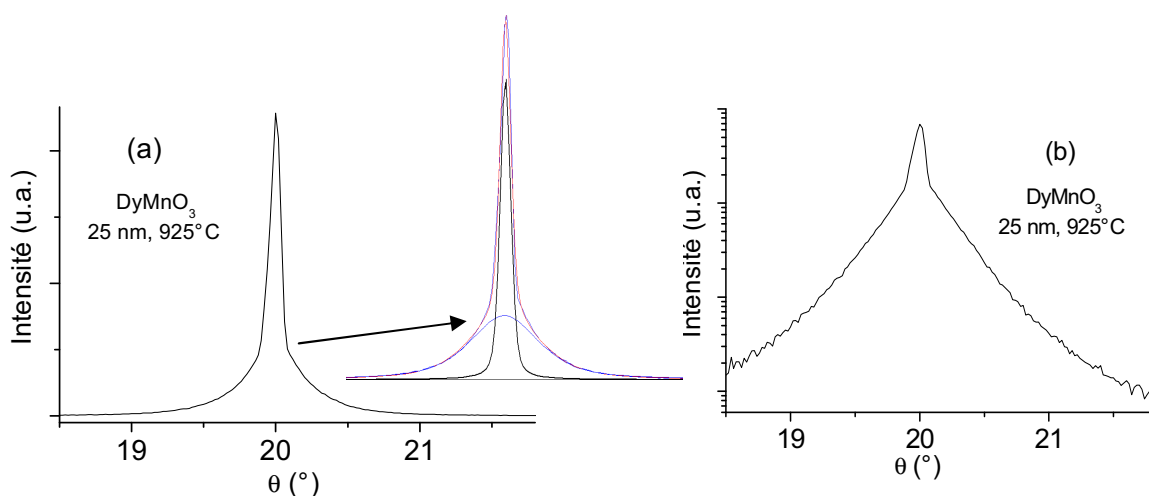


Figure 3.26 : exemple d'une *rocking curve* effectuée sur la raie 004 d'un film de DyMnO₃ de 25 nm d'épaisseur déposé à 925°C sur YSZ, (a) en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique. Le profil obtenu peut être ajusté par deux contributions : un pic étroit et un pic large de plus faible intensité.

La morphologie de surface des films a été observée par AFM. La rugosité des films (valeur rms) ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics des *rocking curves* sont présentées en fonction de la température de dépôt sur la **figure 3.27** pour des films d'YMnO₃ et DyMnO₃. Il existe une corrélation entre l'évolution de la rugosité et l'évolution des largeurs des *rocking curves*.

Les *rocking curves* des films d'YMnO₃ évoluent en fonction de la température de 0.12 à 0.22°, dénotant une relativement faible dispersion de l'orientation de l'axe c par rapport à la normale au substrat. La rugosité rms évolue de 0.3 à 1.1 nm et est ainsi inférieure ou égale à la dimension d'une maille cristallographique. Pour les deux caractéristiques, un optimum est observé à 850°C.

En revanche, concernant les films de DyMnO₃, très peu de variations des valeurs des FWHM et de la rugosité rms sont observées. Aux incertitudes près, la qualité de l'orientation cristalline des films et leur morphologie sont semblables dans une large gamme de température de dépôt allant de 825 à 925°C. Pour toutes les températures étudiées, la largeur des *rocking curves* est du même ordre de grandeur que celle mesurée sur la raie 111 du substrat (~ 0.07°) et la rugosité rms est d'environ 0.5 nm (soit une demi-maille).

Les films stabilisés présentent une meilleure qualité d'épitaxie et sont moins rugueux, grâce notamment à un plus faible désaccord de paramètres de mailles avec le substrat. De plus, la température de dépôt de ces phases stabilisées est un paramètre beaucoup moins critique que pour les films d'YMnO₃.

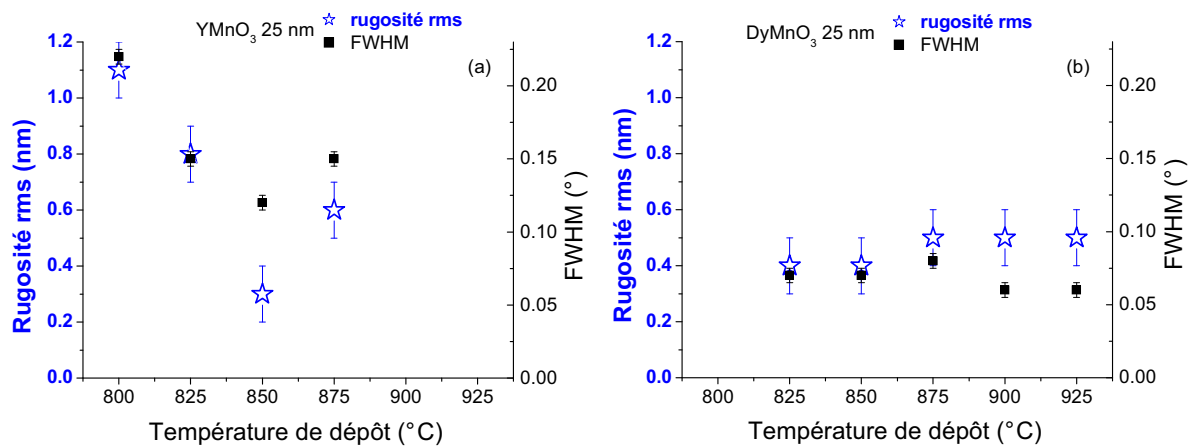


Figure 3.27 : Rugosité rms et largeur du pic à mi-hauteur des *rocking curves* mesurées sur la raie 004, en fonction de la température de dépôt de films (a) d'YMnO₃ et (b) de DyMnO₃ de 25 nm d'épaisseur élaborés sur YSZ.

Concernant les dépôts sur Pt/Si, des exemples de diffractogrammes sont présentés sur la **figure 3.28** pour des films d'HoMnO₃ de 50 nm, élaborés dans une gamme de température comprise entre 750 et 850°C. Pour toutes ces températures, les films sont très fortement orientés c (présence majoritaire des raies 00 ℓ), sans différences significatives. Quelques orientations secondaires sont observées dans certains cas (110, 112, 104 et parfois 102).

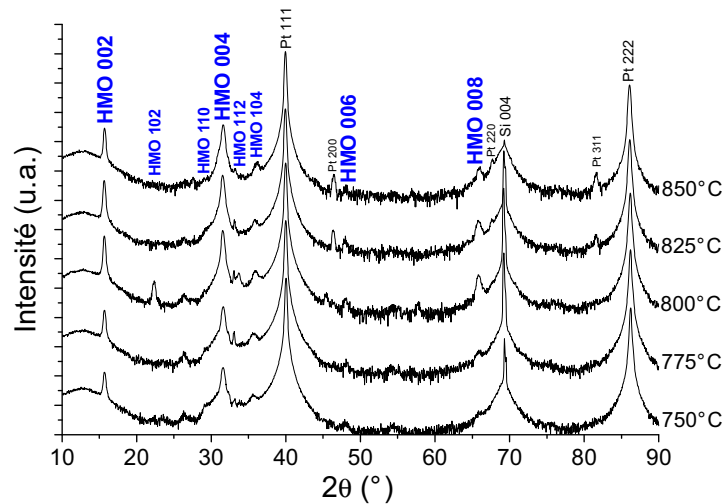


Figure 3.28 : diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ de films d' HoMnO_3 de 50 nm élaborés à différentes températures sur Pt/Si (intensités en échelle logarithmique).

Les valeurs des FWHM des *rocking curves* effectuées sur la raie 004 sont présentées en fonction de la température de dépôt (**figure 3.29a**). Les pics obtenus peuvent être ajustés par une contribution unique. Ils sont beaucoup plus larges que ceux des films déposés sur YSZ, indiquant une large distribution de l'axe c par rapport à la normale au substrat. Un exemple est donné sur la **figure 3.29b** pour un film d' HoMnO_3 élaboré à 850°C. L'ajustement est réalisé avec un pic de type pseudo-Voigt. Les largeurs sont très importantes ($\sim 2^\circ$), mais sont en fait comparables à la largeur de la *rocking curve* du substrat (2°).

Nous n'observons donc pas d'effet significatif de la température de dépôt entre 750 et 850°C.

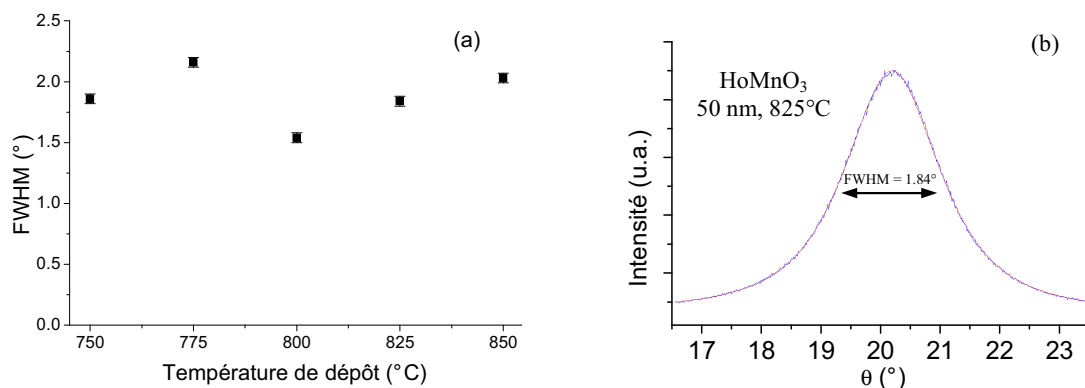


Figure 3.29 : (a) largeur du pic à mi-hauteur des *rocking curves* mesurées sur la raie 004 en fonction de la température de dépôt de films d' HoMnO_3 de 50 nm d'épaisseur élaborés sur Pt/Si. (b) Exemple de la *rocking curve* du film déposé à 825°C, qui peut être ajustée par une contribution unique.

Dans l'optique de la synthèse ultérieure de multicouches, alternant différents manganites hexagonaux, il est préférable d'optimiser la croissance des films en utilisant la même température de dépôt pour les différents composés. C'est pourquoi la plupart des films a, par la suite, été élaborée à 850°C.

2. Evolution de la structure et microstructure des films en fonction de leur épaisseur et de leur composition moyenne

Une fois les conditions de croissance optimisées, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la structure cristalline en fonction de l'épaisseur des films. En effet, en général, les propriétés physiques des oxydes sont très fortement liées à leur structure cristalline et notamment à l'état de contrainte lorsqu'il s'agit de couches minces. Cette étude nous a amenés à nous poser la question du rôle de la composition moyenne des films sur la structure.

2.1. Effet de l'épaisseur des films

Pour chaque terre rare, des films d'épaisseur variable, comprise entre 5 et 500 nm, ont été élaborés à une température donnée sur des substrats d'YSZ et Pt/Si. Le rapport R/Mn de précurseurs en solution a été fixé. L'influence de ce paramètre sera discutée dans le paragraphe suivant.

Voici les conditions de synthèse des différents films présentés :

- YMnO₃ : température de dépôt = 800°C, Y/Mn en solution = 1.4 (a),
température de dépôt = 850°C, Y/Mn en solution = 1.0 (b),
- ErMnO₃ : température de dépôt = 850°C, Er/Mn en solution = 1.1 (b),
- HoMnO₃ : température de dépôt = 850°C, Ho/Mn en solution = 0.8 (a),
- DyMnO₃ : température de dépôt = 900°C, Dy/Mn en solution = 1.2 (a),
- TbMnO₃ : température de dépôt = 900°C, Tb/Mn en solution = 1.05 (a).
température de dépôt = 850°C, Tb/Mn en solution = 1.2 (b).

Les dépôts ont été effectués dans deux configurations du réacteur : avant le déménagement du laboratoire (a) et dans sa configuration actuelle (b). Ceci explique certaines différences dans le choix de la température ou de la composition de la solution de précurseurs.

2.1.1. Films élaborés sur YSZ

2.1.1.1. Evolution du paramètre de maille hors-plan c

Les films ont été caractérisés par diffraction des rayons X en balayage $\theta/2\theta$. Trois exemples de diffractogrammes sont montrés sur les **figures 3.30 et 3.31** pour les manganites YMnO₃, ErMnO₃ et TbMnO₃. Les diagrammes présentent principalement les pics 00 ℓ de la phase hexagonale des manganites. Les films sont texturés avec l'axe c perpendiculaire au substrat. Aucune autre phase n'est observée dans les films.

L'intensité des raies 00 ℓ augmente avec l'épaisseur des films et la position des pics évolue. De plus, les pics sont fortement asymétriques pour des épaisseurs supérieures ou égales à 25 nm. Un doublement des pics 00 ℓ est même observé sur la raie à grand angle 008 pour les fortes épaisseurs. Ceci indique la présence d'au moins deux paramètres de mailles c dans les films (ou d'une distribution de paramètres de mailles). Ces deux paramètres peuvent correspondre à la formation d'un film très contraint à l'interface avec le substrat, puis d'un film plus relaxé. Notons qu'un phénomène similaire a été observé pour des films de manganites La_{0,8}MnO₃ sur LaAlO₃ (001) [Qian02], La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ sur LaAlO₃ [Pet05] et La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ sur SrTiO₃ [Ran02] (figure 3.32). L'asymétrie des pics étant clairement visible pour des épaisseurs de 25 nm, nous pouvons donc estimer que l'épaisseur critique est de l'ordre de 25 nm (ou moins). Cette faible valeur est liée au fait que nous réalisons un recuit *post* dépôt à haute température, qui favorise une relaxation du film qui n'aurait peut-être pas eu lieu pendant le dépôt. Nous avons aussi observé que l'épaisseur critique pour des films de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ élaborés par MOCVD était plus faible que celle de films élaborés par ablation laser [Ros02].

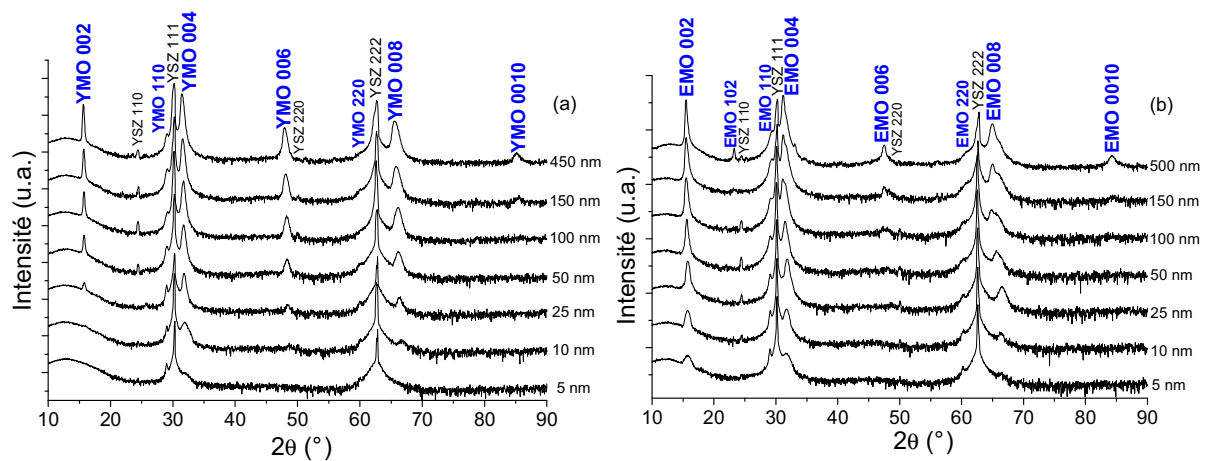


Figure 3.30 : diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ (a) de films d'YMO de différentes épaisseurs, déposés à 850°C, avec Y/Mn en solution = 1.0 et (b) de films d'EMO de différentes épaisseurs, déposés à 850°C, avec Er/Mn en solution = 1.1. Les intensités sont en échelle logarithmique.

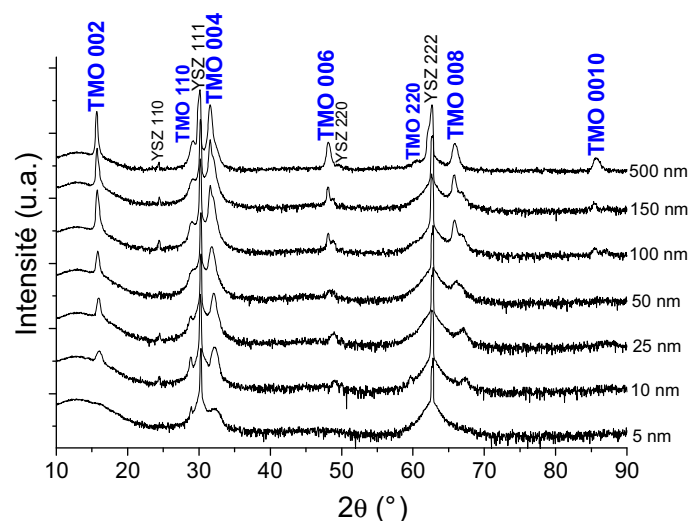


Figure 3.31 : diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ de films de TMO de différentes épaisseurs, déposés à 850°C, avec Tb/Mn en solution = 1.2. Les intensités sont en échelle logarithmique.

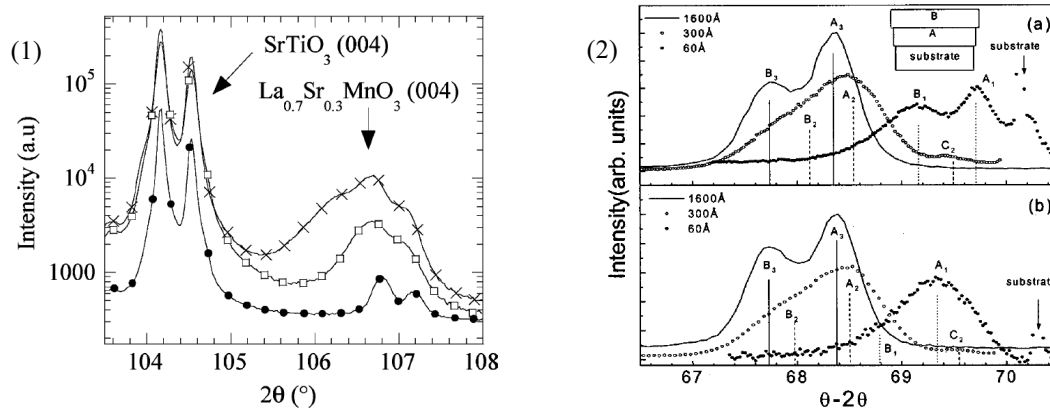


Figure 3.32 : exemples de diagrammes de diffraction θ/θ de films de manganites dans lesquels une distribution de paramètres de mailles est observée : (1) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sur SrTiO_3 [Ran02] et (2) $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ sur LaAlO_3 (001) [Qian02].

Les paramètres de mailles hors-plan c ont été calculés en fonction de l'épaisseur des films d'après la position des pics de la réflexion 008 des manganites. La raie 222 du substrat a été utilisée comme étalon interne. La raie 008 a été ajustée avec deux pics et les deux paramètres de mailles correspondants ont été déterminés. Les paramètres c_1 et c_2 correspondent respectivement aux paramètres calculés d'après la position du pic le plus éloigné et le plus proche de la raie 222 du substrat. c_1 correspond au « film contraint » en contact direct avec le substrat et c_2 au « film relaxé », comme schématisé sur la **figure 3.33**. Deux exemples de déconvolution de la raie 008 sont présentés sur la **figure 3.34** pour des films d' ErMnO_3 de 25 et 150 nm.

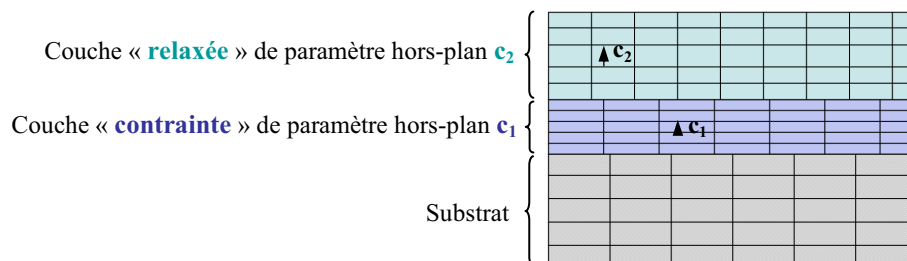


Figure 3.33 : schéma d'un film contraint sur le substrat, de paramètre de maille hors-plan c_1 , et d'un film relaxé, de paramètre de maille hors-plan c_2 .

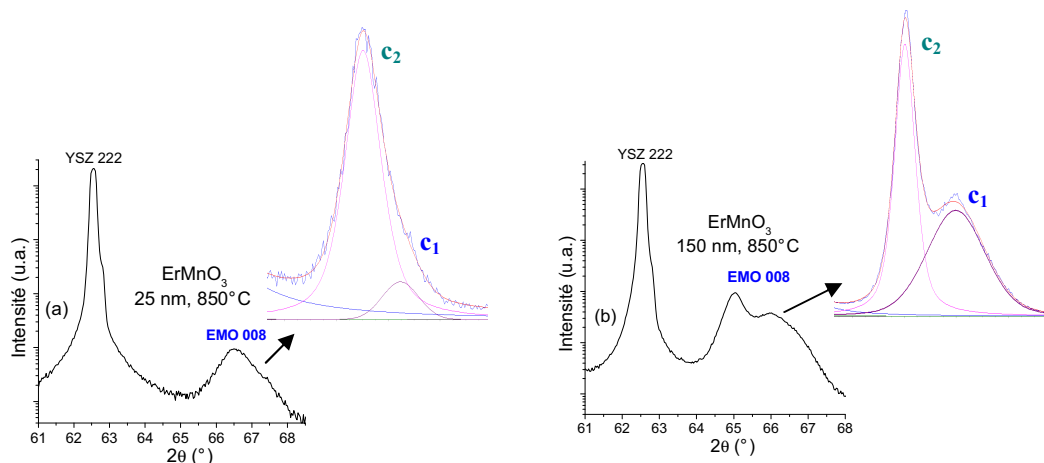


Figure 3.34 : exemples de déconvolution des pics de la raie 008 de films d' ErMnO_3 de (a) 25 et (b) 150 nm déposés sur YSZ à 850°C. Un pic correspond à une couche très contrainte à l'interface avec le substrat, de paramètre c_1 , et l'autre à une couche plus relaxée (pic le plus proche de la raie YSZ 222), de paramètre c_2 . L'intensité des diffractogrammes est en échelle logarithmique mais celle des ajustements est en échelle linéaire.

L'évolution des paramètres c en fonction de l'épaisseur des films est représentée sur les **figures 3.35 et 3.36** pour les différentes terres rares. L'asymétrie des raies n'apparaissant que pour des épaisseurs de 25 nm, seule la valeur c_1 existe pour les films de 5 et 10 nm.

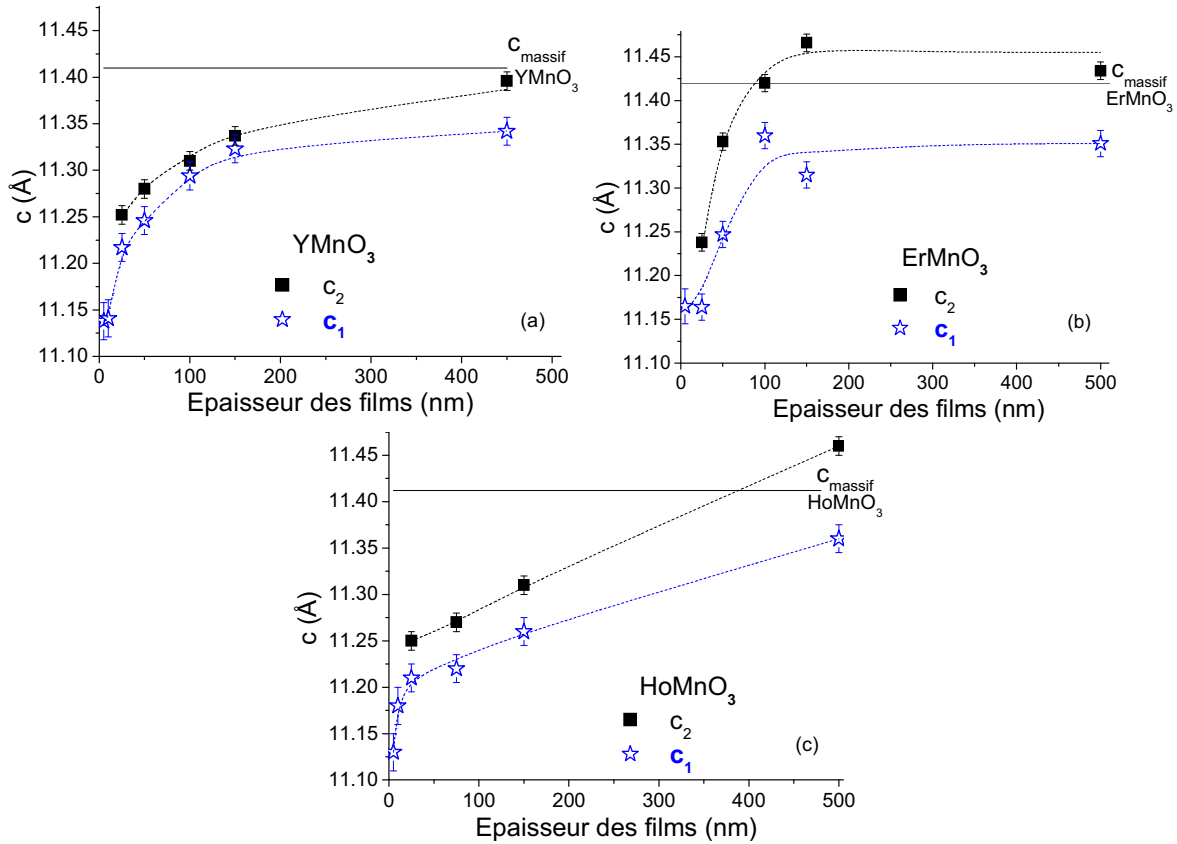


Figure 3.35 : paramètres de mailles c_1 et c_2 en fonction de l'épaisseur des films de (a) YMnO_3 , (b) ErMnO_3 et (c) HoMnO_3 élaborés sur YSZ (calculés d'après la position des pics de la raie 008 du manganite).

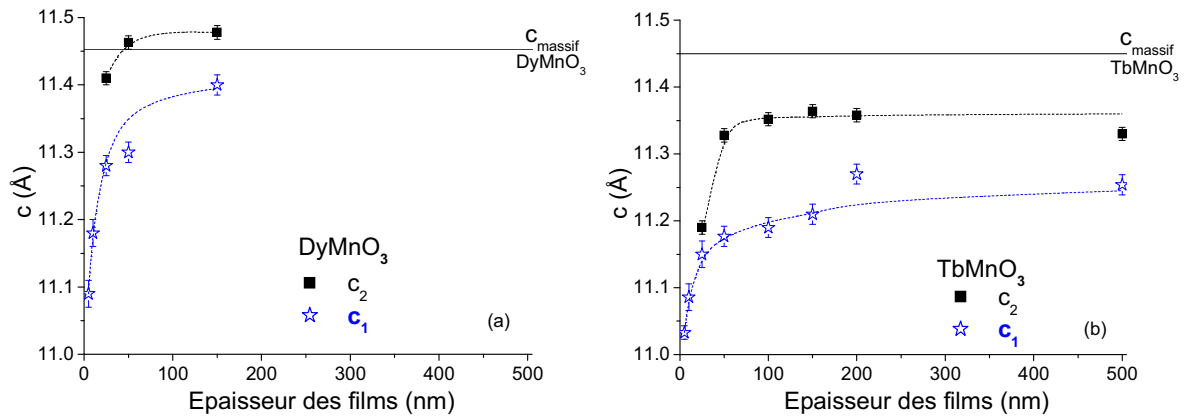


Figure 3.36 : paramètres de mailles c_1 et c_2 en fonction de l'épaisseur des films stabilisés de (a) DyMnO_3 et (b) TbMnO_3 déposés sur YSZ (calculés d'après la position des pics de la raie 008 du manganite).

Les deux paramètres ont une évolution assez comparable : c_1 et c_2 augmentent quand l'épaisseur des films augmente. Pour les films de faible épaisseur (< 50 nm), les paramètres de maille c sont inférieurs à la valeur du massif. Un paramètre c plus petit indique une **contrainte en tension dans le plan du substrat**. Selon le schéma d'épitaxie entre le plan (111) du substrat et le plan (001) d'un manganite hexagonal (**figure 3.3**), le paramètre de

maille du substrat dans la direction considérée ($a' = a_{YSZ} \sqrt{3/2} \sim 6.30 \text{ \AA}$) est supérieur à celui du manganite ($a = b \sim 6.14 \text{ \AA}$). Les paramètres a et b sont donc en tension pour s'ajuster sur le substrat et, en supposant que le volume de la maille reste constant, le paramètre c est alors en compression. Le paramètre c est ainsi plus petit que dans le cas d'un composé massif et c'est bien ce que nous observons.

Discussion sur le paramètre c_1 :

Dans le cas d'un film pseudomorphe, c'est-à-dire totalement contraint sur le substrat, les valeurs des paramètres de maille dans le plan a et b attendues sont celles de $a' \sim 6.30 \text{ \AA}$. En considérant que le volume du manganite reste constant, les valeurs attendues pour le paramètre c_1 sont d'environ 10.8 \AA pour les films d'YMnO₃, HoMnO₃ et ErMnO₃ et 11.0 \AA pour les films stabilisés de DyMnO₃ et TbMnO₃. Nous mesurons sur les films ultrafins de 5 nm les valeurs $c_1 \sim 11.13 - 11.16 \text{ \AA}$ pour les films d'YMnO₃, HoMnO₃ et ErMnO₃ et $c_1 \sim 11.03 - 11.09 \text{ \AA}$ pour les films stabilisés. Ces valeurs sont donc légèrement supérieures à celles attendues pour un film pseudomorphe (notons que dans le cas des films stabilisés ($R = \text{Dy}$ et Tb), le paramètre c_1 des films de 5 nm est très proche de la valeur attendue).

Par ailleurs, nous observons que c_1 augmente avec l'épaisseur. Dans le cas d'une croissance pseudomorphe, ce paramètre devrait être indépendant de l'épaisseur. Cependant, lors de la croissance des films par MOCVD, l'oxygénation correcte des films nécessite un recuit réalisé *in situ* après dépôt (850°C pendant 15 min sous 1 bar O_2) et ce recuit conduit à une relaxation partielle des contraintes pour l'ensemble du film. Nous avons observé un phénomène similaire pour des films de La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ : contrairement aux résultats reportés pour des films élaborés par ablation laser, nous n'avons pas de croissance pseudomorphe mais une évolution continue du paramètre c_1 [Ros02].

Discussion sur le paramètre c_2 :

Le paramètre de maille c_2 des films de $\sim 500 \text{ nm}$ est proche de la valeur du composé massif, sauf dans le cas de TbMnO₃ et HoMnO₃.

- Pour YMnO₃, c_2 est de 11.40 \AA pour le film de 450 nm . Cette valeur est proche de la valeur de 11.407 \AA donnée pour un monocristal synthétisé dans un flux de Bi₂O₃ [Van01d]. Notons cependant que plusieurs valeurs sont reportées dans la littérature, en fonction de la technique de synthèse des monocristaux. En effet, dans le cas de monocristaux préparés par fusion de zone à partir d'une poudre, des paramètres de 11.437 et 11.468 \AA ont été mesurés [Nén05-Nén07].
- Pour ErMnO₃, c_2 est de 11.43 \AA pour le film épais (500 nm), ce qui est similaire à la valeur du massif, qui est de $\sim 11.41 - 11.42 \text{ \AA}$ [Yak63-Van01a].

- Les films de DyMnO₃ présentent la plus importante variation de paramètre de maille. Le film le plus épais (150 nm) a un paramètre c_2 de 11.48 Å, comparable aux valeurs de 11.453 Å [Kam04] ou 11.43 Å [Sza69] mesurées pour des poudres de DyMnO₃ de structure hexagonale.
- Pour les films d'HoMnO₃, le film épais (500 nm) présente un paramètre c_2 de 11.46 Å supérieur à la valeur du composé massif (11.412 Å) reportée pour de la poudre [Muno01]. De plus, le paramètre c_2 (de même que c_1) semble augmenter continûment avec l'épaisseur, sans saturation de la valeur, alors que pour les autres composés, c_2 tend vers la valeur du massif pour une épaisseur de l'ordre de 100 nm et reste relativement constant pour des épaisseurs plus élevées. Nous reviendrons sur ce point plus tard.
- Enfin, pour TbMnO₃, le paramètre c_2 tend vers une valeur de 11.36 Å. Aucune valeur n'existe pour le composé massif puisqu'il ne peut pas être stabilisé sous forme hexagonale (la température requise pour la stabilisation excède la température de fusion du composé). La valeur extrapolée théoriquement est de 11.45 Å [Bos02], ce qui est très supérieur à la valeur que nous obtenons.

Les valeurs de paramètres dans la littérature pour des films élaborés sur YSZ sont peu nombreuses et très peu d'études systématiques en fonction de l'épaisseur sont reportées (de façon générale, peu de groupes travaillent sur la synthèse de ces composés en couches minces - voir **tableau 1.1**).

Pour YMnO₃, le groupe de G. Blamire à Cambridge reporte une variation très surprenante du paramètre de maille c avec l'épaisseur, comme montré sur la **figure 3.37a** [Dho04]. Le paramètre c est supérieur à la valeur du composé massif pour les faibles épaisseurs et tend vers la valeur du massif pour une épaisseur de ~ 200 nm. Ceci indique que les films sont en compression dans le plan du substrat, ce qui est en totale contradiction avec la relation d'épitaxie sur YSZ.

Les autres données de la littérature sur ces composés en couches minces confirment que le paramètre de maille est inférieur à celui du composé massif, sauf dans le cas particulier des films épais d'HoMnO₃. Ainsi, le groupe coréen de T. W. Noh reporte des valeurs de 11.25 Å et 11.46 Å pour des films de 50 nm de DyMnO₃ et TbMnO₃ respectivement [Lee07a-Lee06b-Lee07c].

De façon générale, le paramètre hors-plan de ces manganites en couches minces semble pouvoir différer fortement. De plus, l'existence de deux paramètres c n'a pas été reportée par d'autres groupes. Il faut noter cependant que le dédoublement de la raie 008 est peu visible pour le composé YMnO₃ ; nous l'avons mis en évidence sur les autres composés. Il est possible que la technique de dépôt soit en partie à l'origine des différences observées entre groupes. Cependant, on note également des variations de paramètres de maille pour une même technique de dépôt. Ainsi, pour des films d'HoMnO₃ de 100 nm élaborés par ablation

laser (PLD), un paramètre c de 11.37 Å est reporté par le groupe de T. W. Noh [Mur07] et de 11.45 Å par le groupe de K. Dörr [Kim07b]. Par ailleurs, dans le cas de ce composé, nous avons observé qu'une valeur supérieure à celle du massif est obtenue, et sans saturation apparente du paramètre c avec l'épaisseur. La même tendance a été observée par K. Dörr, comme le montre le graphique de la **figure 3.37b**.

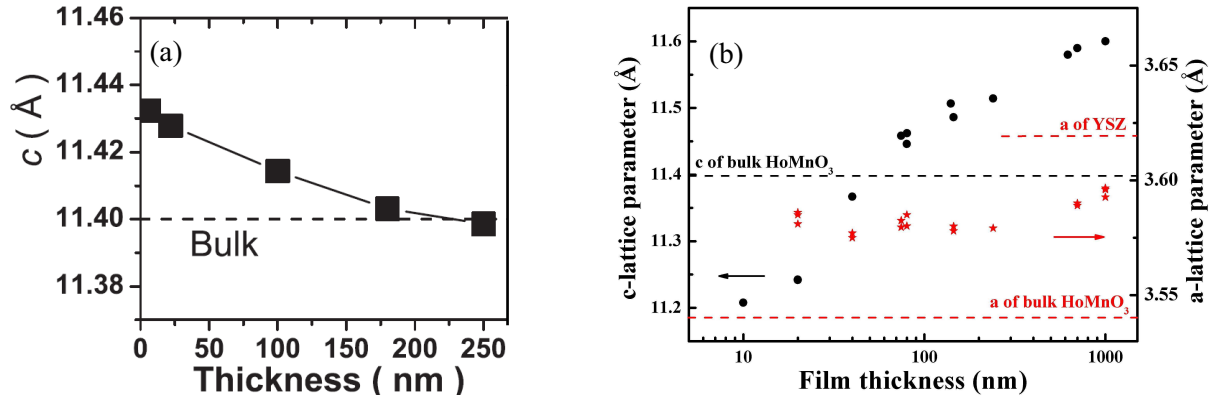


Figure 3.37 : (a) paramètre de maille c en fonction de l'épaisseur de films d'YMnO₃ élaborés sur YSZ par PLD [Dho04]. (b) Paramètres de maille a et c en fonction de l'épaisseur de films d'HoMnO₃ élaborés sur YSZ par PLD [communication privée K. Dörr].

L'ensemble de ces observations pourrait s'expliquer, selon nous, par un effet de composition cationique R/Mn et/ou en oxygène, ou encore par la présence de défauts d'empilement dans la structure. Aucune donnée n'existe dans la littérature sur ces aspects. Nous notons cependant que les paramètres de maille reportés pour des monocristaux d'un même composé peuvent différer ; l'exemple le plus frappant étant celui d'YMnO₃. Selon la technique d'élaboration, le groupe de T. Palstra obtient des paramètres c différents : 11.407 Å [Van01d], 11.437 Å [Nén07] et 11.468 Å [Nén05]. L'origine de cette variation n'est pas comprise (ils n'ont pas pu mettre en évidence de contamination en Bi pour les monocristaux élaborés sous flux de Bi₂O₃).

Notre hypothèse semble également confirmée par la comparaison de deux séries de films d'YMnO₃, que nous avons élaborées au cours de ce travail à deux températures différentes (l'une avant le déménagement, l'autre après). Dans les deux cas, les diagrammes de diffraction indiquent la présence de la phase hexagonale. Or, le paramètre c_2 pour ces deux séries est très différent, comme le montre la **figure 3.38**.

Il est intéressant de noter que le paramètre c_2 de la deuxième série atteint cette fois la valeur de 11.45 Å pour un film de 150 nm, valeur proche (11.437 Å) de celle reportée pour un monocristal d'YMnO₃ obtenu par technique de fusion de zone [Nén07].

Nous reviendrons sur l'effet possible de la composition des films sur leur structure cristalline dans le paragraphe suivant.

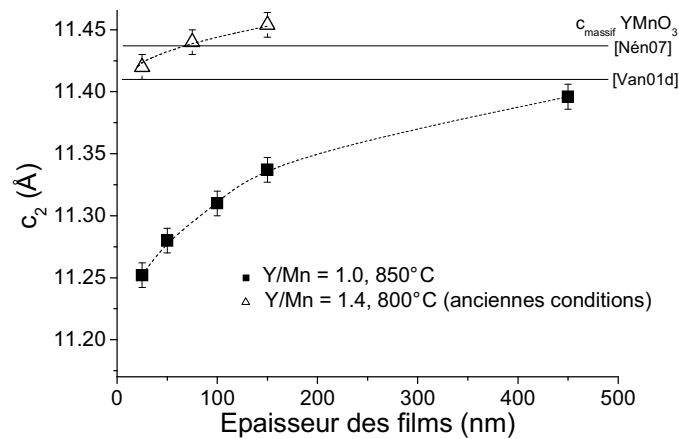


Figure 3.38 : paramètres de maille c_2 en fonction de l'épaisseur de films d' YMnO_3 de deux séries différentes de films déposées sur YSZ, calculés d'après la position du premier pic de la raie 008. Une des séries a été élaborée à 850°C avec Y/Mn = 1.0 (carrés pleins) et l'autre à 800°C avec Y/Mn = 1.4 (anciennes conditions) (triangles vides).

2.1.1.2. Détermination des paramètres de maille dans le plan du substrat

Le paramètre de maille a dans le plan du substrat a été mesuré par diffraction des rayons X en incidence rasante, à l'Institut Néel (Grenoble), en collaboration avec Luc Ortéga. Ces mesures ont été réalisées pour la première série de films d' YMnO_3 .

Le paramètre dans le plan a été déterminé d'après la position du pic de la raie 300. La valeur a été moyennée sur les mesures effectuées sur chacune des 6 azimutales (position en φ) de la raie 300 du film. La raie 220 du substrat a été utilisée comme étalon interne. Un diffractogramme est présenté pour chacun des films et pour le substrat mesuré seul sur la **figure 3.39**. Des exemples d'ajustement des pics de la raie 300 du film et 220 du substrat sont aussi présentés. La raie 300 a pu être ajustée avec une contribution unique ; nous n'avons donc pas utilisé deux pics car la déconvolution aurait été délicate (les films d' YMnO_3 sont ceux où le plus petit écart entre les deux valeurs des paramètres c_1 et c_2 a été observé). Les valeurs données sont donc des valeurs « moyennes » du paramètre a dans notre modèle en bicouche.

Dès le film de 5 nm, une contribution supplémentaire (à droite de ce pic), relative au film, est observée. Quand l'épaisseur du film augmente, le volume diffracté par le film devient de plus en plus important par rapport à celui du substrat. Pour le film de 150 nm, seule la contribution du film devient observable. Au-delà de cette épaisseur le substrat ne peut plus être mesuré et ne peut donc plus être utilisé comme référence pour la position en 2θ . Ainsi, il n'est pas possible de mesurer précisément le paramètre dans le plan d'un film d'épaisseur supérieure à ~ 100 nm.

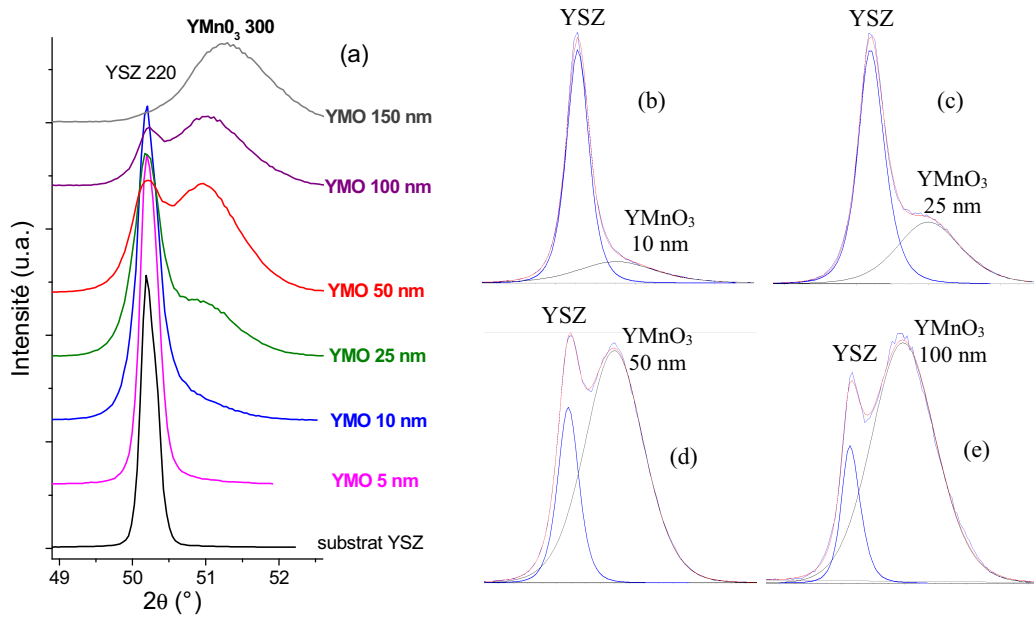


Figure 3.39 : (a) diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ mesurés en incidence rasante sur les raies 220 du substrat YSZ et 300 de films d'YMnO₃ de différentes épaisseurs élaborés à 850°C. Exemples de déconvolution des pics pour les films de (b) 10, (c) 25, (d) 50 et (e) 100 nm d'épaisseur.

La variation du paramètre de maille a moyen en fonction de l'épaisseur des films d'YMnO₃ est présentée sur la **figure 3.40**. Les paramètres c de ces films sont aussi rappelés. Le paramètre a moyen diminue quand l'épaisseur du film augmente, ce qui est cohérent avec l'augmentation des paramètres c_1 et c_2 . Il évolue d'environ 6.27 Å pour le film de 5 nm d'épaisseur, à 6.16 Å pour le film de 150 nm. Un paramètre a de 6.125 Å [Yak63] ou 6.139 Å [Van01d] a été donné pour un composé massif synthétisé sous flux de Bi₂O₃ ou 6.147 Å par fusion de zone [Nén07]. Le paramètre a est donc supérieur à celui du massif, ce qui confirme la contrainte bi-axiale en tension dans le plan du substrat. Si le film était totalement contraint avec le substrat, le paramètre a serait de 6.30 Å. Le film le plus mince (5 nm) est donc déjà très légèrement relaxé (6.27 Å), comme nous l'avons déjà discuté. Quand l'épaisseur du film augmente les contraintes se relaxent et le paramètre a diminue pour s'approcher de la valeur du massif.

Peu de valeurs du paramètre a ont été mesurées pour des films de manganites hexagonaux élaborés sur YSZ. Un paramètre de 6.15 Å a été mesuré pour un film d'HoMnO₃ de 100 nm [Mur07] et un paramètre de 6.19 Å pour des films entre 20 et 250 nm d'épaisseur [figure 3.37b], élaborés par ablation laser. Un paramètre de 6.08 Å a été mesuré par le groupe de T. W. Noh pour un film de DyMnO₃ de 50 nm d'épaisseur [Lee07a], mais ils n'expliquent pas pourquoi cette valeur est inférieure au massif ($a \sim 6.18$ Å [Kam04]).

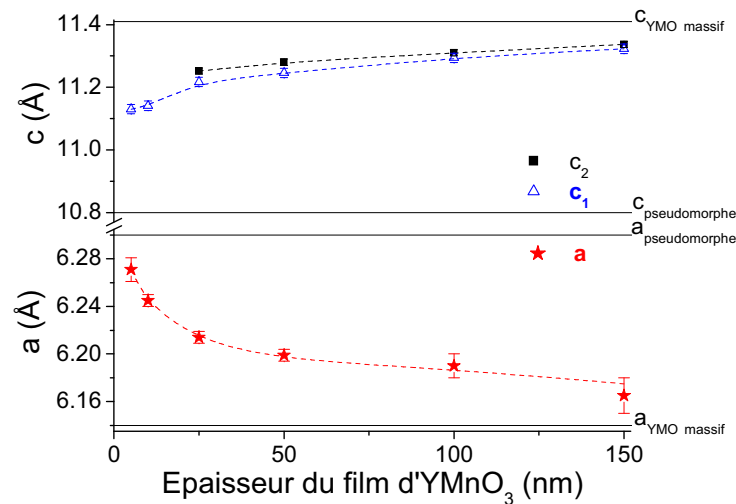


Figure 3.40 : paramètres de mailles a et c en fonction de l'épaisseur de films d'YMnO₃ élaborés sur YSZ à 850°C.

2.1.1.3. Morphologie des films et qualité de l'épitaxie

La morphologie des films a été étudiée par AFM. Nous l'avons corrélée notamment à la distribution de l'axe c par rapport à la normale au substrat, qui peut être un indicateur de la qualité de l'épitaxie.

Des *rocking curves* ont été effectuées sur la position moyenne de la raie 004 des manganites (les paramètres c_1 et c_2 ne pouvant être distingués sur cette raie). Les profils ont été ajustés par deux pics (voir **figure 3.26**) : un pic large de faible intensité et un pic étroit de forte intensité. Les valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) sont celles du pic étroit, correspondant à l'ensemble du film épitaxié (le pic large provient sans doute de la diffusion sur des défauts du film). Ces valeurs sont présentées sur la **figure 3.42b**.

Les *rocking curves* effectuées sur les films d'YMnO₃ ont des valeurs de FWHM comprises entre 0.17 et 0.22° pour les films de moins de 50 nm, ce qui montre une assez bonne orientation selon l'axe c. La valeur augmente ensuite jusqu'à 0.46° pour le film de 150 nm. Rappelons que la largeur mesurée sur la *rocking curve* de la raie 111 du substrat YSZ est d'environ 0.07°. Les valeurs mesurées pour HoMnO₃ (de 0.13 à 0.37°) sont comparables à celles reportées pour des films élaborés par ablation laser par le groupe de K. Dörr (de 0.1 à 0.4°) [Kim07a-b].

Les films stabilisés de DyMnO₃ et TbMnO₃ présentent des valeurs de FWHM beaucoup plus faibles, démontrant une meilleure qualité de l'orientation selon l'axe c. Les valeurs sont par exemple de 0.06° et 0.09° pour des films de 25 nm d'épaisseur de DyMnO₃ et TbMnO₃ respectivement, soit comparables à la valeur du substrat. Pour les films plus épais, les valeurs augmentent jusqu'à 0.34° (DyMnO₃) et 0.15° (TbMnO₃) pour les films de 150 nm.

La topographie de surface des films a été imagée par AFM. La **figure 3.41** présente différentes images de 2x2 μm² pour différentes épaisseurs de films et la **figure 3.42a** montre

l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur des films. La rugosité rms augmente avec l'épaisseur des films (pour comparaison les substrats d'YSZ ont une rugosité rms de l'ordre de 0.1 - 0.2 nm). Pour les films d'YMnO₃ et HoMnO₃ la rugosité est de l'ordre de 0.1 - 0.5 nm pour les films de 5 nm d'épaisseur, soit moins d'une demi-maille cristallographique, puis augmente jusqu'à 3.5 - 4.0 nm pour les films de 150 nm. Les films stabilisés de DyMnO₃ et TbMnO₃ sont beaucoup plus lisses. Leur rugosité rms va de 0.1 nm (films de 5 nm) jusqu'à 0.9 nm pour des films de 150 nm (soit ~ 1 maille). Les films les plus fins (5 et 10 nm d'épaisseur) de DyMnO₃ et TbMnO₃ présentent des marches d'environ 1 nm de hauteur, montrant que la synthèse se fait par croissance en deux dimensions. De telles marches n'ont pas été observées sur les substrats d'YSZ sans traitement particulier, mais ont été observées sur des substrats chauffés à 850°C et recuits sous une atmosphère d'oxygène pendant 15 minutes, c'est à dire traités dans les conditions de dépôt (**figure 3.43**). Les autres films, notamment ceux d'HoMnO₃, présentent plutôt des surfaces granuleuses, avec des tailles de grains qui augmentent avec l'épaisseur des films.

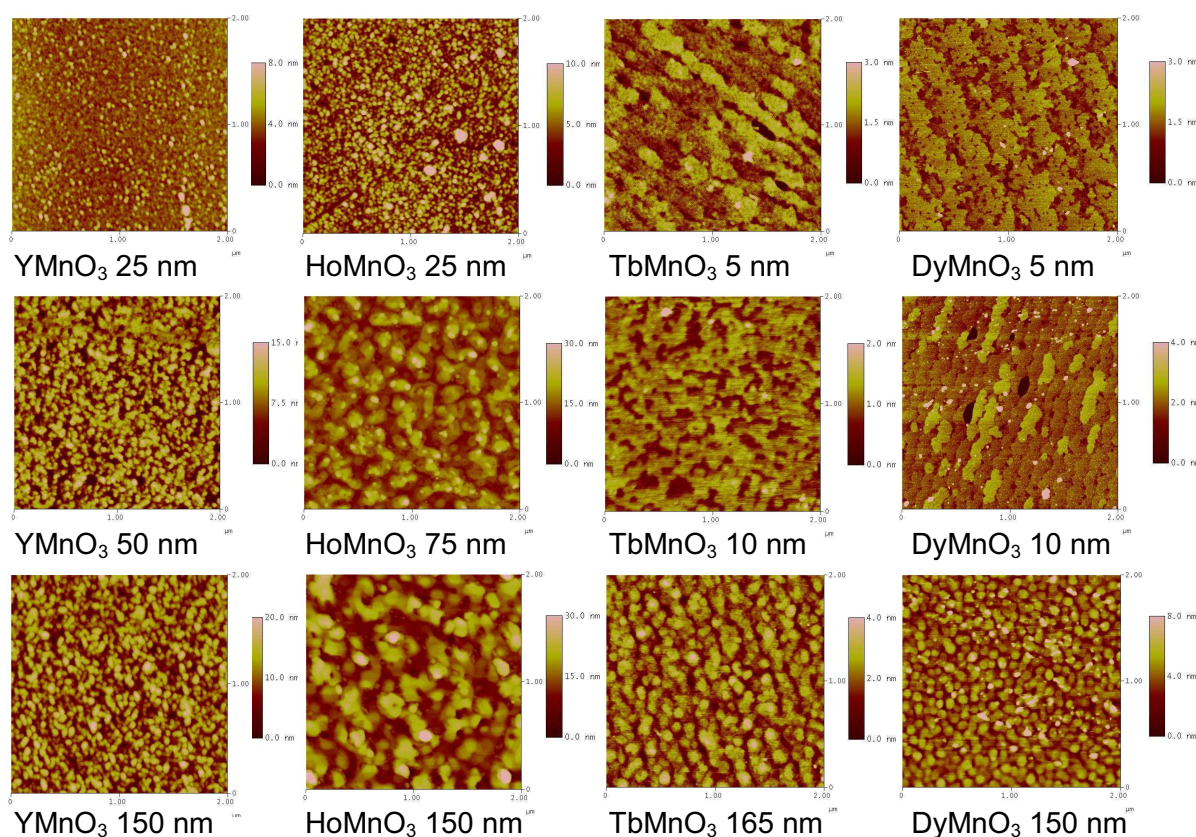


Figure 3.41 : images AFM 2x2 μm^2 de films RMnO₃ de différentes épaisseurs élaborés sur YSZ.

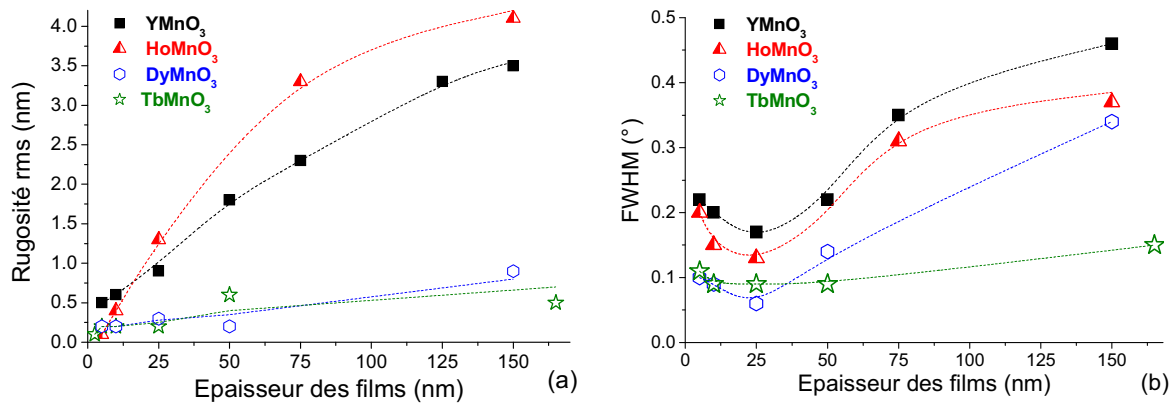


Figure 3.42 : (a) rugosité rms mesurée par AFM et (b) largeur à mi-hauteur des *rocking curves* mesurées sur les raies 004, de films RMnO₃ de différentes épaisseurs déposés sur YSZ.

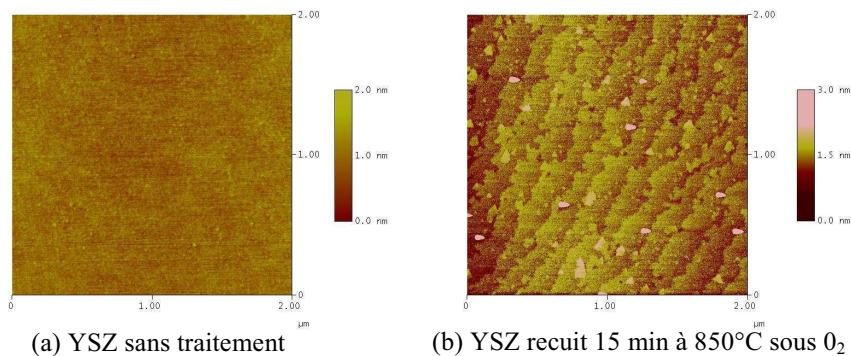


Figure 3.43 : images AFM 2x2 μm² d'un substrat d'YSZ (a) sans traitement et (b) après chauffage à 850°C et recuit sous une atmosphère d'O₂ pendant 15 minutes.

Nous observons une bonne corrélation entre la rugosité de surface et la distribution angulaire de l'axe *c* des films.

Nous retrouvons aussi certaines observations faites lors de l'étude sur l'effet de la température de dépôt. Les films stabilisés de DyMnO₃ et TbMnO₃ ont une meilleure orientation selon l'axe *c* et sont beaucoup plus lisses que les films d'YMnO₃ et HoMnO₃. Les images AFM présentent des marches, indiquant une croissance en deux dimensions. L'ensemble de ces observations peut s'expliquer par un désaccord de paramètres de mailles plus faible avec le substrat pour les films stabilisés. Pour rappel, les désaccords cristallographiques entre le plan (111) du substrat et les manganites hexagonaux étudiés sont de l'ordre de 1.8% pour les films stabilisés et d'environ 2.7% pour les autres composés (Tb +1.7%, Dy +1.9%, Ho +2.6% et Y +2.7%). Dans le cas d'YMnO₃, la croissance colonnaire mise en évidence par TEM conduit à une plus forte rugosité de surface pour les films épais.

2.1.2. Films élaborés sur Pt/Si

2.1.2.1. Evolution du paramètre de maille hors-plan c

Deux exemples de diagrammes de diffraction sont présentés sur la **figure 3.44** pour des films de différentes épaisseurs d'YMnO₃ et HoMnO₃ élaborés sur des substrats de Pt/Si. Les films sont fortement orientés avec l'axe c perpendiculaire au substrat.

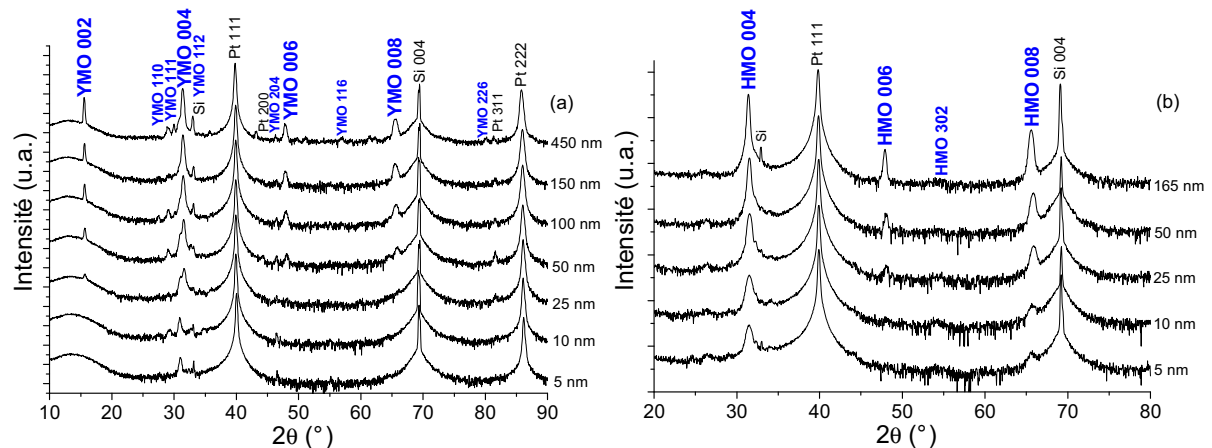


Figure 3.44 : diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ de films de différentes épaisseurs déposés à 850°C : (a) pour YMnO₃ (avec Y/Mn en solution = 1.0) – (b) pour HoMnO₃ (avec Ho/Mn en solution = 0.8). Les intensités sont en échelle logarithmique.

Le paramètre de maille hors-plan c a été calculé d'après la position du pic de la raie 004 des manganites, avec une calibration par rapport à la position de la raie 004 du silicium. Les pics de diffraction sont plus larges que ceux des films déposés sur YSZ mais s'ajustent très bien par une contribution unique. Il est difficile de conclure quant à l'existence d'une distribution de paramètres de mailles dans ces films.

L'évolution du paramètre c en fonction de l'épaisseur des films est représentée sur la **figure 3.45**. Elle est très différente de celle observée sur YSZ. Les films très fins (< 25 nm) présentent un paramètre c très supérieur à celui du massif (sauf pour HoMnO₃). La valeur de c diminue ensuite pour atteindre un minimum puis augmente de nouveau. Cette évolution de paramètre avec l'épaisseur n'est pas bien comprise. Les contraintes dans les films sont probablement causées à la fois par :

- le désaccord de paramètres de mailles avec le substrat, sachant que la diffraction électronique a montré qu'il y a une épitaxie locale du manganite sur les grains de Pt,
- le désaccord des coefficients de dilatation thermique. Le coefficient de dilatation thermique du platine est de $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 900°C [Tou75] et celui d'YMnO₃ est d'environ $-18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ selon l'axe a et entre 2×10^{-6} et $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ selon l'axe c [Nén05-Yoo01]. La couche de platine peut aussi avoir un comportement différent du fait de la présence des couches sous-jacentes de TiO₂, SiO₂ et Si.

Nous n'avons pas trouvé de paramètres de maille pour des empilements équivalents dans la littérature. La plupart des groupes utilisent du platine épitaxié sur Al₂O₃ ou sur SrTiO₃. Les paramètres de maille sont donc différents. A titre d'exemple J.-H. Lee *et al.* donnent des valeurs de 11.40 Å pour un film de 100 nm d'épaisseur d'HoMnO₃ et de 11.28 Å pour un film de DyMnO₃ de 50 nm [Mur07-Lee07a], mais pour des films élaborés sur des substrats de Pt (111)/Al₂O₃ (001). Pour des épaisseurs équivalentes, nos valeurs sont de 11.37 et 11.48 Å pour des films respectivement d'HoMnO₃ et DyMnO₃.

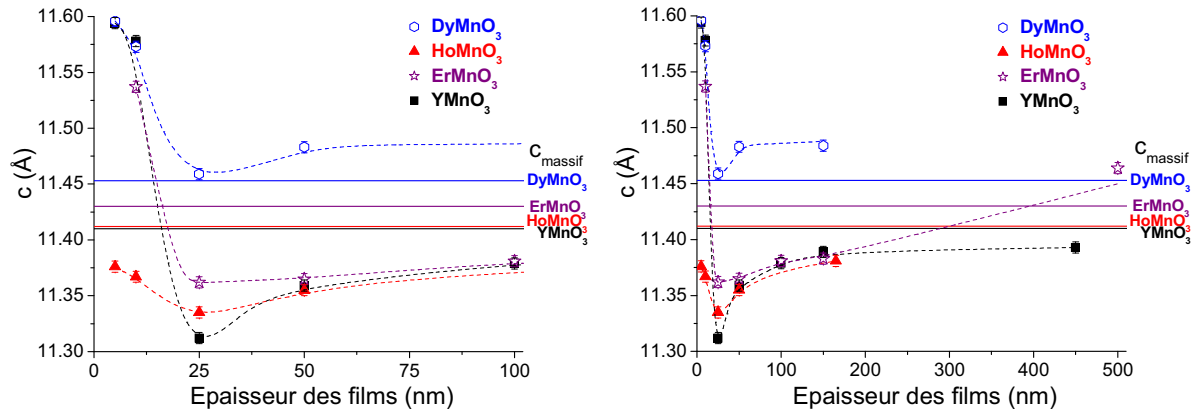


Figure 3.45 : paramètre de maille c en fonction de l'épaisseur des films RMnO₃ déposés sur Pt/Si, séparé en deux graphiques pour les films fins et plus épais.

2.1.2.2. Morphologie des films

Nous présentons sur la **figure 3.47b** les valeurs de FWHM des *rocking curves* effectuées sur la raie 004 (ajustement des profils avec un seul pic). Ces valeurs, typiquement de 1.5° à 2.8°, sont beaucoup plus importantes que sur YSZ. Elles s'expliquent par les FWHM importantes mesurées sur les substrats eux-mêmes : 2.1° (pour certains lots, des valeurs de 5° ont été mesurées sur le substrat et sur le film). La largeur des *rocking curves* ne dépend quasiment pas de l'épaisseur des films mais plutôt de la valeur de la largeur du substrat.

La topographie de surface imagée par AFM est présentée sur la **figure 3.46** (2x2 μm²). La **figure 3.47a** montre l'évolution de la rugosité des films. La rugosité augmente avec l'épaisseur des films. Elle est de l'ordre 0.9 à 1.5 nm pour les films de 5 nm, puis augmente jusqu'à 2.4 - 3.6 nm pour les films de 150 nm. Ces valeurs sont plus élevées que dans le cas des films élaborés sur YSZ car le substrat lui-même est plus rugueux, comme le montre la **figure 3.48**, avec une rugosité rms de l'ordre de 1 à 2 nm. La topographie de surface indique des grains plus gros que pour les films élaborés sur YSZ.

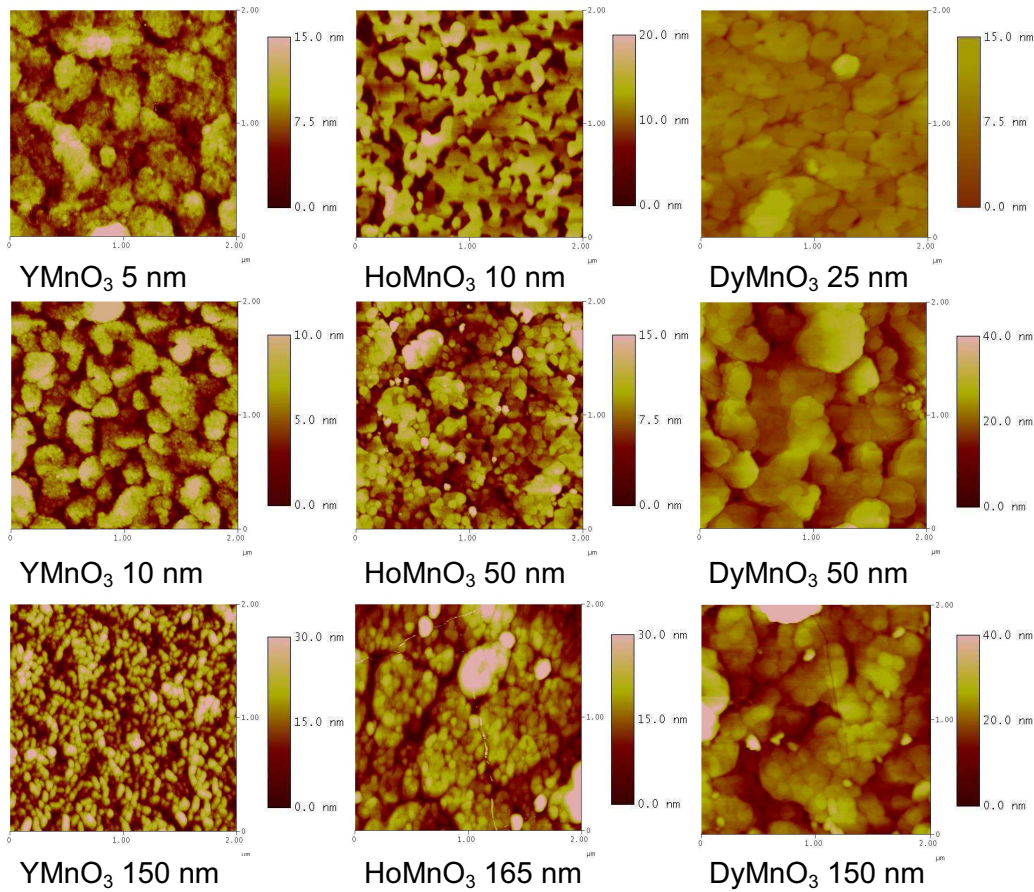


Figure 3.46 : images AFM 2x2 μm² de films RMnO₃ de différentes épaisseurs élaborés sur Pt/Si.

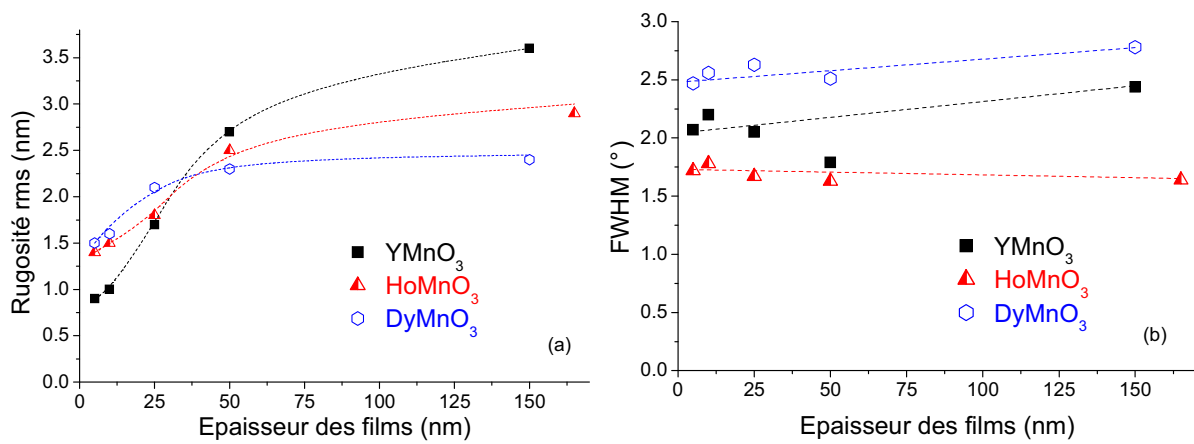


Figure 3.47 : (a) rugosité rms mesurée par AFM et (b) largeur à mi-hauteur des *rocking curves* mesurées sur les raies 004, de films RMnO₃ de différentes épaisseurs déposés sur Pt/Si.

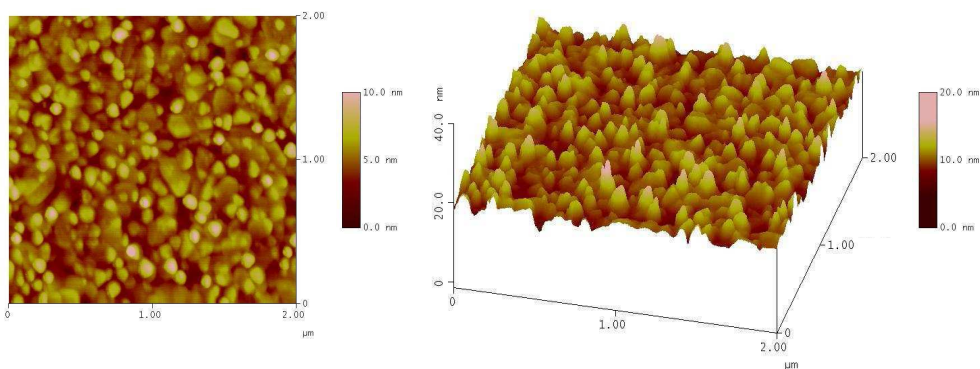


Figure 3.48 : image AFM 2x2 μm² d'un substrat de Pt/Si sans traitement.

2.2. Effet de la composition moyenne R/Mn des films

Nous avons vu que les films de manganites hexagonaux épitaxiés sur YSZ présentent des paramètres de maille variables selon l'équipe de recherche qui reporte les résultats. Nous avons également vu que, pour une même technique de dépôt, des variations importantes existent pour des films d'un même composé. C'est le cas de HoMnO_3 élaboré par ablation laser par deux groupes différents [Mur07-Kim07b]. Nous l'avons nous même observé sur deux séries de films d' YMnO_3 élaborées à deux températures différentes (**figure 3.38**).

Nous pensons que ces observations pourraient s'expliquer en partie par un effet de composition. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'effet de la composition cationique moyenne des films sur la structure cristalline. La composition R/Mn des films a été modifiée en faisant varier la stœchiométrie R/Mn des précurseurs dans la solution liquide. La température de dépôt et l'épaisseur des films sont restées constantes pour chacun des composés étudiés. Les résultats sont présentés pour l'étude de deux manganites hexagonaux : ErMnO_3 et DyMnO_3 .

2.2.1. Mesure de la composition moyenne des films en fonction de la composition de la solution injectée

La composition des films étant différente de celle de la solution de précurseurs, des analyses quantitatives ont été entreprises pour mesurer la composition exacte des films.

Des mesures de RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) ont été effectuées par Bernhard Holländer (centre de recherche de Jülich, Allemagne), sur quelques échantillons (cette technique n'étant pas accessible en routine). Les résultats ont été obtenus avec une incertitude de l'ordre de 15%. Un exemple de mesure RBS sur un film de DyMnO_3 est présenté sur la **figure 3.49**.

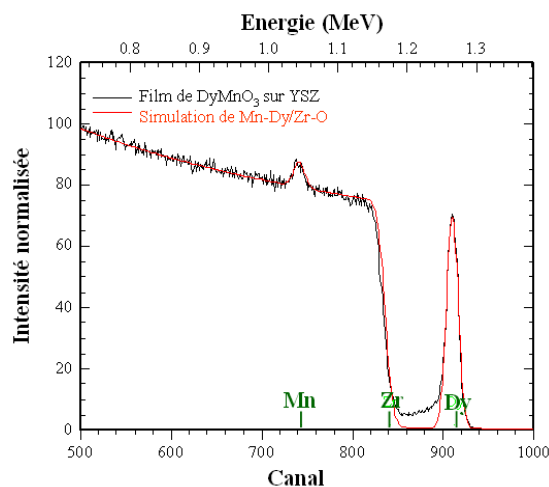


Figure 3.49 : mesure RBS et simulation d'un film de DyMnO_3 déposé sur YSZ.

Des mesures d'analyse chimique ont été effectuées par EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) avec un détecteur couplé à un microscope électronique à balayage, mais l'incertitude sur les résultats était beaucoup trop importante pour pouvoir conclure. Dans le cas des couches minces « la poire d'interaction » s'étend jusqu'au substrat (volume de l'ordre de quelques μm^3) et les corrections ZAF (corrections de numéro atomique, d'absorption et de fluorescence) réalisées par le logiciel de traitement des données ne sont donc pas adaptées à la caractérisation quantitative des couches minces. Les analyses se compliquent aussi pour YMnO₃ car l'élément yttrium est à la fois présent dans le film et dans le substrat.

Des mesures par microsonde de Castaing par WDS (*Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry*) ont donné des résultats plus précis. L'incertitude sur la composition est de l'ordre de 5% pour les films d'HoMnO₃, ErMnO₃, DyMnO₃ et TbMnO₃, et d'environ 10% pour les films d'YMnO₃. Pour vérifier la composition des films d'YMnO₃ des films ont aussi été élaborés sur des substrats de MgO (111) et des résultats similaires ont été obtenus.

Le rapport R/Mn mesuré dans les films a été comparé au rapport R/Mn de la solution de précurseurs injectée (**figure 3.50**). Une relation linéaire a été observée entre ces deux rapports. La stœchiométrie R/Mn de la solution de précurseurs à préparer pour élaborer un film de composition « idéale » R/Mn = 1.0 a été déduite des ajustements linéaires pour chacun des manganites. Dans la configuration actuelle du réacteur, ces rapports sont de :

- Y/Mn en solution = 1.0 ± 0.1 ,
- Ho/Mn en solution = 1.05 ± 0.05 ,
- Er/Mn en solution = 1.10 ± 0.05 ,
- Dy/Mn en solution = 1.20 ± 0.05 ,
- Tb/Mn en solution = 1.15 ± 0.05 .

Tous ces rapports sont assez proches (entre 1.0 et 1.2), les précurseurs des différentes terres rares devant probablement se décomposer de façon similaire.

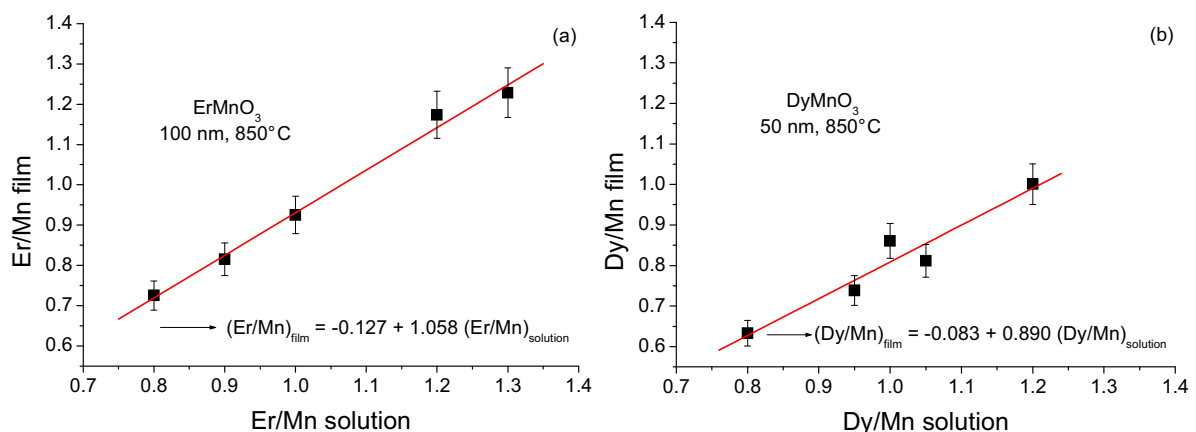


Figure 3.50 : composition R/Mn de films élaborés sur YSZ à 850°C en fonction de la stœchiométrie R/Mn en précurseurs dans la solution injectée, avec (a) R = Er et (b) R = Dy, mesurée par microsonde de Castaing. Les films d'ErMnO₃ font 100 nm d'épaisseur et les films de DyMnO₃ 50 nm.

2.2.2. Influence de la composition sur la structure des films

Nous avons élaboré les films à 850°C en faisant varier les rapports Er/Mn et Dy/Mn dans la solution de précurseurs de 0.8 à 1.3. Les films d'ErMnO₃ et de DyMnO₃ ont une épaisseur de 100 et 50 nm respectivement. Dans ces deux cas, nous avons obtenu des films de paramètre de maille c_2 proche de la valeur du massif lors de notre étude précédente (voir les **figures 3.35 et 3.36**)

Les diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ de ces films sont présentés sur la **figure 3.51**. Dans toute cette gamme de composition relativement large, la phase hexagonale est observée, ce qui est assez remarquable. Pour les films de DyMnO₃, une composition de Dy/Mn en solution égale à 0.8 conduit à la présence de Mn₃O₄ dans le film (raies h0h). Pour ErMnO₃, des phases secondaires très riches en Mn (Mn₃O₄) ou très riches en Er (Er₂O₃) sont parfois observées, mais pour des stœchiométries en solution plus extrêmes, comme respectivement 0.4 et 1.6. Il est cependant probable que ces phases soient déjà présentes pour des compositions proches, mais qu'elles ne soient pas détectables par diffraction des rayons X. Dans la gamme étudiée, les diffractogrammes semblent assez comparables. Nous observons le doublement des pics 00 ℓ , bien visible sur les raies 008 (**figure 3.34**).

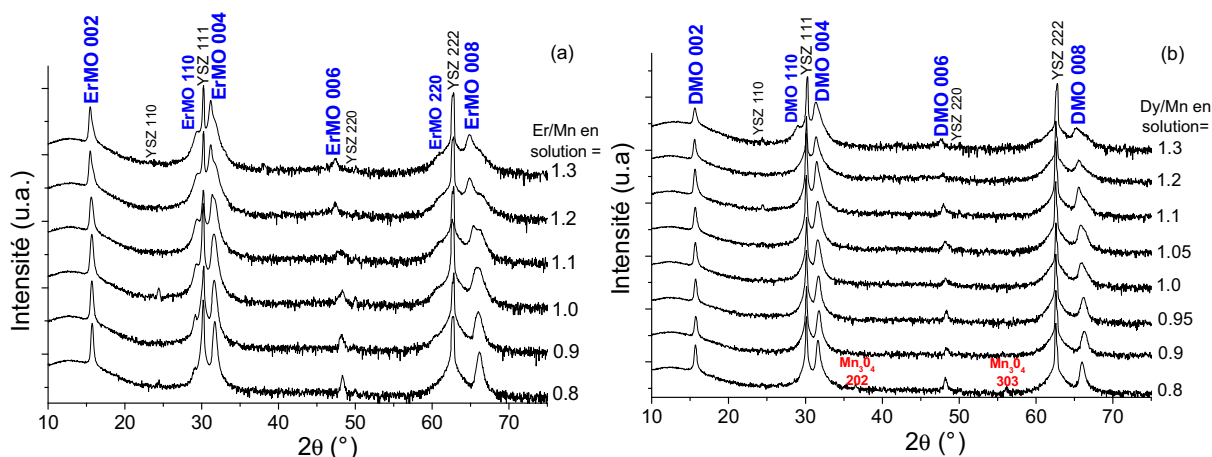


Figure 3.51 : diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ de films de composition variable (la composition en solution de précurseur est indiquée) pour des films (a) d'ErMnO₃ de 100 nm et (b) de DyMnO₃ de 50 nm ($T = 850^\circ\text{C}$). Les intensités sont en échelle logarithmique.

La **figure 3.52** présente les deux paramètres de mailles c_1 et c_2 mesurés sur la raie 008 (calibration réalisée par rapport à la position de la réflexion 222 du substrat).

Le paramètre c_2 augmente quand la proportion de terre rare en solution augmente. La variation est quasiment linéaire. La valeur de c_2 est inférieure à celle du massif quand la stœchiométrie R/Mn dans le film est inférieure à ~ 1 . Inversement, le paramètre c_2 est plus grand que le paramètre du composé massif quand la composition R/Mn est supérieure à ~ 1.05 . Une sous-stœchiométrie ou une sur-stœchiométrie cationique modifie donc le paramètre de maille du manganite.

L'évolution du paramètre c_1 est très différente. Ce paramètre est pratiquement constant pour des compositions R/Mn comprises entre 0.72 et ~ 1.00 ou 1.15. Ceci est tout à fait cohérent avec le fait que le paramètre c_1 correspond au paramètre d'une couche très contrainte en contact avec le substrat et que le paramètre de cette couche est déterminé par le substrat plutôt que par la composition du film. En revanche, lors de la relaxation des contraintes, la composition moyenne joue un rôle important dans la détermination du paramètre c_2 .

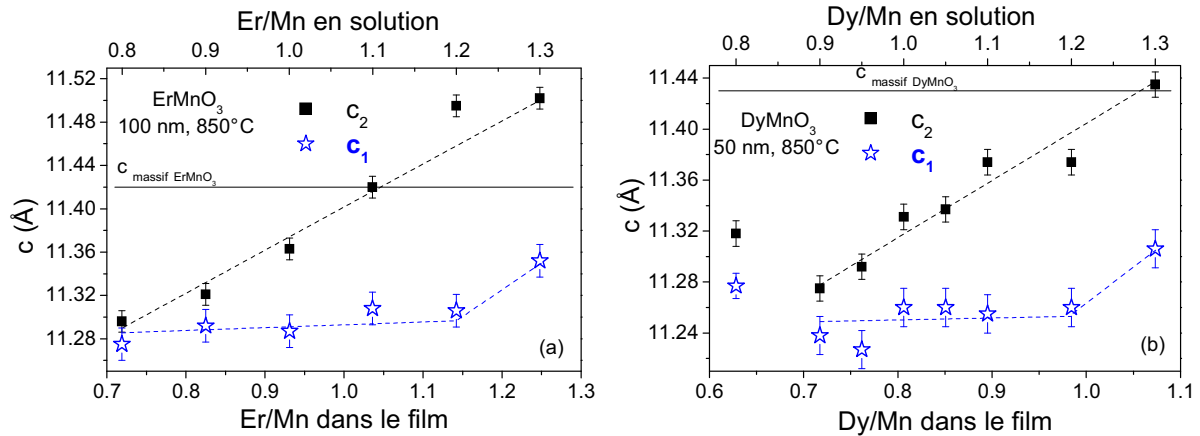


Figure 3.52 : paramètres de mailles c_1 et c_2 , calculés d'après la position des pics de la raie 008, en fonction de la composition R/Mn dans le film (mesurée par microsonde) et en solution pour des films : (a) d'ErMnO₃ de 100 nm d'épaisseur et (b) de DyMnO₃ de 50 nm, élaborés à 850°C sur YSZ.

La largeur à mi-hauteur des *rocking curves* est représentée sur la **figure 3.53** (et donc la qualité de l'épitaxie). Elle semble également être dépendante de la composition des films. Un minimum est observé, pour les deux films étudiés, près de la composition « idéale » du film R/Mn = 1.0. Une étude similaire a été réalisée pour les films d'YMnO₃, HoMnO₃ et TbMnO₃. Les plus faibles valeurs de FWHM ont été mesurées respectivement pour des rapports en solution Y/Mn = 1.0, Ho/Mn = 1.0 et Tb/Mn = 1.2. Ces minima correspondent donc aussi à la composition du film R/Mn = 1.0.

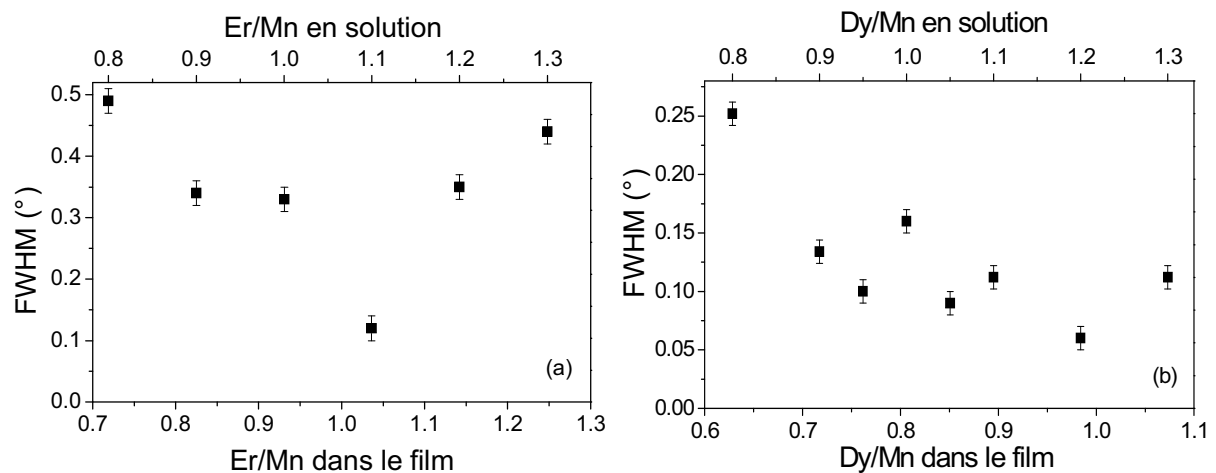


Figure 3.53 : largeur du pic à mi-hauteur des *rocking curves* mesurées sur la raie 004 en fonction de la stœchiométrie R/Mn dans le film (mesurée par microsonde) et en solution pour : (a) des films d'ErMnO₃ de 100 nm d'épaisseur et (b) des films de DyMnO₃ de 50 nm, élaborés à 850°C sur YSZ.

En conclusion de cette étude, il apparaît que les films de manganite RMnO₃ peuvent cristalliser dans une structure hexagonale dans un vaste domaine de composition moyenne. Le paramètre de maille c_2 résultant dépend fortement de la composition, ce qui pourrait expliquer la disparité de certains résultats de la littérature. Nous avons représenté ce paramètre c_2 pour les différents films élaborés, en reprenant l'évolution déterminée précédemment en fonction de l'épaisseur pour une composition donnée. La juxtaposition des différentes valeurs montre l'importance de la composition sur la valeur reportée pour une épaisseur donnée (**figure 3.54**).

Par ailleurs, nous observons que, pour certaines compositions, la valeur de c_2 est très fortement supérieure à celle du composé massif (par exemple, dans le cas du manganite ErMnO₃, $c_2 = 11.49$ Å pour une composition Er/Mn = 1.15). Ceci pourrait expliquer pourquoi, dans certains cas, de fortes valeurs de paramètres c ont été observées, en particulier pour HoMnO₃.

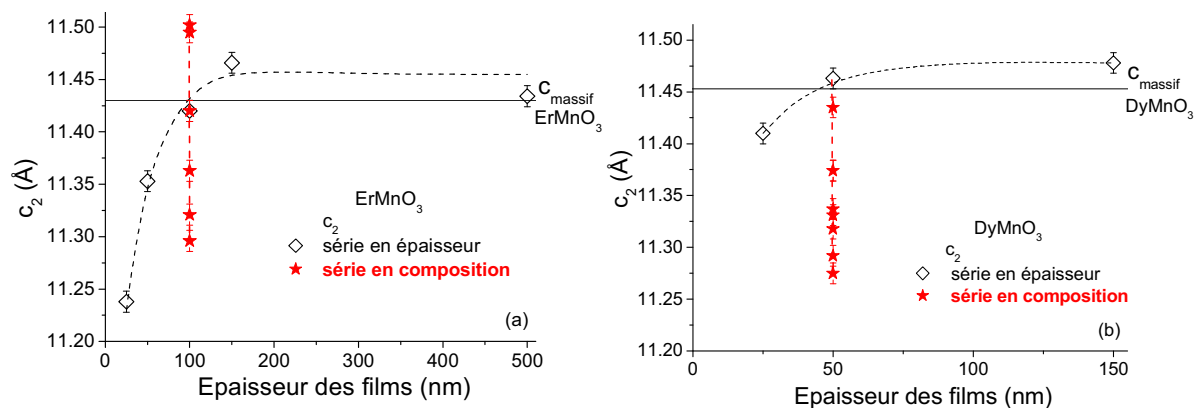


Figure 3.54 : paramètres de maille c_2 en fonction de l'épaisseur (a) de films d'ErMnO₃ et (b) de films de DyMnO₃ élaborés sur YSZ à 850°C. Les points correspondant aux différentes compositions pour les films de 100 nm (ErMnO₃) ou 50 nm (DyMnO₃) sont indiqués.

Il reste à comprendre ce que la composition moyenne mesurée représente.

- S'agit-il de la stœchiométrie de la phase hexagonale ? Dans ce cas, cela signifierait que la phase hexagonale admet une sous-stœchiométrie et une sur-stœchiométrie cationique.
- S'agit-il de défauts d'empilements (telle que l'intercalation de plans supplémentaires) ?
- S'agit-il de la présence de phases secondaires ? Dans ce cas, cela impliquerait que de telles phases pourraient contraindre la phase principale. Compte tenu des forts effets observés, cette hypothèse semble moins probable.
- S'agit-il de la formation d'une solution solide entre la phase hexagonale et une autre phase (la variation linéaire du paramètre c_2 serait cohérente avec une telle image) ?

Certains échantillons sont actuellement à l'étude dans le groupe de G. Van Tendeloo pour des observations en microscopie électronique en transmission. S'il s'agit de défauts étendus ou de phases secondaires, nous devrions pouvoir les imager.

Bilan sur la caractérisation structurale et microstructurale des films de manganites hexagonaux

Des films de manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 , avec $R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Dy}$ et Tb , ont été élaborés sur des substrats d'YSZ (111) et Pt (111)/Si par MOCVD. Ils sont orientés avec l'axe c , la direction de la polarisation ferroélectrique, perpendiculaire au substrat. Les films déposés sur YSZ sont épitaxiés, contrairement à ceux élaborés sur Pt/Si, car le platine utilisé n'est pas texturé dans le plan. Les films de DyMnO_3 et TbMnO_3 , normalement stables dans une structure orthorhombique, ont été obtenus dans une structure hexagonale par stabilisation épitaxiale. Les observations TEM et la diffraction électronique ont confirmé la structure hexagonale des films, et ont mis en évidence des cristallites d'orientation secondaire (plan (111) de ces inclusions parallèle à la surface du substrat), non détectés par diffraction des rayons X.

Concernant les films épitaxiés sur YSZ, la température de dépôt est optimale à $\sim 850^\circ\text{C}$ pour YMnO_3 et semble avoir peu d'influence pour les films stabilisés de DyMnO_3 (entre 825 et 925°C). Les films stabilisés sont plus lisses et présentent une meilleure qualité cristalline que les autres manganites grâce au meilleur accord de structures cristallines avec le plan (111) du substrat. Le désaccord de mailles avec YSZ conduit à une contrainte bi-axiale en tension dans le plan du substrat. Pour l'ensemble des manganites étudiés, nous avons mis en évidence la présence de deux paramètres de mailles hors-plan (notés c_1 et c_2), que nous avons attribuée à la présence de deux couches dans le film, l'une fortement contrainte à l'interface avec le substrat et l'autre partiellement ou totalement relaxée. Ce mécanisme particulier de relaxation des contraintes est également celui des manganites pérovskite tels que $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Nous avons également montré que la composition moyenne des films a un effet très important sur le paramètre de maille c_2 . Nous pouvons ainsi mieux comprendre les disparités de résultats reportés dans la littérature. L'évolution de c_2 avec la composition est linéaire. La valeur de c_2 peut parfois excéder fortement la valeur du composé massif. En revanche, c_1 est indépendant de la composition des films dans une large gamme, ce qui est cohérent avec le fait que ce paramètre est déterminé par le paramètre du substrat (film très contraint à l'interface).

Les films déposés sur Pt/Si sont de moins bonne qualité que ceux élaborés sur YSZ car le substrat est lui-même de moins bonne qualité (forte rugosité et forte dispersion de l'orientation de l'axe c autour de la normale au substrat). L'effet des différents paramètres de dépôt est donc plus difficile à cerner.

Après la caractérisation structurale des films, le prochain chapitre rapporte l'étude de leurs propriétés physiques.

**Chapitre 4 : caractérisation physique
des films de manganites hexagonaux
RMnO₃**

Chapitre 4 : caractérisation physique des films de manganites hexagonaux RMnO_3

Page :

Introduction	121
1. Caractérisation magnétique des films épitaxiés.	121
1.1. Etude magnétique des films par SQUID	122
1.2. Etude magnétique des films par diffraction des neutrons	126
1.2.1. Principe.....	127
1.2.2. Diffraction neutronique sur des manganites hexagonaux massifs	127
1.2.3. Conditions expérimentales de diffraction neutronique sur les films.....	131
1.2.4. Etude de films épais épitaxiés	132
1.2.4.1. Etude d'un film d' YMnO_3 (450 nm).....	132
1.2.4.2. Etude d'un film d' ErMnO_3 (500 nm)	134
1.2.4.3. Etude d'un film d' HoMnO_3 (500 nm)	135
1.2.4.4. Conclusion sur les films épais.....	136
1.2.5. Effet de l'épaisseur sur T_N : mesures sur des films d' YMnO_3 de 150 et 50 nm.....	136
1.2.6. Détermination de la taille moyenne des domaines magnétiques des films.....	140
2. Caractérisation électrique des films élaborés sur Pt/Si	144
2.1. Mesure des courants de fuite.....	145
2.2. Mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée et détermination de la constante diélectrique des films d' YMnO_3	147
3. Caractérisation magnétoélectrique des films en fonction de la température	153
4. Caractérisation optique des films par génération de second harmonique.....	156
4.1. Etude en configuration $k//z$ (propice à l'étude de l'ordre magnétique)	158
4.1.1. Origine du signal SHG en configuration $k//z$	158
4.1.2. Taille et distribution des domaines ferroélectriques liés aux orientations secondaires	160
4.1.3. Taille et distribution des domaines antiferromagnétiques dans les films.....	162
4.1.4. Comment remédier à la taille finie des domaines magnétiques et à la présence des orientations secondaires ?	162
4.2. Etude en configuration k non parallèle à z (45°) (propice à l'étude de l'ordre ferroélectrique)	164
Bilan sur la caractérisation physique des films de manganites hexagonaux	166

Chapitre 4 : caractérisation physique des films de manganites hexagonaux RMnO_3

Après la caractérisation structurale de films de manganites hexagonaux, le quatrième chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude de leurs propriétés physiques. Des manganites hexagonaux RMnO_3 , avec $R = \text{Y, Er, Ho, Dy et Tb}$, de différentes épaisseurs, ont été élaborés par MOCVD sur des substrats d'YSZ et Pt/Si. Les manganites de terres rares hexagonaux massifs sont multiferroïques à basse température. En effet, ils sont à la fois antiferromagnétiques ($T_N \sim 70 - 100 \text{ K}$) et ferroélectriques ($T_C \sim 800 - 1000 \text{ K}$). Mais qu'en est-il des propriétés physiques des manganites hexagonaux en couches minces ? Conservent-ils toujours ces mêmes propriétés ? Aux mêmes températures ? Et quelles sont les propriétés des films stabilisés de DyMnO_3 et TbMnO_3 ? Pour répondre à ces questions, les transitions magnétiques des films ont été étudiées par magnétométrie SQUID et par diffraction des neutrons. Des mesures électriques ont été effectuées à la température ambiante et la capacité des films a été mesurée en fonction de la température sous différents champs magnétiques. Des mesures optiques par génération de second harmonique ont également été entreprises, pour permettre de démontrer le caractère multiferroïque des films.

1. Caractérisation magnétique des films épitaxiés

Les manganites de terres rares hexagonaux sont antiferromagnétiques. Comme détaillé dans le chapitre 1, les spins du manganèse s'ordonnent antiferromagnétiquement dans un réseau triangulaire à 120° dans le plan (a, b), à des températures de Néel T_N et dans des structures magnétiques différentes selon la terre rare considérée (voir les **figures 1.19 à 1.21**). De plus, dans le cas du composé HoMnO_3 , une réorientation de 90° des spins dans le plan basal a lieu à une température T_{SR} inférieure à T_N . Cette température peut varier sensiblement selon les échantillons mesurés [**communication privée de M. Fiebig**].

Les températures T_N et T_{SR} des composés étudiés sont récapitulées dans le **tableau 4.1** pour les composés sous forme massive. Ces valeurs ont été mesurées par diffraction des neutrons et par mesure optique par génération de second harmonique, ou par magnétométrie SQUID dans le cas de DyMnO_3 . A notre connaissance, le manganite TbMnO_3 n'a jamais été stabilisé dans une structure hexagonale en massif.

	YMnO_3	HoMnO_3	ErMnO_3	DyMnO_3
T_N (K)	70 - 80	72 - 76	79 - 80	78
T_{SR} (K)		33 - 50		
Références	Mun00-Park02	Fie02-Koe64-Lon02- Muno01-Vaj06	Koe64-Park02	Kam04

Tableau 4.1 : température de Néel T_N et température de réorientation des spins T_{SR} des manganites hexagonaux massifs étudiés.

Il est intéressant d'étudier s'il existe aussi une mise en ordre antiferromagnétique dans les films minces de manganites hexagonaux, et le cas échéant, si elle s'effectue à la même température que pour le composé massif. Peu de données expérimentales de la détermination de T_N de films de manganites hexagonaux existent dans la littérature. Seuls N. Fujimura et ses collaborateurs donnent une valeur de T_N (130 K), déterminée par mesure d'aimantation au SQUID pour YMnO₃ [Fuj07]. Ils n'expliquent pas pourquoi cette valeur est si importante par rapport au composé massif. Pour des films d'HoMnO₃, le groupe de T. W. Noh observe des anomalies de l'aimantation et de l'inverse de la susceptibilité vers 50 et 38 K, attribuées respectivement à T_N et à T_{SR} [Mur07]. Le groupe de K. Dörr ne détecte quant à lui aucune anomalie de l'inverse de la susceptibilité de films d'HoMnO₃ [Kim07a]. Concernant DyMnO₃, le groupe de T. W. Noh observe des variations d'aimantation vers 60 et 40 K dans des films de 50 nm, attribuées également respectivement à T_N et à T_{SR} . Ils observent aussi un cycle d'hystérésis ferromagnétique en mesurant l'aimantation en fonction du champ magnétique à 4.2 K [Lee07a]. Enfin, concernant TbMnO₃, le même groupe a mesuré des déviations de la susceptibilité magnétique vers 70, 45 et 7 K dans un film de 50 nm, attribuées respectivement à T_N , T_{SR} et à l'arrangement ferromagnétique des spins du terbium. Ce film présente également un cycle d'hystérésis ferromagnétique à 4 K [Lee06b-Lee07c].

1.1 Etude magnétique des films par SQUID

L'aimantation des films épitaxiés, élaborés sur les substrats d'YSZ, a été mesurée en fonction de la température avec un magnétomètre à SQUID à l'Institut Néel (Grenoble). La **figure 4.1** présente des courbes d'aimantation mesurées sous 0.2 T de films de manganites de différentes terres rares et différentes épaisseurs, avec le champ magnétique parallèle à l'axe *c*. Les mesures ont été réalisées après refroidissement en champ nul (*ZFC – Zero Field Cooled*) et les valeurs d'aimantation présentées sont celles après soustraction de la contribution du substrat. L'inverse de l'aimantation est aussi représenté sur chaque graphique.

Les courbes d'aimantation ne présentent pas d'anomalies claires pouvant indiquer une transition antiferromagnétique. Ceci est en accord avec la plupart des résultats reportés dans la littérature sur ce type de couches minces. Il faut souligner que la variation de susceptibilité mesurée sur des monocristaux est déjà très faible, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \mu_B / (\text{fu} \cdot \text{T})$ pour YMnO₃ par exemple (avec *H* perpendiculaire à *c*) [Bel07].

Il est seulement possible d'observer qu'à des températures supérieures à environ 100 K les films sont paramagnétiques, puisque l'inverse de l'aimantation est proportionnel à la température. Pour $T < \sim 100$ K, une déviation de l'état paramagnétique est observée, avec une température de Curie-Weiss θ_{CW} négative (température à aimantation nulle extrapolée de l'ajustement linéaire), indiquant des interactions antiferromagnétiques.

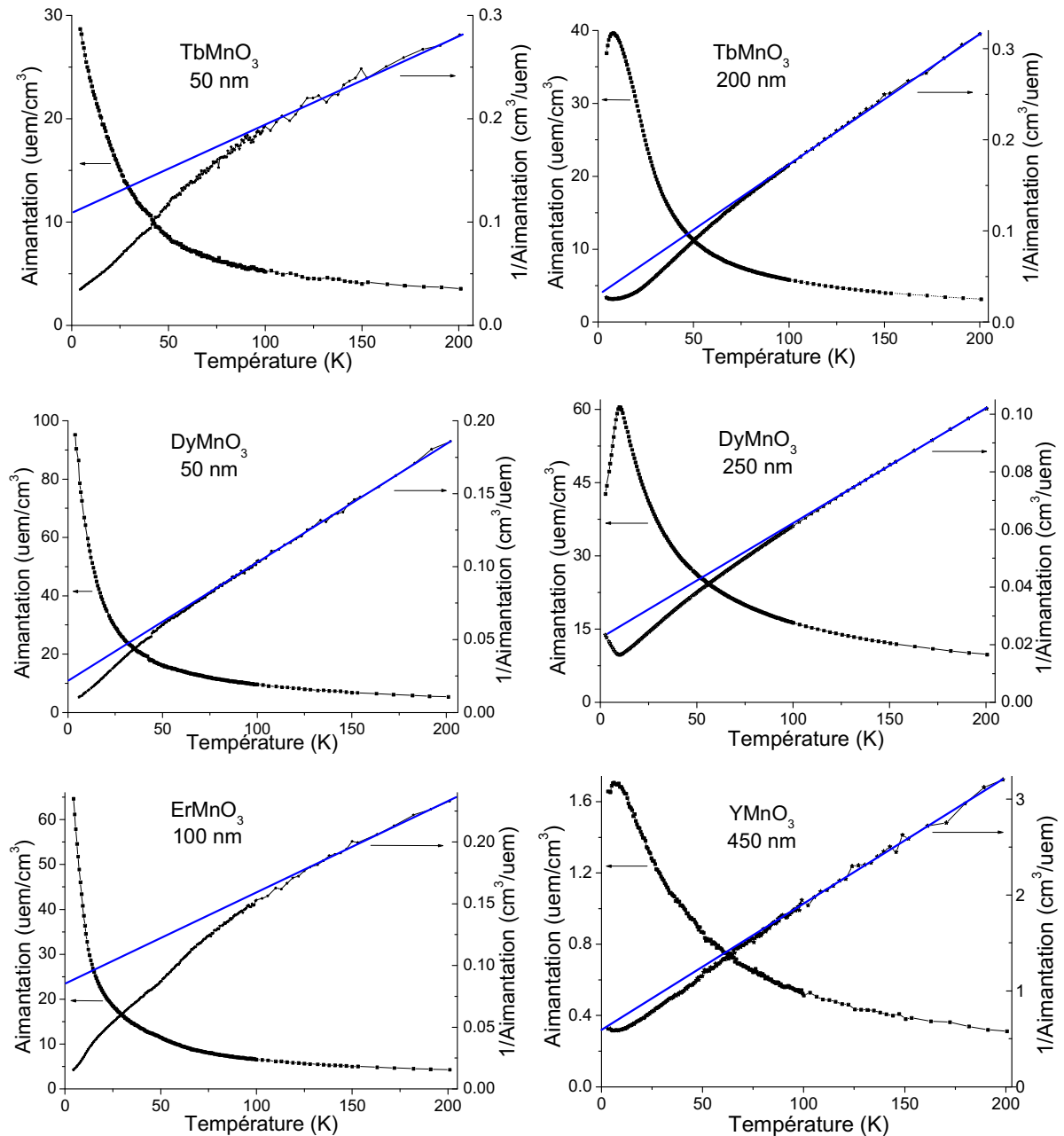


Figure 4.1 : aimantation, et inverse de l'aimantation, en fonction de la température de films de RMnO_3 de différentes épaisseurs élaborés sur YSZ à 850°C - aimantation mesurée sous 0.2 T avec $H//c$, en ZFC et après soustraction de la contribution du substrat.

Des mesures ont aussi été effectuées sous 0.1 T et avec le champ magnétique perpendiculaire à l'axe c . Les mesures sont présentées pour des films épais de manganites (500 nm d'épaisseur) sur la **figure 4.2**. Les mêmes tendances ont été obtenues : les films sont paramagnétiques pour des températures supérieures à 100 K, et, en deçà, des interactions antiferromagnétiques sont observées, mais il est difficile d'en déduire une température de Néel exacte.

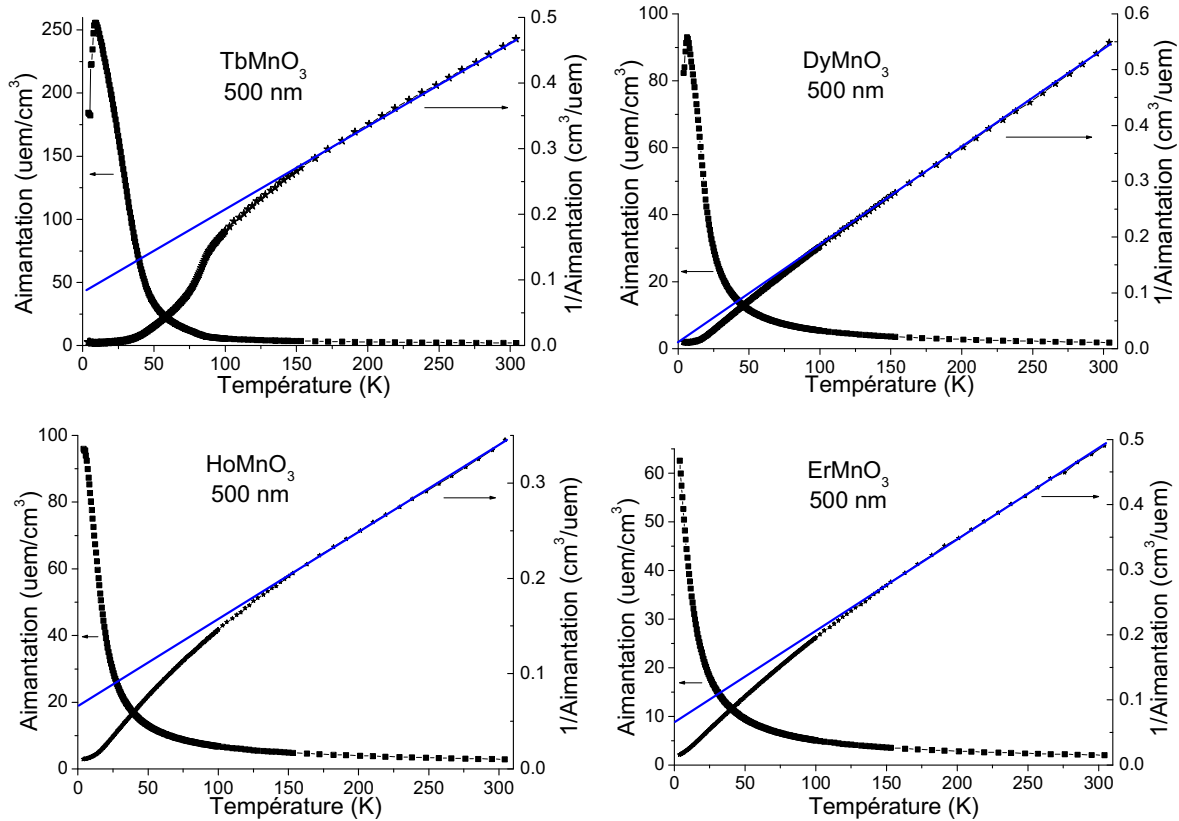


Figure 4.2 : aimantation, et inverse de l'aimantation, en fonction de la température de films de RMnO₃ de 500 nm d'épaisseur déposés sur YSZ à 850°C - aimantation mesurée sous 0.1 T avec $H \perp c$, en ZFC et après soustraction de la contribution du substrat.

Les mesures présentées ont été effectuées après refroidissement sous champ nul (ZFC). On n'attend aucune différence dans le cas d'un composé antiferromagnétique entre mesures ZFC et FC (*Field Cooled* - refroidissement sous champ). Ceci a bien été confirmé dans le cas de films d'YMnO₃, comme le montre la **figure 4.3a**. Un résultat similaire a été reporté par Munoz *et al.* pour une poudre d'YMnO₃ [Muno00].

Pour les autres composés, nous observons en général une différence à basse température (< 10 K), liée à la mise en ordre ferromagnétique des moments de terre rare. Ceci est illustré sur la **figure 4.3c** pour un film de TbMnO₃. Cette composante ferromagnétique est confirmée pour des températures inférieures à 10 K, par des cycles d'hystérésis $M(H)$. Deux exemples sont présentés sur la **figure 4.4** pour ErMnO₃ (100 nm) et TbMnO₃ (500 nm). Un cycle d'hystérésis est obtenu à 4 K, mais n'est déjà plus observé à 30 K.

Il faut cependant noter que, pour certains échantillons, une différence importante est relevée en deçà de ~ 50 K entre courbes ZFC et FC. Ceci est illustré sur la **figure 4.3b** pour un film d'ErMnO₃. Un comportement très similaire a été reporté par le groupe de T. W. Noh sur des films de DyMnO₃, TbMnO₃ et HoMnO₃ [Lee07abc-Mur07] (**figure 4.5a**) ou par A. Munoz *et al.* [Muno00] sur une poudre de ScMnO₃ (**figure 4.5b**). T. W. Noh *et al.* proposent un comportement de type verre de spin. Nous pensons plutôt qu'il s'agit de l'apparition d'une faible composante ferromagnétique dans les films, comme le suggèrent

également A. Munoz *et al.* [Muno01]. On peut penser à un *canting* des moments Mn³⁺ en dehors du plan basal (a, b). L'origine de ce *canting* reste à déterminer.

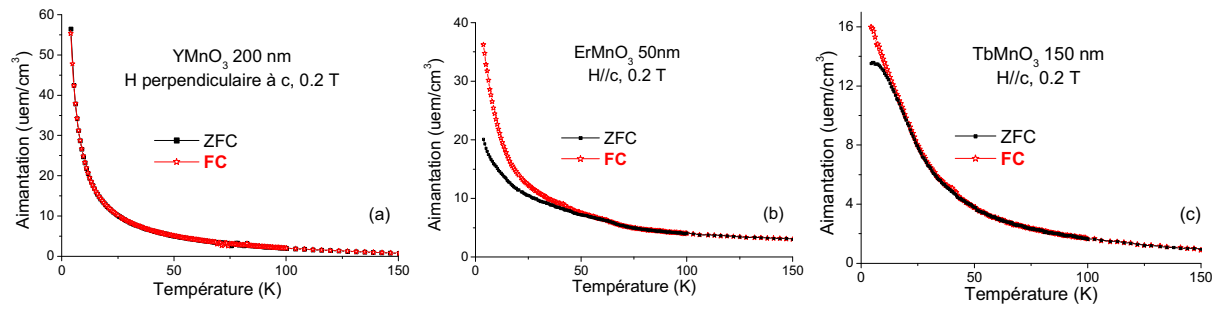


Figure 4.3 : aimantation en fonction de la température de films de RMnO₃ déposés sur YSZ à 850°C : (a) YMnO₃ 200 nm (b) ErMnO₃ 50 nm et (c) TbMnO₃ 150 nm - aimantation mesurée sous 0.2 T en ZFC et FC (sous 0.2 T) et après soustraction de la contribution du substrat.

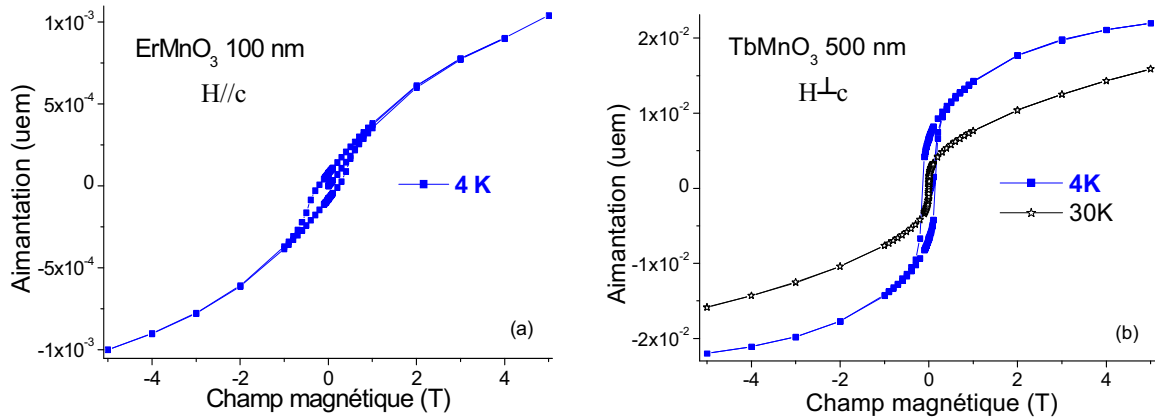


Figure 4.4 : aimantation en fonction du champ magnétique (a) d'un film d'ErMnO₃ de 100 nm d'épaisseur avec H//c et (b) d'un film de TbMnO₃ de 500 nm d'épaisseur avec H⊥c - films élaborés sur YSZ à 850°C.

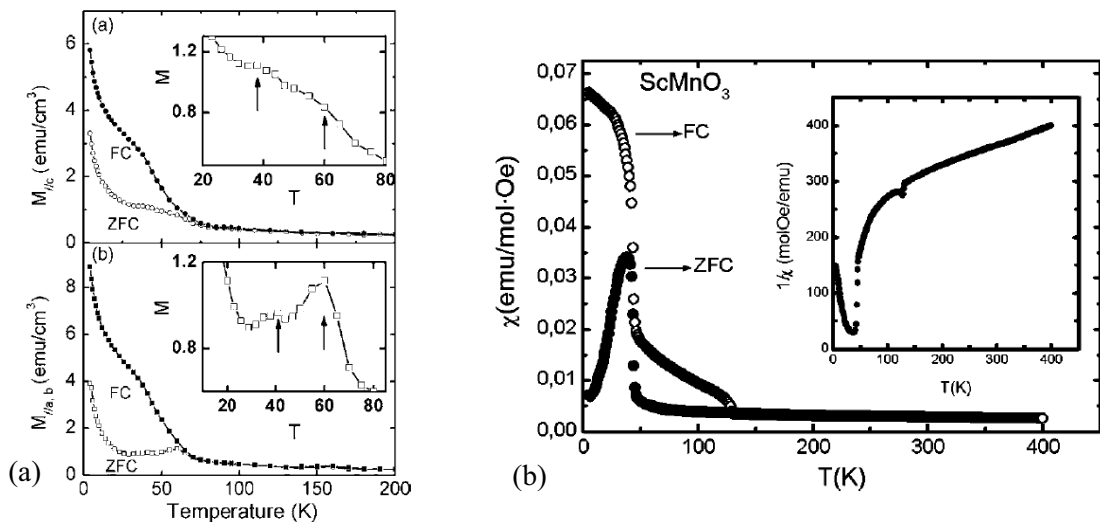


Figure 4.5 : (a) aimantation en fonction de la température d'un film de DyMnO₃ de 50 nm – aimantation mesurée en ZFC et FC sous 0.01 T [Lee07a]. (b) Susceptibilité et inverse de la susceptibilité en fonction de la température d'une poudre de ScMnO₃ - susceptibilité mesurée en ZFC et FC sous 0.05 T [Mun00].

En conclusion, les mesures SQUID effectuées permettent d'observer un comportement antiferromagnétique des films de manganites hexagonaux en deçà d'environ 100 K et un comportement ferromagnétique à 4 K. Il n'est cependant pas possible de déterminer une valeur exacte de θ_{CW} et T_N . En effet, la contribution paramagnétique du substrat est importante et des erreurs peuvent être faites lors de la soustraction de cette contribution. Des incertitudes émanent de la mesure de la surface de l'échantillon étudié. La contribution du substrat peut aussi légèrement différer d'un substrat à l'autre, en fonction par exemple d'impuretés dans le substrat. Les quelques valeurs de T_N déterminées sur des couches minces par l'ajustement linéaire de la courbe $1/M(T)$ dans l'état paramagnétique et reportées dans la littérature, sont donc peu fiables selon nous.

Etant donnée l'imprécision sur la détermination de T_N , il n'est raisonnablement pas non plus possible de déterminer l'évolution de la transition en fonction de l'épaisseur des films ou de la terre rare considérée. De plus, comme nous le verrons dans le chapitre suivant sur l'étude de multicouches, il faut être très prudent sur l'attribution de températures de transitions magnétiques à des anomalies présentes vers 40 K. Ces anomalies peuvent être dues à la présence, même en faible quantité, d'oxyde de manganèse Mn_3O_4 qui présente une importante anomalie de l'aimantation à 42 K.

1.2 Etude magnétique des films par diffraction des neutrons

Nous avons cherché à mettre en évidence de façon plus tangible la mise en ordre antiferromagnétique et à déterminer la (ou les) température(s) d'ordre. Pour ce faire, nous avons étudié des films par diffraction des neutrons, au Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS - Saclay), en collaboration avec Stéphane Pailhès, Sylvain Petit et Charles Simon. Cette technique est très puissante pour l'étude de composés antiferromagnétiques, mais ne peut se faire en routine.

Une première campagne de mesures a été réalisée pendant une semaine en avril 2008 sur des films épais d' $YMnO_3$, $ErMnO_3$ et $HoMnO_3$ (450 - 500 nm), élaborés à 850°C sur des substrats d'YSZ. Nous avons choisi, dans un premier temps, d'étudier des films épais pour deux raisons :

- ✓ la diffraction neutronique requiert normalement un volume d'échantillon relativement important. Cependant, les progrès techniques réalisés sur les spectromètres récents permettent d'envisager l'étude de couches. Des films de 500 nm semblaient être un bon compromis.
- ✓ Les films de 500 nm d'épaisseur sont relaxés (ou en grande partie) et il est intéressant de comparer les résultats à ceux du massif.

Pendant une seconde campagne de mesures en octobre 2008, nous avons mesuré deux films d' YMnO_3 de 150 et 50 nm afin d'étudier l'effet de l'épaisseur sur la valeur de T_N .

A chaque fois, nous nous sommes attachés à la mise en évidence de la (ou des) transition(s) antiferromagnétique(s) des moments de Mn. Nous n'avons pas cherché à étudier la mise en ordre des moments de terre rare (Er, Ho) pour des températures inférieures à ~ 10 K. Nous n'avons pas non plus étudié la nature du couplage entre plans magnétiques (voir la **figure 4.15**).

1.2.1. Principe

Dans un matériau antiferromagnétique, pour $T \leq T_N$, une structure périodique d'ions magnétiques se forme et l'interaction entre les moments magnétiques des neutrons et la structure magnétique permet d'obtenir un signal de diffraction mesurable [Shu49]. La diffraction des neutrons est non seulement sensible à la structure cristalline, mais aussi à la structure magnétique. Quand les moments s'ordonnent antiferromagnétiquement, de nouveaux pics peuvent apparaître, à des positions éventuellement interdites dans la structure cristalline. L'étude de ces pics permet d'observer les transitions magnétiques.

1.2.2. Diffraction neutronique sur des manganites hexagonaux massifs

Les premières études de diffraction neutronique sur des manganites hexagonaux massifs ont été réalisées par les groupes de E. F. Bertaut et W. C. Koehler dans les années 1960 [Bert63c-Bert64-Koe64] pour déterminer la structure magnétique de ces composés.

Les manganites hexagonaux cristallisent dans une structure de groupe d'espace $P6_3cm$. De façon générale, les raies $0k\ell$, avec k impair et ℓ impair, sont interdites dans cette structure. Par ailleurs, la raie 001 est, soit très faible, soit nulle, selon la terre rare considérée. Aussi, si ces raies $0k\ell$ (k et ℓ impairs) ou 001 sont observées, elles ont donc une origine magnétique. Rappelons que les manganites ont des structures magnétiques différentes en fonction de la nature de la terre rare. Nous donnons sur la **figure 4.6** les symétries reportées par M. Fiebig *et al.* pour les différents composés [Fie00a]. Les pics magnétiques observés en diffraction neutronique peuvent donc différer d'un manganite hexagonal à l'autre.

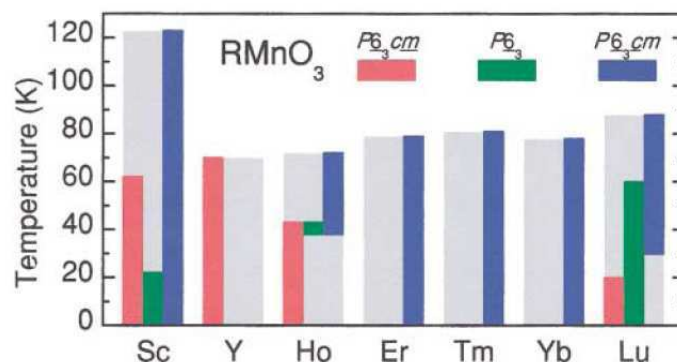


Figure 4.6 : symétries magnétiques des différents manganites de terres rares hexagonaux en fonction de la température [Fie00a].

Pour $T \leq T_N$, YMnO_3 a une symétrie magnétique de type $P6_3cm$. Dans cette symétrie, la raie 011 est purement magnétique (et plus généralement tous les pics $0k\ell$, avec ℓ impair), mais de faible intensité. Le pic 010 est aussi essentiellement magnétique et de plus forte intensité, comme observé par E. F. Bertaut *et al.* ou par A. Munoz *et al.* sur les **figures 4.7 et 4.8a** [Bert63c-Bert64-Muno00]. Ils ont mesuré le diagramme de diffraction neutronique d'une poudre d' YMnO_3 à différentes températures et ont observé une augmentation de l'intensité des raies 011 et 010 à basse température. Th. Lonkai *et al.* ont des résultats semblables pour une poudre d' $\text{YMnO}_{3-\delta}$, avec $\delta = 0.29$ (**figure 4.8b**) [Lon02].

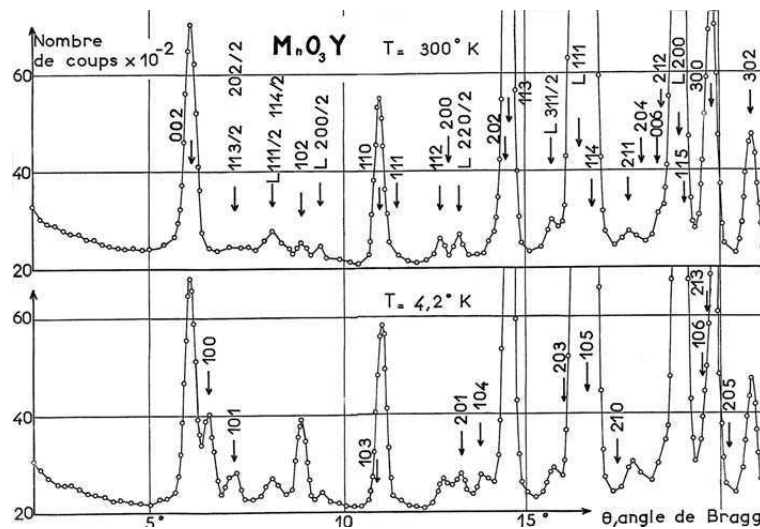


Figure 4.7 : diagramme de diffraction neutronique à 4.2 et 300 K d'une poudre d' YMnO_3 [Bert63c-Bert64].

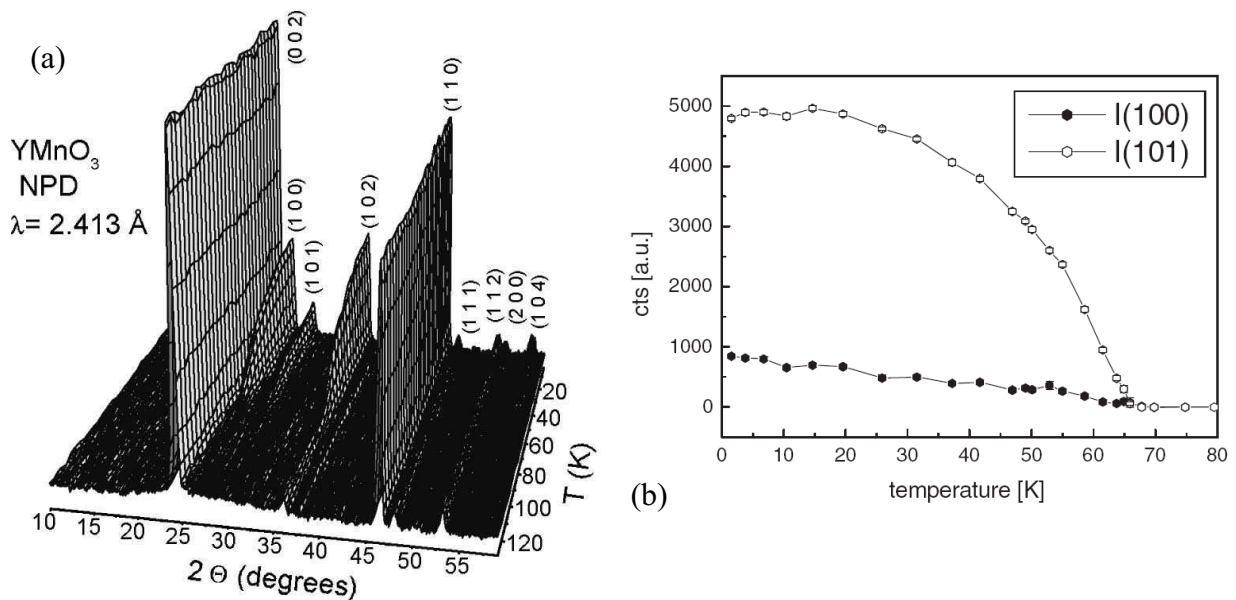


Figure 4.8 : (a) diagramme de diffraction neutronique en fonction de la température d'une poudre d' YMnO_3 [Muno00]. (b) Intensité des raies 010 et 011 d'une poudre d' $\text{YMnO}_{3-\delta}$, avec $\delta = 0.29$, mesurée en fonction de la température par diffraction des neutrons [Lon02].

Pour le composé ErMnO₃, la symétrie magnétique est différente ($P6_3cm$) de celle d'YMnO₃ et ainsi les intensités relatives de certains pics sont différentes. Alors que l'intensité de la raie 010 est beaucoup plus forte que l'intensité de la raie 011 pour le manganite YMnO₃, la situation est inversée pour ErMnO₃ : comme mesuré par W. C. Koehler *et al.*, le pic 011 est plus intense que le pic 010 (**figure 4.9**) [Koe64].

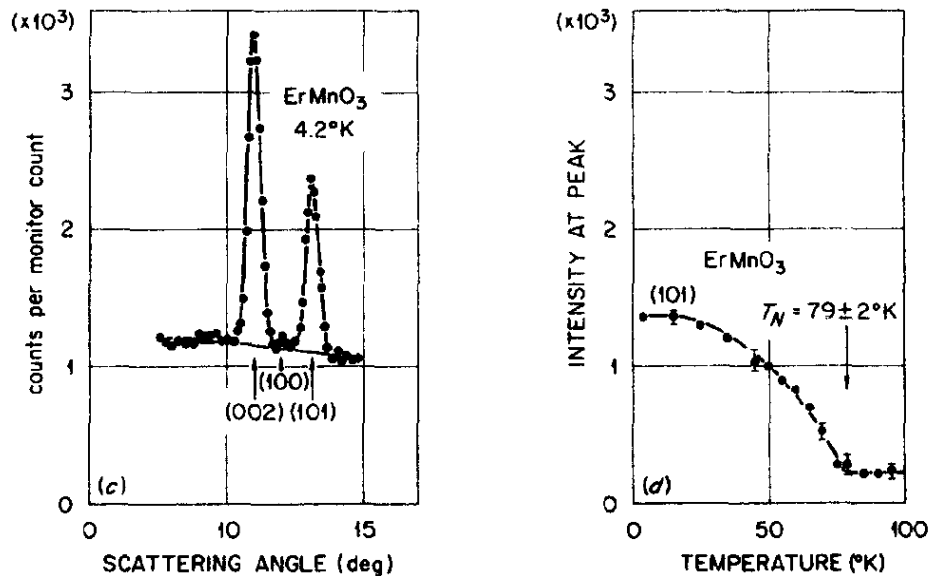


Figure 4.9 : diagramme de diffraction neutronique d'une poudre d'ErMnO₃ et intensité de la raie 011 en fonction de la température [Koe64].

Enfin, le diagramme de phase du composé HoMnO₃ est beaucoup plus complexe. Plusieurs transitions magnétiques sont reportées. Dans l'état massif, les spins des ions manganèse s'ordonnent vers $T_N \sim 72 - 76$ K [Muno01-Koe64-Lon02] dans la même symétrie que le manganite ErMnO₃ ($P6_3cm$). Une réorientation des moments de 90° dans le plan basal a lieu à plus basse température T_{SR} . Cette température est donnée à 33 K [Fie02], 42 K [Lon02-Vaj06], 45 K [Muno01] ou 50 K [Koe64] selon les groupes. La réorientation a lieu sur plus de 10 K d'intervalle et entraîne un changement de symétrie magnétique. En deçà de T_{SR} , la symétrie magnétique du composé HoMnO₃ est la même que celle du manganite YMnO₃ ($P6_3cm$). W.C. Koehler *et al.* et Th. Lonkai *et al.* montrent que le rapport des intensités des raies 010 et 011 change soudainement vers T_{SR} (**figures 4.10 et 4.11**) [Koe64-Lon02]. Toutes les expériences de diffraction neutronique sur des composés massifs d'HoMnO₃ indiquent que la raie 011, qui est interdite dans le groupe d'espace $P6_3cm$, apparaît en dessous de T_N et son intensité diminue fortement à T_{SR} et en dessous. De plus, la raie 010, qui est interdite dans la symétrie magnétique entre T_{SR} et T_N , apparaît intensément dans la phase magnétique en dessous de T_{SR} (**figures 4.10 à 4.12**) [Koe64-Lon02-Muno01-Vaj06].

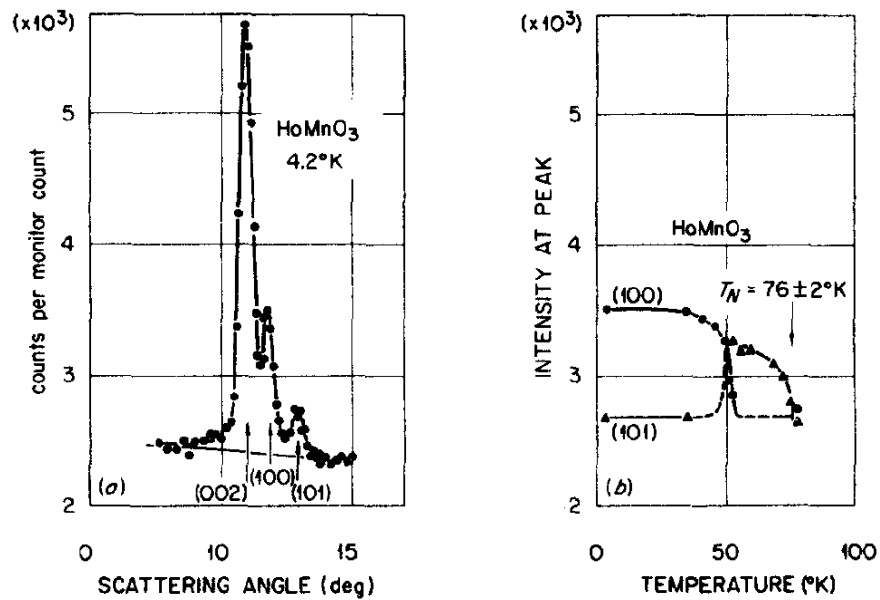


Figure 4.10 : diagramme de diffraction neutronique d'une poudre d' HoMnO_3 et intensité des raies 010 et 011 en fonction de la température [Koe64].

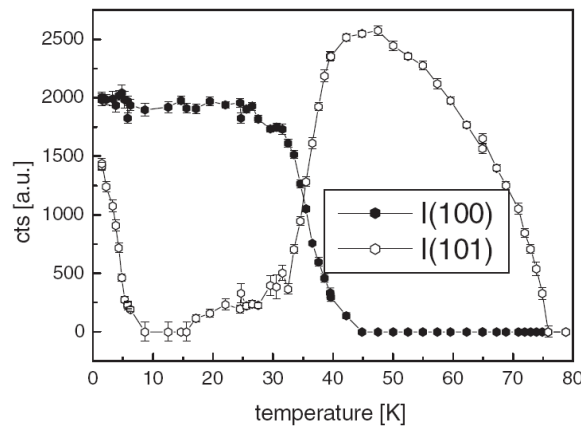


Figure 4.11 : intensité des raies 010 et 011 mesurée par diffraction des neutrons sur une poudre d' HoMnO_3 en fonction de la température [Lon02].

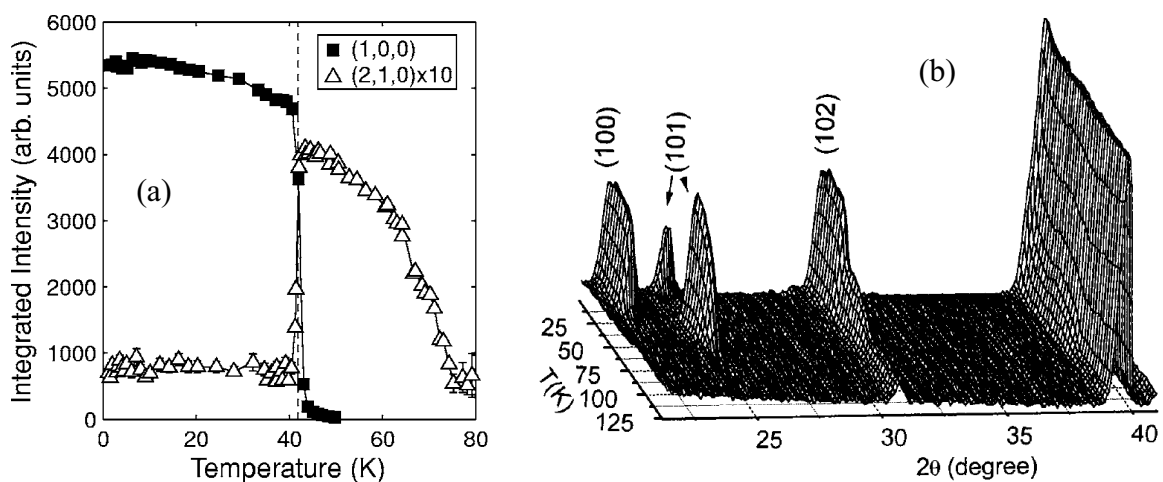


Figure 4.12 : (a) intensité des raies 010 et 210 d'une poudre d' HoMnO_3 mesurée en fonction de la température par diffraction des neutrons [Vaj06]. (b) Diagramme de diffraction neutronique en fonction de la température d'une poudre d' HoMnO_3 [Muno01].

1.2.3. Conditions expérimentales de diffraction neutronique sur les films

Le dispositif expérimental a été détaillé au chapitre 2. Nous rappelons ci-dessous la géométrie de mesure.

Le plan de diffusion étudié est défini par les directions $[1\bar{1}0]$ et $[111]$ du substrat et donc $[010]$ et $[001]$ du film (**figure 4.13a**). Etant donnée cette configuration, seules les raies $0k\ell$ du film de manganite peuvent être mesurées. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des raies magnétiques 010 et 011 . Les raies peuvent être mesurées en réalisant des *scans* longitudinaux, selon q_k ou q_ℓ , ou des balayages transversaux, selon q_k et q_ℓ , comme schématisé sur la **figure 4.13bcd**. Nous avons réalisé des mesures entre 10 et 300 K dans un dispex.

Lors de l'étude des films épais (450 - 500 nm), l'amplitude du vecteur de diffusion a été $k_i = k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$. Pour l'étude des films plus minces d'YMnO₃ (150 et 50 nm), l'amplitude choisie a été $k_i = k_f = 2.570 \text{ \AA}^{-1}$ (pour avoir un flux optimal).

Avant de mesurer nos échantillons, les réglages ont d'abord été effectués sur le substrat YSZ (le centrage a été réalisé sur les raies 111 et $2\bar{2}0$ du substrat).

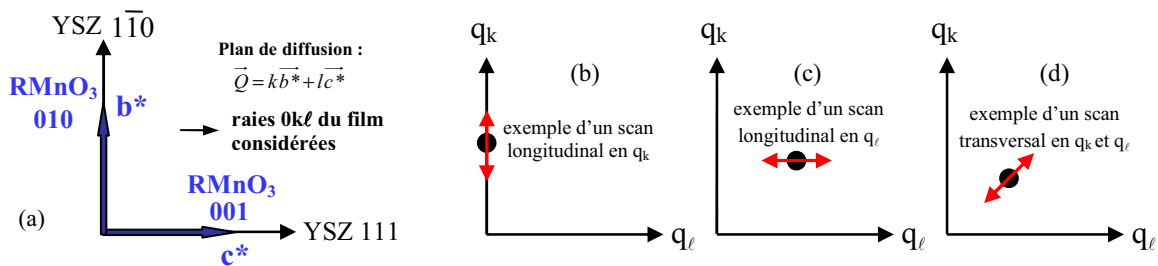


Figure 4.13 : (a) schéma du plan de diffusion utilisé lors des mesures de diffraction neutronique, défini par les directions $[1-10]$ et $[111]$ du substrat YSZ (les axes ne sont pas à l'échelle). Dans cette configuration seules les raies $0k\ell$ du film peuvent être mesurées. Exemple d'un *scan* longitudinal en (b) q_k ou (c) q_ℓ et (d) d'un *scan* transversal en q_k et q_ℓ .

Dans la suite de ce travail, toutes les raies de diffraction neutronique présentées ont été ajustées par une gaussienne (avec une contribution linéaire ajoutée pour le bruit de fond).

1.2.4. Etude de films épais épitaxiés

1.2.4.1. Etude d'un film d'YMnO₃ (450 nm)

Après réglage sur les pics du substrat, nous avons mesuré le pic 006 du film. Nous en avons déduit un paramètre de maille de 11.37 Å, valeur proche du paramètre $c_2 = 11.40$ Å déterminé par diffraction des rayons X.

Plusieurs raies ont été mesurées à 11 K pour étudier la structure magnétique du film à basse température ; celles-ci sont présentées sur la **figure 4.14**. La raie 011, interdite dans le groupe d'espace de la structure cristalline $P6_3cm$, est par exemple présente à basse température. La raie $0\bar{1}\bar{1}$ magnétique, de faible intensité, a aussi été observée, tout comme la raie 013. La raie 012 qui possède à la fois une contribution magnétique et nucléaire est présente, contrairement à la raie 003 qui n'est ni nucléaire ni magnétique. Une étude complète de tous les pics n'a pas été possible, mais ces observations laissent supposer que le film d'YMnO₃ a une structure magnétique semblable à celle mesurée pour un composé massif à basse température. Par contre, le rapport d'intensité entre les raies 010 et 011 est moins important que prévu. Pour notre film ce rapport est d'environ 1.9, alors qu'il devrait plutôt être de l'ordre de 2.8 [Bert63c-Bert64]. Or ce rapport d'intensité est très sensible à la détermination de l'anisotropie dans le plan (a, b), c'est à dire à la valeur de l'angle φ du motif d'arrangement magnétique triangulaire du manganite (angle φ de la **figure 4.15**). L'anisotropie dans le plan (a, b) du film est donc peut-être différente de celle d'un composé massif où $\varphi = 0^\circ$. Seule une étude plus approfondie de l'ensemble des raies pourrait permettre de conclure.

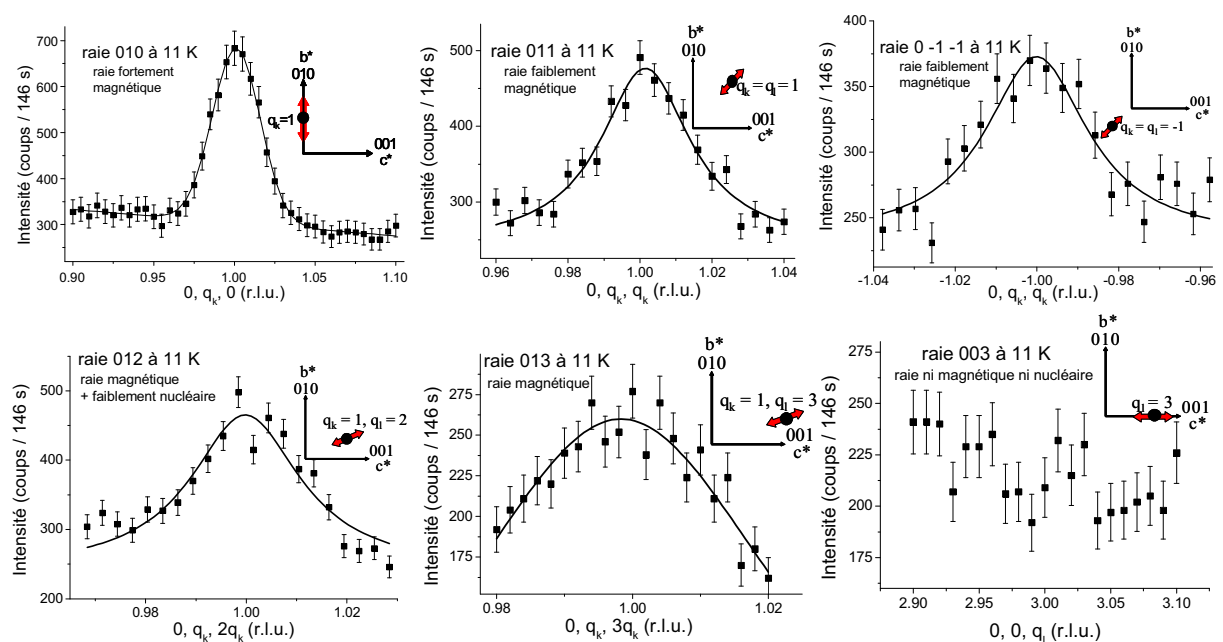


Figure 4.14 : exemples de raies (010, 011, 0-1-1, 003, 012 et 013) mesurées à 11 K sur le film épais d'YMnO₃. Les axes x sont donnés en unité de réseau réciproque.

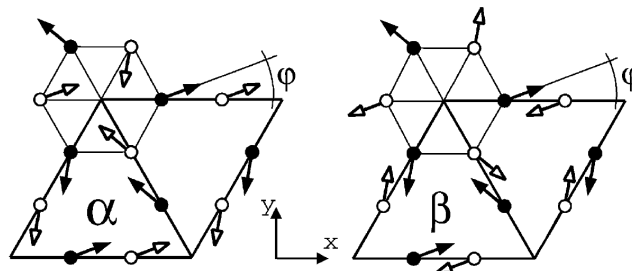


Figure 4.15 : motifs d'arrangement magnétique dans le plan (a, b) des manganites hexagonaux. Les symboles clairs et sombres correspondent à deux plans voisins à $z = 0$ et $z = c/2$. Le couplage entre plans adjacents est ferromagnétique dans la structure α et antiferromagnétique dans la structure β [Lot01].

Un *scan* longitudinal en q_k a été effectué autour de la raie 010 à différentes températures, entre 11 et 60 K (**figure 4.16a**). L'intensité du pic obtenu augmente fortement quand la température diminue et la position maximale du pic reste centrée autour de $q_k = 1$ pour toutes les températures. Ces observations sont en bon accord avec les données sur les composés d' YMnO_3 dans l'état massif [Bert63c-Bert64-Muno00-Lon02] et montrent qu'il y a une transition antiferromagnétique, avec une maille magnétique qui est identique à la maille chimique.

L'intensité du maximum de la raie 010 a été mesurée en fonction de la température (**figure 4.16b**). L'augmentation de l'intensité de la raie 010 est bien retrouvée, avec une température de transition à environ $T_N = 68 \pm 2$ K. Au-delà de cette température, l'intensité est constante et est identique à l'intensité du bruit de fond (représentée par les étoiles bleues sur la figure). Cette valeur de T_N est inférieure d'environ 10 K aux valeurs reportées pour le composé massif, dans lequel les moments magnétiques des ions manganèse s'ordonnent entre 70 [Muno00] et 80 K [Park02]. Cependant, cette valeur est similaire à $T_N = 66.3$ K donnée pour un échantillon d' $\text{YMnO}_{3-\delta}$ avec $\delta = 0.29$ [Lon02]. Il est donc possible qu'il y ait une sous-stœchiométrie en oxygène dans nos films. Les méthodes que nous avons utilisées pour mesurer la composition des films ne permettaient pas de déterminer précisément la composition en oxygène.

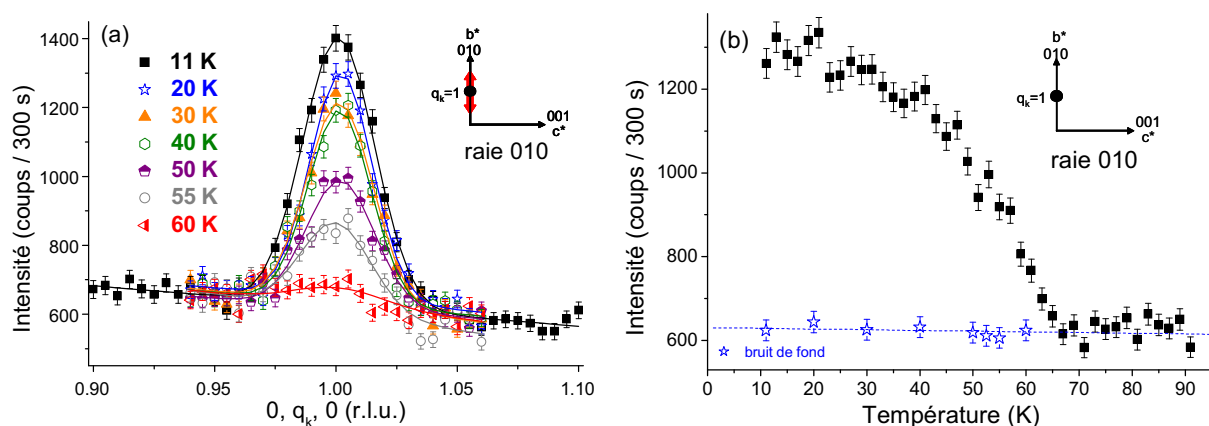


Figure 4.16 : (a) balayages en q_k autour de la raie 010 du film d' YMnO_3 de 450 nm d'épaisseur à différentes températures. L'axe x est donné en unité de réseau réciproque. (b) Intensité du maximum de la raie 010 en fonction de la température. La valeur du bruit de fond est indiquée par les étoiles bleues.

1.2.4.2. Etude d'un film d'ErMnO₃ (500 nm)

Nous avons mesuré le pic 006 du film et en avons déduit un paramètre de maille de 11.48 Å, valeur proche du paramètre $c_2 = 11.44$ Å déterminé par diffraction des rayons X.

Des balayages en q_k et q_ℓ ont été réalisés autour des raies 010 et 011. Comme pour les composés massifs, nous observons que le pic de la raie 010 est faible alors que le pic de la raie 011 est plus intense (**figure 4.17**).

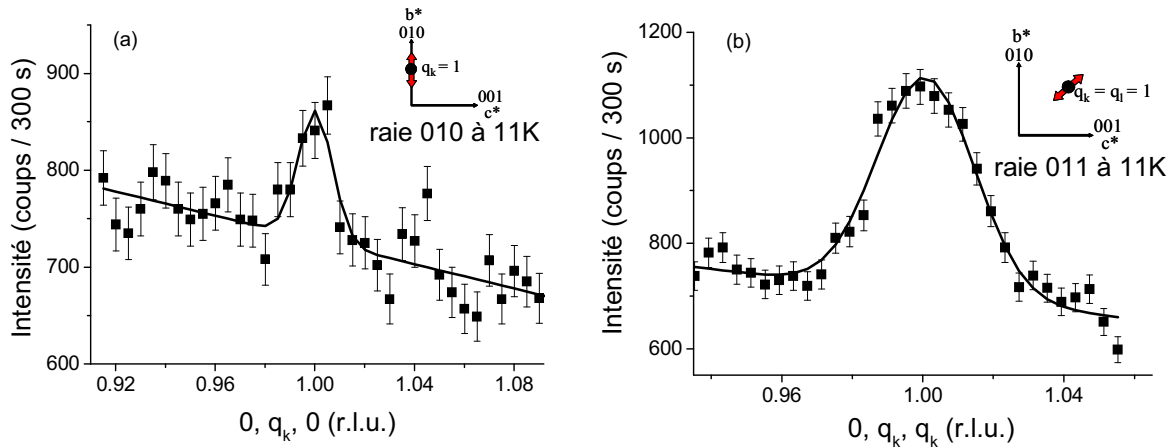


Figure 4.17 : *scans* autour des raies (a) 010 et (b) 011 à 11 K du film d'ErMnO₃ de 500 nm d'épaisseur. Les axes x sont donnés en unité de réseau réciproque.

Un *scan* transversal ($q_k = q_\ell$) a été effectué autour de la raie 011 à 11 et 91 K (**figure 4.18a**). L'intensité du pic augmente quand la température diminue. Ceci indique une mise en ordre antiferromagnétique entre 11 et 91 K. L'intensité du maximum du pic de la raie 011 a été mesurée en fonction de la température et est représentée sur la **figure 4.18b**. L'intensité augmente lorsque la température diminue et la température de transition antiferromagnétique est à environ $T_N = 68 \pm 2$ K. Cette température est également inférieure d'environ 10 K aux valeurs de 79 - 80 K données dans la littérature pour le composé massif [Koe64-Park02].

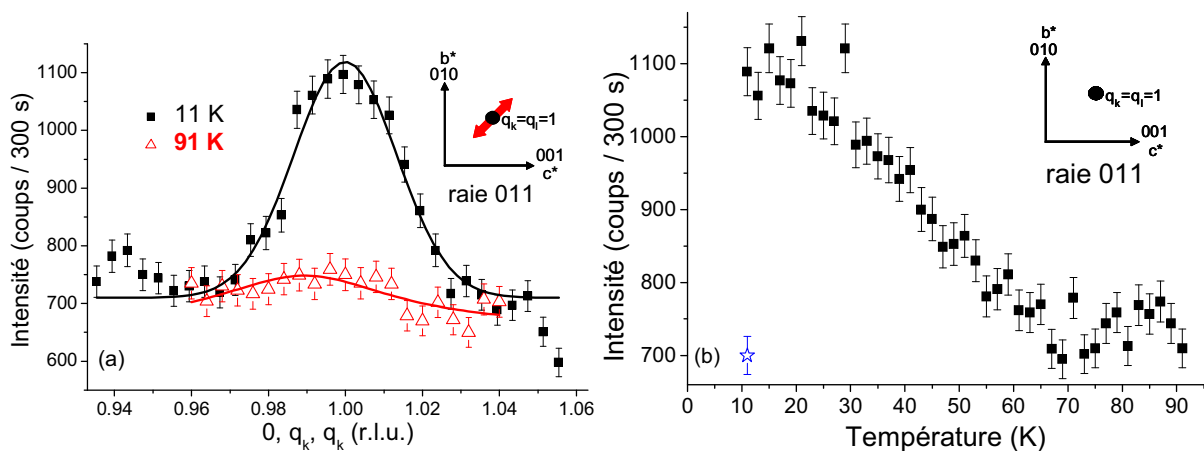


Figure 4.18 : (a) *scan* transversal autour de la raie 011 du film d'ErMnO₃ de 500 nm d'épaisseur à 11 et 90 K. L'axe x est donné en unité de réseau réciproque. (b) Intensité du maximum de la raie 011 en fonction de la température. Le bruit de fond est indiqué à 11 K (étoile bleue).

1.2.4.3. Etude d'un film d' HoMnO_3 (500 nm)

D'après la mesure du pic 006 du film, nous avons déduit un paramètre de maille de 11.32 Å. Cette valeur est proche du paramètre $c_1 = 11.36$ Å déterminé par diffraction des rayons X. Contrairement aux films précédents, les mesures qui suivent sont donc réalisées avec un échantillon aligné de façon à ce que la couche « contrainte » soit mesurée, et non la couche « relaxée » ($c_2 = 11.46$ Å). Nous n'avons pas réalisé ce fait lors de la mesure et il est important de s'en souvenir pour l'interprétation des résultats qui suivent.

L'intensité du maximum des pics des raies 011 et 010 du film d' HoMnO_3 a été mesurée en fonction de la température (**figure 4.19**). Une forte augmentation de l'intensité du pic de la raie 010 est observée pour des températures inférieures à 50 ± 2 K. Par contre, la raie 011 n'est pas aussi intense que prévue. Une légère augmentation de l'intensité du pic de la raie 011 est peut-être observée en deçà de ~ 70 K. Il est cependant impossible de conclure à la mise en ordre des spins du manganèse à cette température. M. Fiebig *et al.* prévoient une symétrie magnétique identique pour le manganite HoMnO_3 entre T_{SR} et T_{N} et le manganite ErMnO_3 à $T \leq T_{\text{N}}$ [Fie00a]. Dans notre cas, cette symétrie magnétique semble différente. Notons qu'une légère diminution de la raie 011 peut être également observée en deçà de ~ 30 K (**figure 4.19a**).

La transition de la raie 010 à 50 K indique clairement une mise en ordre des moments magnétiques. Il est cependant impossible de déterminer s'il s'agit d'une première transition ou bien d'une température de réorientation T_{SR} des spins. Rappelons que le groupe de T. W. Noh a reporté des valeurs d'anomalies de la susceptibilité ($1/\chi$) à 50 et 38 K, valeurs qu'ils ont attribuées à T_{N} et T_{SR} respectivement [Mur07]. Dans notre cas, nous ne pouvons pas conclure.

Nous pouvons nous demander si les résultats obtenus, qui sont différents de ceux attendus pour le composé massif (en particulier l'intensité de la raie 011), sont liés au fait que nous avons mesuré la couche « contrainte ». Nous allons en effet voir dans le paragraphe suivant que l'épaisseur a un effet important sur la valeur de T_{N} . Nous avons prévu de refaire une mesure sur ce film, en alignant bien cette fois le spectromètre sur la couche « relaxée ».

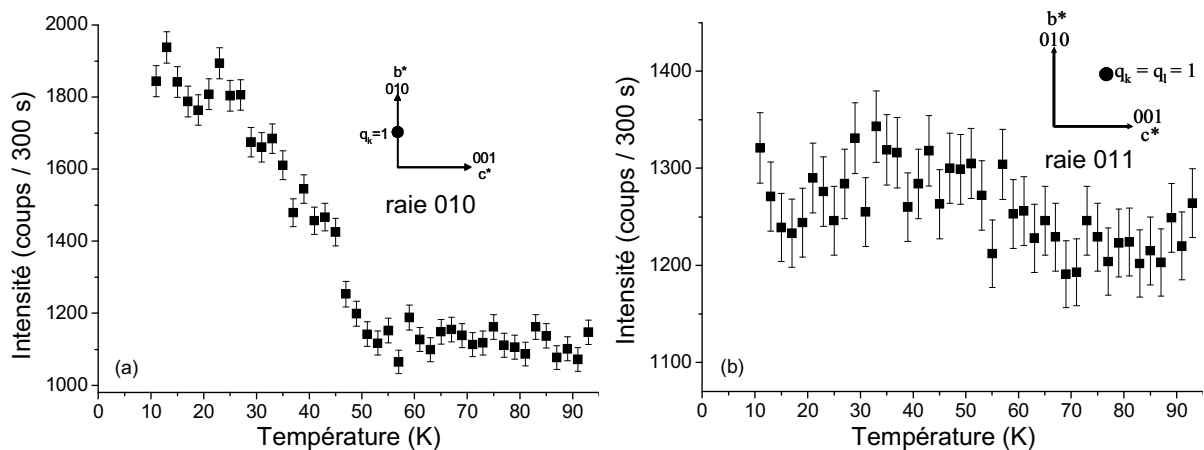


Figure 4.19 : intensité du maximum de la raie (a) 010 et (b) 011 du film d' HoMnO_3 de 500 nm d'épaisseur en fonction de la température.

1.2.4.4. Conclusion pour les films épais

Cette étude par diffraction neutronique montre clairement l'existence d'une transition de phase paramagnétique - antiferromagnétique dans les films de manganites hexagonaux. Ceci est particulièrement intéressant car peu de données existent dans la littérature sur la détermination exacte de T_N , compte tenu des très faibles variations de susceptibilité quand les ions manganèse s'ordonnent. Nous avons montré que la diffraction neutronique peut être utilisée pour des manganites sous formes de couches minces et pas seulement pour des poudres ou monocristaux.

Les valeurs de T_N obtenues sont plus faibles que celles des manganites hexagonaux dans l'état massif et les transitions apparaissent également plus larges. La diminution de T_N pourrait être due à un effet de contrainte. Nous avons donc étudié l'effet de l'épaisseur sur la mise en ordre magnétique pour des films d'YMnO₃.

1.2.5. Effet de l'épaisseur sur T_N : mesures sur des films d'YMnO₃ de 150 et 50 nm

Deux films d'YMnO₃ ont été étudiés : un film de 150 nm et un second de 50 nm. A noter que par rapport aux mesures précédentes, le flux optimal a été trouvé pour un vecteur d'onde incident $k_i = k_f = 2.570 \text{ \AA}^{-1}$, alors que la valeur précédemment utilisée était de 2.662 \AA^{-1} . Ainsi, les valeurs des intensités mesurées ne peuvent pas être directement comparées. De plus, pour maintenir le film dans le dispex, une partie du film est fixée dans un support et les surfaces réellement mesurées peuvent varier d'un échantillon à l'autre.

Nous avons mesuré les raies 010 et 011 d'un film d'YMnO₃ de 150 nm, à 12 et 90 K (**figure 4.20**). Les pics ne sont pas observables à 90 K, puis leur intensité augmente quand la température diminue. Une mise en ordre antiferromagnétique se produit donc entre 12 et 90 K. Comme pour le film plus épais, le rapport d'intensité entre les raies 010 et 011 est moins important que prévu. Ce rapport est aussi d'environ 1.8, alors qu'il devrait plutôt être de l'ordre de 2.8 [Bert63c-Bert64].

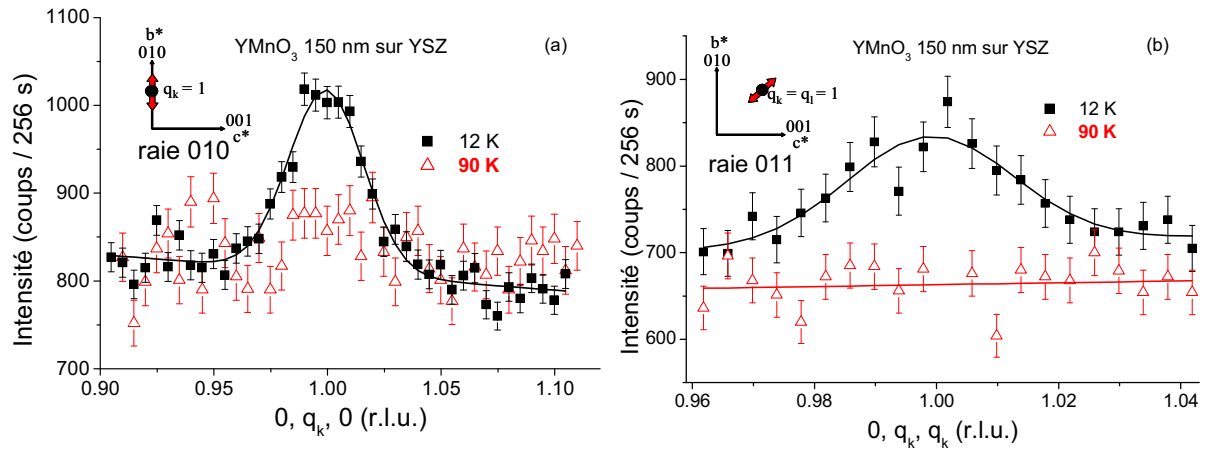


Figure 4.20 : balayages autour des raies (a) 010 et (b) 011 à 12 et 90 K du film d' YMnO_3 de 150 nm d'épaisseur. Les axes x sont donnés en unité de réseau réciproque.

Nous avons suivi le maximum de l'intensité des deux raies magnétiques 010 et 011 en fonction de la température (**figure 4.21**). Le film étant moins épais que pour les mesures précédentes, le volume mesuré est plus petit et l'intensité des pics est donc plus faible. Pour la raie 011, le rapport signal/bruit commence à être assez important. Pour une meilleure statistique, les intensités présentées ont été moyennées sur trois mesures consécutives. Le bruit de fond a été mesuré sur les raies 0, 1.06, 0 et 0, 1.04, 1.04. Pour les deux raies étudiées, l'intensité du maximum du pic augmente quand la température diminue et une transition est observée vers 60 K. D'après l'intensité de la raie 010, une transition antiferromagnétique est observée à 62 ± 2 K et d'après l'intensité de la raie 011 la transition se situe à 58 ± 3 K. Aux incertitudes près ces deux températures sont bien équivalentes.

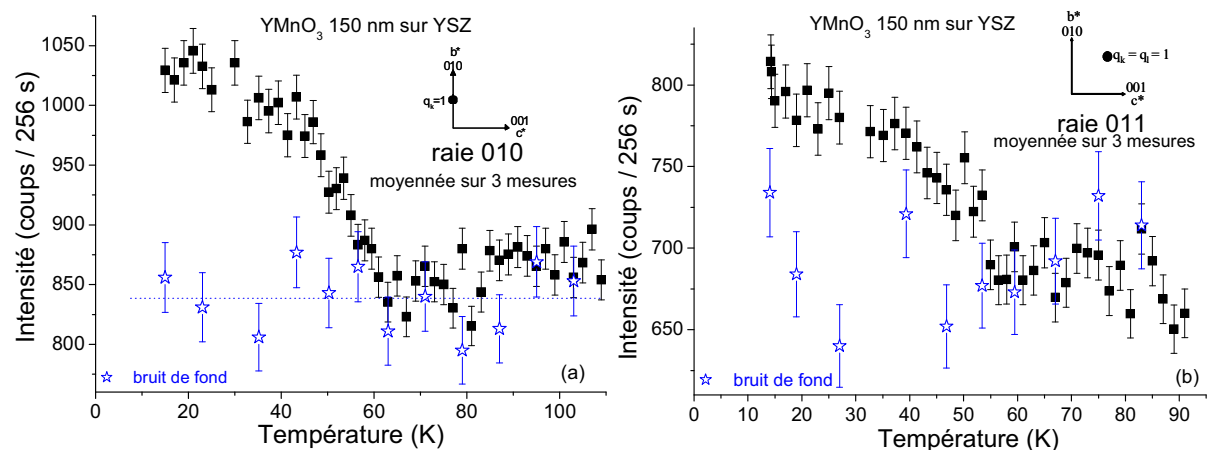


Figure 4.21 : intensité du maximum des raies (a) 010 et (b) 011 d'un film d' YMnO_3 de 150 nm d'épaisseur en fonction de la température. Les intensités ont été moyennées sur 3 mesures consécutives. La valeur du bruit de fond est indiquée par les étoiles bleues.

Les raies magnétiques 010 et 011 d'un film d'YMnO₃ de 50 nm ont été mesurées à 11 et 13 K respectivement (**figure 4.22**). Avec la grande diminution du volume d'échantillon mesuré, le bruit de fond est important. Les *scans* ont été réalisés en moyennant les intensités sur 4 mesures consécutives. Pour ce film également, l'intensité de la raie 011 est inférieure à celle de la raie 010, dans un rapport d'environ 2. Ce rapport est déterminé de façon moins précise car la raie 011 devient plus difficilement observable.

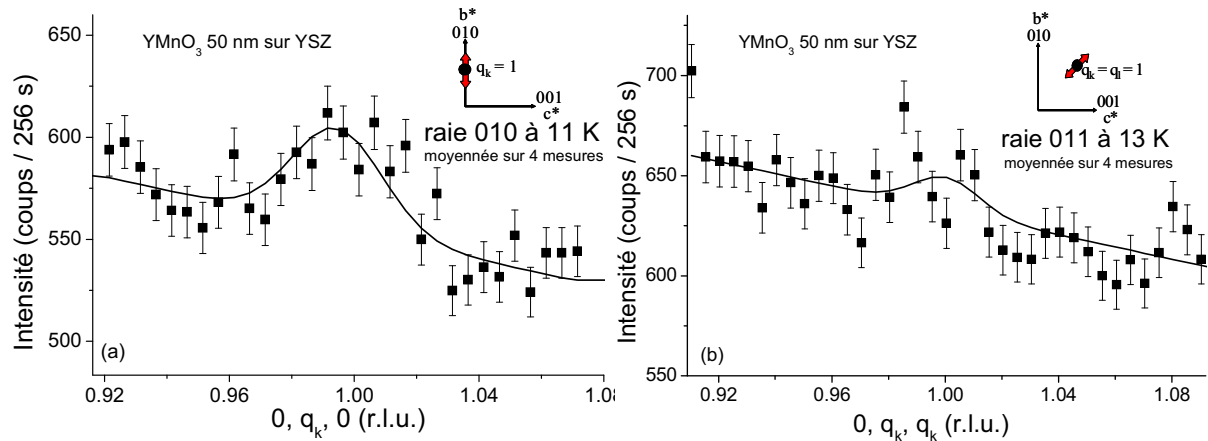


Figure 4.22 : balayages autour des raies (a) 010 à 11 K et (b) 011 à 13 K du film d'YMnO₃ de 50 nm d'épaisseur, moyennés sur 4 mesures. Les axes x sont donnés en unité de réseau réciproque.

La raie magnétique 010 a été mesurée avec un balayage en q_k à 11, 25 et 90 K (**figure 4.23a**). Comme pour les autres films, nous observons que le pic n'est pas présent à 90 K puis apparaît quand la température diminue, ce qui indique une transition magnétique entre 11 et 90 K. Nous avons mesuré le maximum de l'intensité du pic en fonction de la température (**figure 4.23b**). Les intensités ont été moyennées sur 8 mesures consécutives (ou 16 selon les points) et le bruit de fond sur 2 (ou 4) mesures sur la raie 0, 1.04, 0. La variation de l'intensité devient plus bruitée, mais nous pouvons observer une augmentation de l'intensité pour une température inférieure à $T_N = 52 \pm 4$ K. L'observation de la transition antiferromagnétique reste possible pour un film de manganite hexagonal de 50 nm d'épaisseur mais le temps de comptage est important. Nous avons déjà compté près de 35 minutes par point (plus 9 minutes pour l'évaluation du bruit de fond). Une détermination plus précise de la transition est possible en comptant encore un peu plus longtemps, mais le temps total nécessaire pour l'étude d'un film ne serait plus raisonnable. Une autre solution pourrait être d'utiliser des substrats de surface plus grande, après étude de l'uniformité du substrat et du film, ou plutôt de mesurer simultanément plusieurs échantillons identiques empilés dans la même direction, de façon à augmenter le volume total mesuré. La création d'un nouveau système de porte-échantillon est également étudiée afin de pouvoir mesurer la totalité du film au lieu d'en masquer une partie.

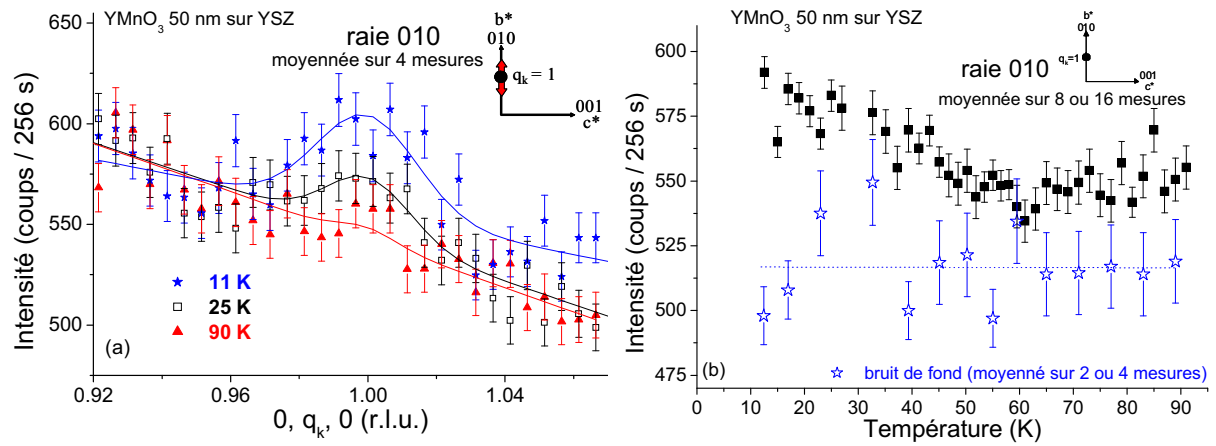


Figure 4.23 : (a) *scans* autour de la raie 010 à 11, 25 et 90 K du film d'YMnO₃ de 50 nm d'épaisseur, moyennés sur 4 mesures. (b) Intensité du maximum de la raie 010 en fonction de la température. Les intensités ont été moyennées sur 8 ou 16 mesures consécutives. La valeur du bruit de fond, moyennée sur 2 ou 4 mesures consécutives, est indiquée par les étoiles bleues.

Discussion sur T_N

Ainsi, une transition antiferromagnétique a été observée dans des films d'YMnO₃ de trois épaisseurs différentes. En mesurant la variation d'intensité du maximum de la raie magnétique 010, des températures de Néel d'environ 68, 62 et 52 K ont été déterminées pour les films de respectivement 450, 150 et 50 nm. Ces températures sont récapitulées sur la **figure 4.24a**. La température de Néel diminue avec l'épaisseur des films et reste inférieure à la valeur de T_N mesurée pour un composé massif (70 ou 80 K [Park02-Muno00]).

La diminution de la température d'ordre avec l'épaisseur a été reportée dans des couches minces ferromagnétiques, que ce soit d'éléments métalliques comme Co ou pour des oxydes ferromagnétiques de type La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ [Ros02]. Des effets de contraintes (distorsion ou modification de la structure), des effets d'interface (modification des liaisons en surface conduisant à une modification des interactions magnétiques) ou des effets de taille (longueur de corrélation magnétique du même ordre de grandeur que l'épaisseur) peuvent expliquer la diminution de T_N . Dans le cas de composés antiferromagnétiques, une diminution de T_N a par exemple été observée pour un film de LaFeO₃ de 40 nm élaboré sur SrTiO₃ (001) (70 K de moins que pour le composé massif) [Scho00]. A. Scholl *et al.* attribuent cette diminution à un effet de contrainte épitaxiale. Pour les composés RMnO₃ hexagonaux, nous avons vu que la mise en ordre des spins des ions Mn³⁺ s'effectue dans un réseau triangulaire frustré dans le plan (a, b). On peut raisonnablement penser que la déformation du réseau cristallin peut donc modifier la température T_N . Nous observons que la variation de T_N est en effet associée à une variation importante du paramètre de maille c_2 (**figure 4.24b**).

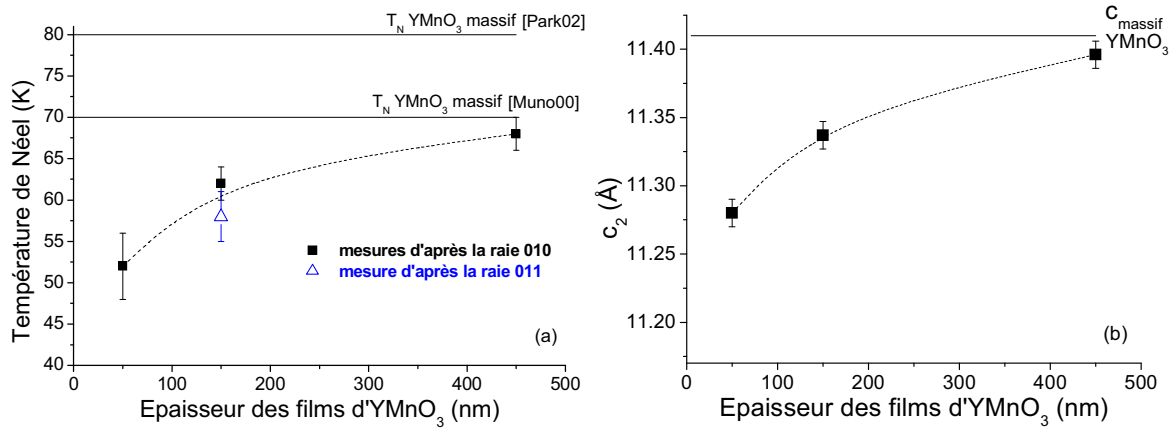


Figure 4.24 : (a) température de Néel mesurée par étude de l'intensité des raies magnétiques 010 et 011 en fonction de l'épaisseur des films d'YMnO₃ élaborés sur YSZ. Les valeurs obtenues pour le composé massif sont indiquées pour comparaison. (b) Rappel de la variation du paramètre c₂ des films d'YMnO₃ en fonction de leur épaisseur.

1.2.6. Détermination de la taille moyenne des domaines magnétiques des films

La longueur de cohérence magnétique, soit la taille des domaines antiferromagnétiques, peut être estimée d'après les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics des raies magnétiques. La taille moyenne des domaines magnétiques d_q dans la direction parallèle au vecteur du réseau réciproque q considéré est inversement proportionnelle à la FWHM du pic de l'échantillon, selon :

$$\text{taille moyenne des domaines magnétiques} = d_q = \frac{2 \pi}{FWHM \text{ échantillon}} \quad \text{Equation 4.1}$$

Or, le pic mesuré par diffraction neutronique est une convolution de deux fonctions : la fonction de résolution expérimentale et le pic de Bragg mesuré [Prz99]. La FWHM mesurée peut ainsi s'écrire selon :

$$(FWHM \text{ mesurée})^2 = (FWHM \text{ instrumentale})^2 + (FWHM \text{ échantillon})^2 \quad \text{Equation 4.2}$$

D'après ces deux équations, la taille des domaines se déduit de la largeur du pic magnétique mesuré et de la résolution instrumentale selon :

$$d_q = \frac{2 \pi}{\sqrt{(FWHM \text{ mesurée})^2 - (FWHM \text{ instrumentale})^2}} \quad \text{Equation 4.3}$$

Des balayages ont été effectués autour des raies 111 et $2\bar{2}0$ du substrat YSZ à 11 K pour déterminer la résolution instrumentale (**figure 4.25**). Les largeurs en q à mi-hauteur obtenues sont de 0.0190 et 0.0085 Å⁻¹ pour respectivement les balayages longitudinaux et transversaux de la raie 111 et de 0.0325 et 0.0115 Å⁻¹ pour les balayages longitudinaux et transversaux de la raie $2\bar{2}0$. Ces largeurs définissent les dimensions de la fonction de résolution, en forme d'ellipsoïde.

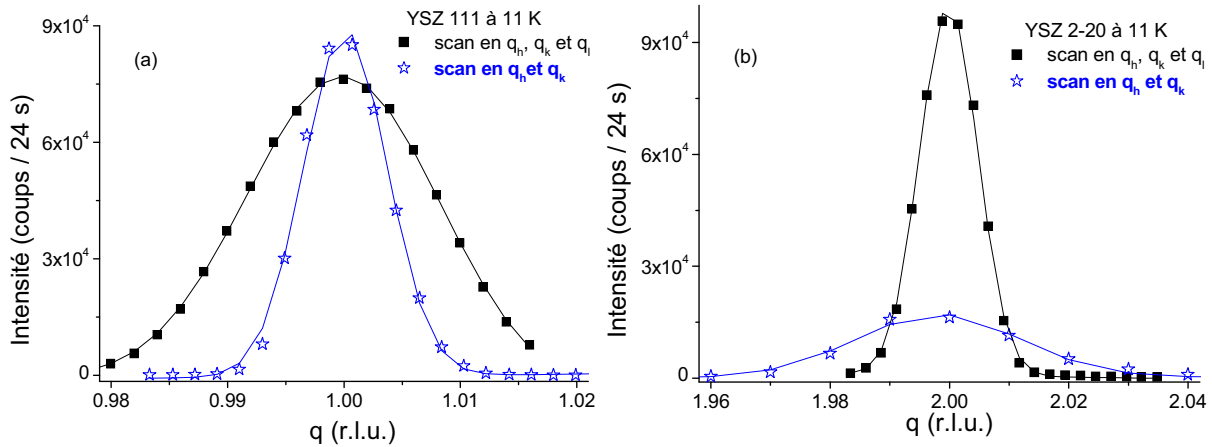


Figure 4.25 : balayages transverses et longitudinaux effectués sur les raies (a) 111 et (b) 2-20 du substrat YSZ à 11 K. Les axes x sont donnés en unité de réseau réciproque.

En mesurant les largeurs des pics obtenus pour des *scans* longitudinaux en q_k ou en q_ℓ , nous obtenons une taille de domaine selon b^* et c^* respectivement. Pour des *scans* transversaux en $q_k + q_\ell$, la taille des domaines est déterminée selon $b^* + c^*$.

Les valeurs calculées pour les films étudiés sont reportées dans le **tableau 4.2**.

		ErMnO ₃ 500 nm	HoMnO ₃ 500 nm	YMnO ₃ 450 nm	YMnO ₃ 150 nm	YMnO ₃ 50 nm
Taille moyenne des domaines magnétiques	selon b^*		55 nm	55 nm	30 nm	20 nm
	selon c^*		20 nm	20 nm	15 nm	
	selon b^* et c^*	25 nm			20 nm	

Tableau 4.2 : taille moyenne des domaines magnétiques des différents films mesurés par diffraction neutronique, estimée d'après la largeur des pics magnétiques.

Les valeurs ainsi déterminées ne sont que des estimations, en admettant que la largeur des pics du substrat n'est qu'instrumentale, que la fonction de résolution instrumentale est identique pour des raies relativement proches en 2θ et que la largeur des pics magnétiques ne dépend que de la longueur de cohérence. Il s'agit de plus de valeurs moyennes, mais qui permettent d'avoir un ordre de grandeur de ces domaines.

Nous observons que :

- les domaines des films épais ont des dimensions similaires (55 nm selon b^* et 20 nm selon c^*).
- Pour un même film, la taille selon c^* (parallèle à c) est très inférieure à celle selon b^* (ou a^*)
- la taille des domaines magnétiques des films d'YMnO₃ diminue avec l'épaisseur.

La diminution de la taille de domaines ferroïques avec l'épaisseur est un phénomène généralement observé et qui a été décrit par C. Kittel et plus récemment par le groupe de J. Scott [Kite46-Kite49-Cat08].

Une loi d'échelle a été proposée par L. Landau, E. Lifshitz et C. Kittel (LLK) dans laquelle la taille des domaines (ferromagnétiques) est proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur du film [Kite46-Kite49]. Récemment G. Catalan *et al.* [Cat08] ont étendu ce modèle aux cas de composés ferroïques avec des domaines à parois fractales. Ils proposent une loi en puissance $d_{b^*} = A \times (\text{épaisseur})^\gamma$, avec un coefficient γ proche de 0.5. Cette loi permet d'ajuster les valeurs d'un grand nombre de composés ferroélectriques tels que BiFeO₃, BaTiO₃ ou PbTiO₃, ou encore ferromagnétiques comme Co (figure 4.26b).

La largeur moyenne d_{b^*} des domaines magnétiques dans nos films d'YMnO₃ est reportée en fonction de l'épaisseur sur la figure 4.26a. L'ajustement avec une loi en puissance conduit à un coefficient γ proche de 0.49. Il faudrait cependant plus de données pour pouvoir conclure quant à la validité de ces modèles pour nos films.

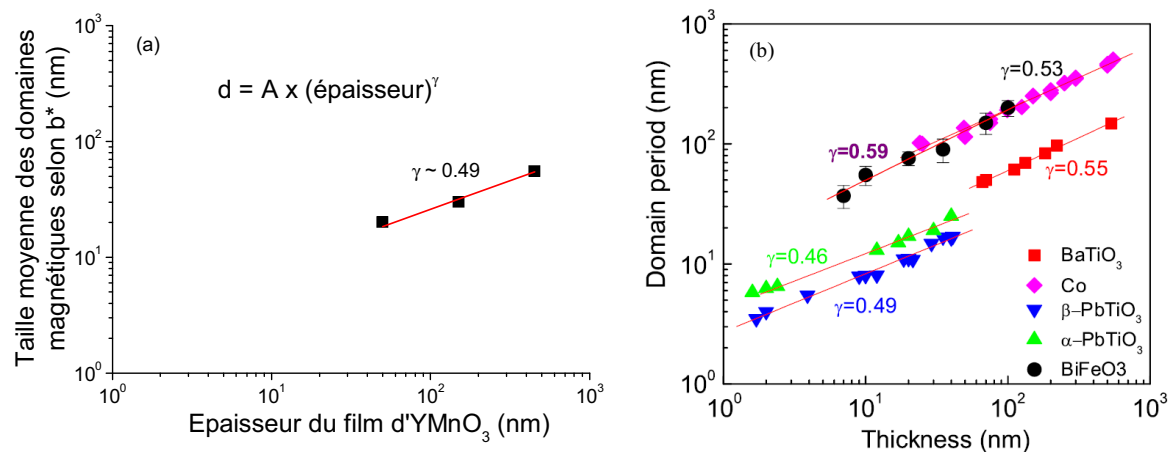


Figure 4.26 : (a) taille des domaines antiferromagnétiques, selon b^* , de films d'YMnO₃ en fonction de l'épaisseur des films. (b) Périodicités de domaines ferroïques reportées dans la littérature pour divers composés [Cat08].

Les largeurs des domaines dans les films sont dans tous les cas inférieures à 100 nm. L'ordre de grandeur de ces valeurs est similaire aux valeurs reportées dans la littérature pour d'autres films, qui sont souvent comprises entre 10 et 1000 nm. Par exemple, des domaines antiferromagnétiques de 74 nm ont été mesurés pour un film de NiO de 11 nm [Bor00] ou de 42 et 56 nm pour des films de BiFeO₃ de 70 et 300 nm respectivement [Béa08].

Les domaines antiferromagnétiques des films sont ainsi beaucoup plus petits que ceux observés dans des monocristaux. Des domaines antiferromagnétiques ont par exemple été observés dans des manganites hexagonaux par le groupe de M. Fiebig par génération de second harmonique : la taille des domaines peut être modifiée en fonction des traitements thermiques effectués mais se situe globalement entre 30 et 300 μm pour des monocristaux d' YMnO_3 [Fie98]. Des domaines de 100 μm ont été imagés dans un monocristal d' HoMnO_3 après recuit [Lot02]. Près de trois ordres de grandeur séparent donc la taille des domaines magnétiques de nos films de ceux d'un monocristal. Cette réduction de taille pourrait provenir de la limitation d'expansion due à des joints de grains. Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que trois types de domaines cristallins sont susceptibles de se former dans le plan (a, b), ce qui va en effet générer des joints de grains (**figure 3.3**). Nous pouvons remarquer que la taille latérale des colonnes observées pour un film d' YMnO_3 de 100 nm en TEM (**figure 3.13**) est de l'ordre de 30 à 50 nm, c'est-à-dire similaire à la taille des domaines magnétiques.

Nous avons tenté d'augmenter la taille des domaines en réalisant la croissance de films d' HoMnO_3 et ErMnO_3 sur des monocristaux d' YMnO_3 (fournis par M. Fiebig), mais sans succès, comme nous le montrerons plus tard.

2. Caractérisation électrique des films déposés sur Pt/Si

Les manganites de terres rares hexagonaux sont ferroélectriques. Les principales caractéristiques électriques des manganites étudiés sont récapitulées dans le **tableau 4.3** pour les composés sous forme massive. YMnO₃ est le manganite qui a été le plus étudié.

	YMnO ₃	HoMnO ₃	ErMnO ₃	DyMnO ₃
T _C (K)	~ 913 - 933	~ 873	~ 833	> 300 K
ε _r	~ 20			
P _S (μC/cm ²)	2.5 - 5.5	5.6	5.6	
E _C (kV/cm)	15 - 20	2.8	3.4	
Références	Ism65-Smo64-Kim00 -Fuj96b-Bert63b	Fuj96b	Fuj96b	Kam04

Tableau 4.3 : principales caractéristiques électriques mesurées sur les manganites hexagonaux massifs étudiés (T_C : température de Curie ferroélectrique, ε_r : permittivité relative, P_S : polarisation à saturation, E_C : champ coercitif).

L'intensité et la capacité en fonction de la tension appliquée, respectivement **I(V)** et **C(V)**, ont été étudiées à la température ambiante avec un banc de mesures sous pointes, par Frédérique Ducroquet à l'IMEP-LAHC (Grenoble). Les mesures ont été réalisées sur des structures capacitatives de type MIM (métal - isolant - métal) schématisées sur la **figure 4.27a**. Durant l'élaboration des films, une partie du substrat de platine a été masquée pour servir d'électrode inférieure. Puis de l'or a été évaporé sur le film à travers un masque de carrés (grille TEM) de différentes tailles (50x50, 70x70, 110x110 et 150x150 μm²) pour servir d'électrodes supérieures (**figure 4.27b**).

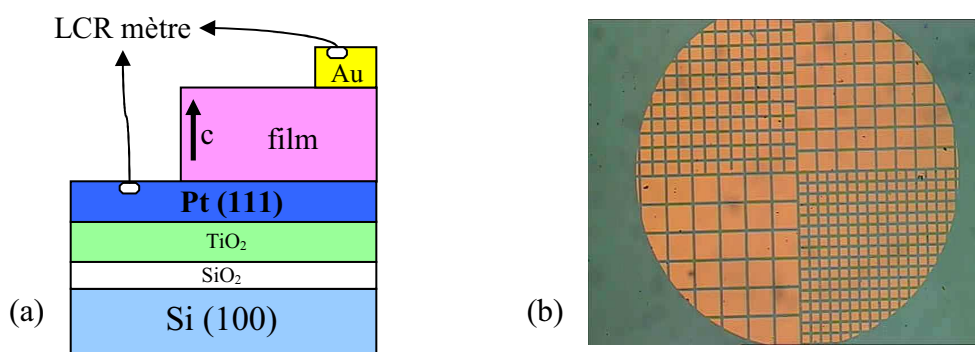


Figure 4.27 : (a) structure capacitative utilisée pour les mesures électriques - (b) image au microscope optique des électrodes d'or évaporées à travers un masque de carrés de 50x50, 70x70, 110x110 et 150x150 μm².

Les courbes C(V) ont été déterminées en supposant un modèle parallèle CpRp.

2.1. Mesure des courants de fuite

Des mesures densité de courant - tension appliquée $J(V)$ ont été effectuées sur des films d'YMnO₃ de différentes épaisseurs, dont trois exemples sont donnés sur la **figure 4.28** pour des films de 25, 50 et 150 nm. La valeur absolue de l'intensité est rapportée à la surface de l'électrode mesurée. Ces courbes montrent un comportement non ohmique, typique d'un diélectrique. Les courants de fuite diminuent lorsque l'épaisseur des films augmente : à 1 V, des valeurs de $5 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-5}$ et $4 \cdot 10^{-6}$ A/cm² sont mesurées pour les films de 25, 50 et 150 nm respectivement. Ces valeurs sont assez importantes par rapport à de bons isolants utilisés par exemple dans les transistors à effet de champ ; pour comparaison un film de 3.5 nm de SiO₂ sur un substrat de Si présente une valeur de courant de fuite de $\sim 10^{-9}$ A/cm² à 1 V [Mom96-Sal07]. D'autres groupes reportent également de forts courants de fuite dans des films d'YMnO₃ [Kim06-Fuj03-Kit99-Choi01-Ima01-Fuj96a], ou dans d'autres films multiferroïques comme BiFeO₃ [Pab07]. L'origine de ces courants de fuite n'est pas encore bien comprise et l'effet de la nature de l'électrode non plus. Dans le cas du composé BiFeO₃, aucun mécanisme de fuite dominant n'a pu être déterminé lors d'une étude en température des courbes $J(V)$, pour des structures capacitives asymétriques utilisant des électrodes supérieures en platine [Pab07]. N. Fujimura *et al.* indiquent un courant de fuite de $8 \cdot 10^{-5}$ A/cm² à -5 V pour un film d'YMnO₃ de 100 nm d'épaisseur déposé sur Pt (111)/Al₂O₃ (001) par PLD [Fuj07].

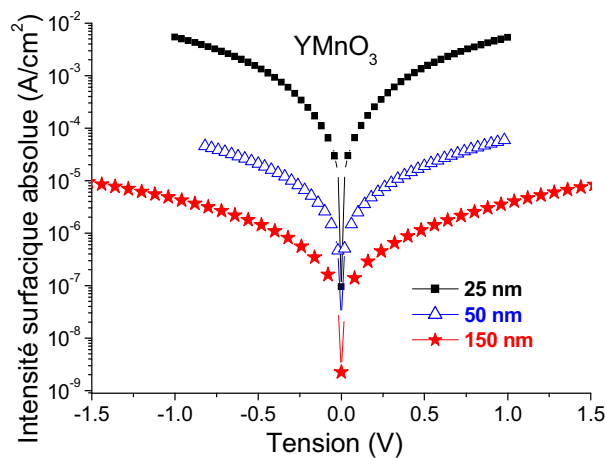


Figure 4.28 : mesures $J(V)$ de films d'YMnO₃ de différentes épaisseurs élaborés sur Pt/Si à 800°C.

Dans certains cas, nous avons observé une amélioration du courant de fuite après plusieurs cycles de mesures $J(V)$. Sur un film de 10 nm, lors de la première mesure le courant de fuite à 1 V était de 700 A/cm², puis a diminué après plusieurs cycles pour se stabiliser vers $6 \cdot 10^{-3}$ A/cm² (**figure 4.29**), ce qui représente un gain de plus de quatre ordres de grandeur. On peut penser à un mécanisme de guérison des défauts dans le film lors des cycles en tension. A. Kingon (North Carolina State University) a observé un comportement similaire pour des films ferroélectriques mesurés avec une électrode supérieure de Pt, lorsque celle-ci n'était pas recuite [communication privée]. Dans notre cas, le recuit *in situ* après dépôt n'inclut pas

l'électrode supérieure en or. Il serait intéressant d'étudier l'effet d'un recuit après dépôt de l'or.

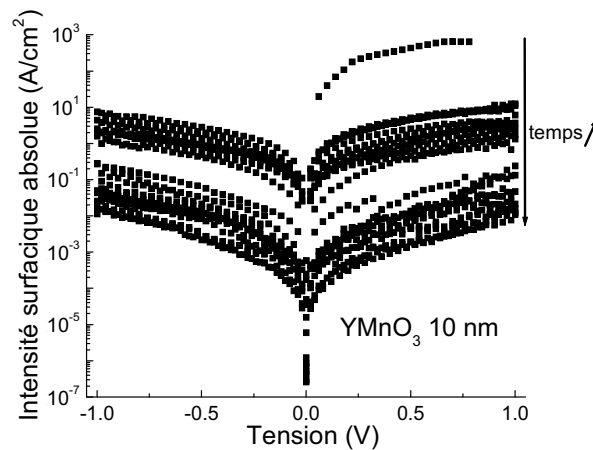


Figure 4.29 : mesures $J(V)$ successives d'un film d'YMnO₃ de 10 nm d'épaisseur déposé sur Pt/Si à 800°C.

Des $J(V)$ ont été mesurées sur des films épais des différents manganites de terres rares (450 - 500 nm d'épaisseur) élaborés à 850°C (**figure 4.30**). A 1 V, le courant de fuite est d'environ $6 \cdot 10^{-5}$ A/cm² pour YMnO₃, $4 \cdot 10^{-4}$ A/cm² pour ErMnO₃, $3 \cdot 10^{-4}$ A/cm² pour HoMnO₃, $1 \cdot 10^{-2}$ A/cm² pour DyMnO₃ et $2 \cdot 10^{-1}$ A/cm² pour TbMnO₃. Un autre film d'HoMnO₃ de 750 nm a présenté un courant de fuite à 1 V de $4 \cdot 10^{-6}$ A/cm².

Nous observons que le courant de fuite augmente quand le rayon de la terre rare diminue ; il est donc encore plus important pour les films stabilisés. Il est cependant difficile de conclure quant à un effet de la nature de la terre rare sur une seule série d'échantillons. En effet, des effets de non-stœchiométrie peuvent aussi avoir un très fort impact sur les courants de fuite (les films de HoMnO₃ et TbMnO₃ déposés simultanément sur YSZ avaient un paramètre de maille très différent de celui du massif – voir les **figures 3.35 et 3.36**). Il ressort cependant que, de toutes les terres rares, Y est l'élément pour lequel les plus faibles courants de fuite ont été reportés (par exemple 10^{-6} A/cm² pour un film d'YMnO₃ élaboré sur Pt/Ti/SiO₂/Si [Kim06]).

Les forts courants de fuite semblent être un problème récurrent à ces composés. Le groupe de K. Dörr reporte une résistivité de $10^6 - 10^7$ Ω.cm à 300 K et mentionne de forts courants de fuite pour un film d'HoMnO₃ de 300 nm déposé sur Pt (111)/YSZ (111) par PLD [Dör07]. Ils attribuent ces résultats à une probable mauvaise stœchiométrie. Une résistivité similaire (10^6 Ω.cm) est reportée par le groupe de J. Fontcuberta pour YMnO₃ (90 nm) sur Pt/SrTiO₃ (111) [Lau06]. Le groupe de T. W. Noh ne communique pas de valeurs à la température ambiante, mais indique également de forts courants de fuite au-delà de 150 K pour des films de TbMnO₃ de 50 nm déposés sur Pt (111)/Al₂O₃ (001) par PLD [Lee07c-Lee06b]. Il faut noter, par ailleurs, que très peu de courbes $I(V)$ mesurées à la température ambiante sont présentées dans la littérature pour des films autres qu'YMnO₃.

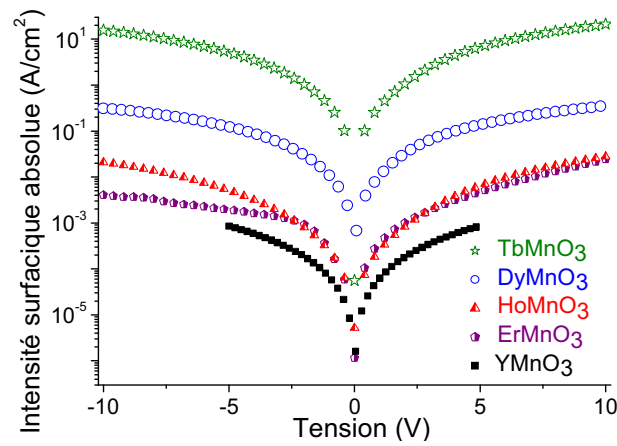


Figure 4.30 : mesures $J(V)$ de films de $RMnO_3$ de 500 nm d'épaisseur (450 nm pour $YMnO_3$) déposés sur Pt/Si à 850°C.

2.2. Mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée et détermination de la constante diélectrique des films d' $YMnO_3$

Des mesures $C(V)$ ont été effectuées sur des films d' $YMnO_3$ de différentes épaisseurs déposés à 800°C. Trois exemples sont donnés sur la **figure 4.31** pour des films de 10, 50 et 150 nm. Sur ces figures, les capacités ont été mesurées sur des électrodes de $70 \times 70 \mu m^2$. Contrairement à ce qui pourrait être attendu pour des composés ferroélectriques, les courbes sont légèrement incurvées vers le haut. De plus, les mesures ont été réalisées à différentes fréquences entre 1 kHz et 1 MHz, et une forte dépendance en fréquence des valeurs des capacités est observée. Les films ne sont pas parfaitement isolants et cette dépendance en fréquence peut être due à une composante conductrice dans les films (voir **figure 5.25**).

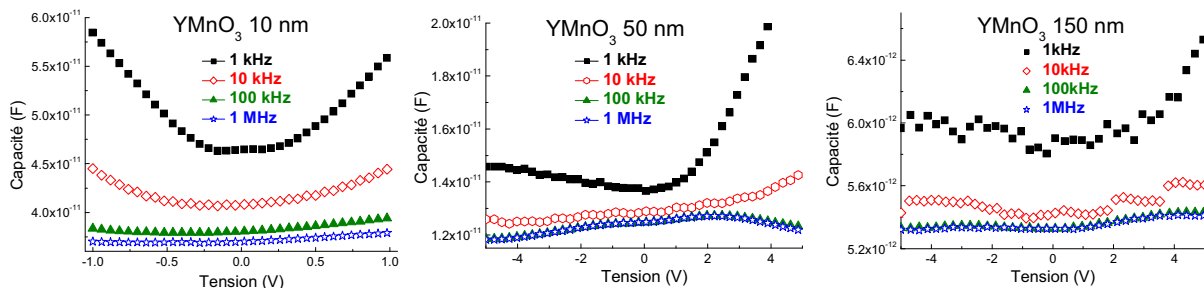


Figure 4.31 : mesures $C(V)$ de films d' $YMnO_3$ de 10, 50 et 150 nm d'épaisseur déposés sur Pt/Si à 800°C, sur des électrodes de $70 \times 70 \mu m^2$, à différentes fréquences.

L'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT - *Equivalent Oxide Thickness*) a été déduite des courbes C(V). L'EOT d'un film correspond à l'épaisseur de SiO₂ requise pour obtenir la même capacité par unité de surface. La capacité et l'EOT d'un film sont reliées par l'équation 4.4.

$$C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times S}{e} = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_{r, SiO_2} \times S}{EOT} \quad \left\{ \begin{array}{l} C : \text{capacité du film} \\ \epsilon_0 : \text{permittivité du vide} \\ \epsilon_r : \text{permittivité relative du film} \\ S : \text{surface des électrodes} \\ e : \text{épaisseur du film} \\ \epsilon_{r, SiO_2} : \text{permittivité relative de SiO}_2 (= 3.9) \\ EOT : \text{épaisseur équivalente d'oxyde} \end{array} \right. \quad \text{Equation 4.4}$$

Ainsi, l'EOT d'un film peut s'exprimer en fonction de son épaisseur e et de sa permittivité relative ϵ_r selon :

$$EOT = \frac{3.9 \times e}{\epsilon_r} \quad \text{Equation 4.5}$$

Considérons maintenant la présence d'une couche interfaciale entre le substrat de platine et le film de manganite, comme schématisé sur la figure 4.32. Le modèle électrique équivalent à ce système correspond à deux capacités C_{film} et C_{CI} en série.

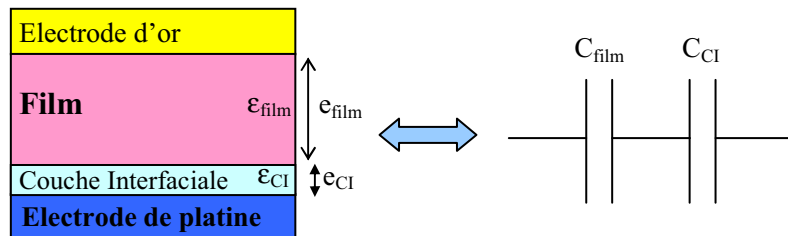


Figure 4.32 : schéma de la présence d'une couche interfaciale entre le film et le substrat, et modèle électrique équivalent, correspondant à deux capacités en série.

La capacité totale de cet empilement est alors définie selon l'équation 4.6.

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{film}} + \frac{1}{C_{CI}} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_t : \text{capacité totale mesurée} \\ C_{film} : \text{capacité du film} \\ C_{CI} : \text{capacité de la couche interfaciale} \end{array} \right. \quad \text{Equation 4.6}$$

Selon l'équation 4.4 la relation suivante peut ainsi être déduite :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{e_{film}}{\epsilon_{r\ film}} + \frac{e_{CI}}{\epsilon_{r\ CI}} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_t : \text{capacité totale mesurée} \\ \epsilon_{r\ film} : \text{permittivité relative du film} \\ e_{film} : \text{épaisseur du film} \\ \epsilon_{r\ CI} : \text{permittivité relative de la couche interfaciale} \\ e_{CI} : \text{épaisseur de la couche interfaciale} \end{array} \right. \quad \text{Equation 4.7}$$

Puis en introduisant l'EOT définie selon l'équation 4.5, l'EOT peut être reliée à l'épaisseur et la permittivité relative du film et de la couche interfaciale selon l'équation 4.8.

$$EOT = \frac{3.9 \times e_{CI}}{\epsilon_{r\ CI}} + \frac{3.9}{\epsilon_{r\ film}} \times e_{film} \quad \left\{ \begin{array}{l} EOT : \text{épaisseur équivalente d'oxyde} \\ \epsilon_{r\ film} : \text{permittivité relative du film} \\ e_{film} : \text{épaisseur du film} \\ \epsilon_{r\ CI} : \text{permittivité relative de la couche} \\ \text{interfaciale} \\ e_{CI} : \text{épaisseur de la couche interfaciale} \end{array} \right. \quad \text{Equation 4.8}$$

Ainsi, en traçant l'EOT en fonction de l'épaisseur des films, on obtient une droite, dont la pente est égale à $3.9/\epsilon_{r\ film}$ et dont l'ordonnée à l'origine représente l'épaisseur équivalente électrique de la couche interfaciale.

La figure 4.33 présente les EOT déterminées à partir des mesures $C(V = 0)$ faites à 100 kHz. L'EOT en fonction de l'épaisseur présente bien un comportement linéaire. Une constante diélectrique de 16.2 est déduite de la pente. L'épaisseur de la couche interfaciale est de 1.1 nm. Cette couche interfaciale peut être attribuée à l'oxydation du substrat de platine. Comme la capacité dépend de la fréquence, la constante diélectrique que nous avons déterminée dépend aussi de la fréquence : sa valeur varie de 16.2 à 21.4 entre 1 kHz et 1 MHz. Ces valeurs sont en accord avec la permittivité du composé massif qui est d'environ 20 à la température ambiante [Smo64-Ber65].

On trouve dans la littérature une très grande variété de valeurs reportées pour des films d'YMnO₃, selon la méthode de dépôt, les électrodes employées et la fréquence de mesure. Des valeurs de 38 et 50 ont été mesurées pour des films élaborés respectivement sur Y₂O₃/Pt/Al₂O₃ (001) par MBE [Ima01] ou sur Pt (111)/Al₂O₃ (001) par PLD [Fuj03-Yos00]. N. Fujimura *et al.* indiquent aussi que la valeur de la constante diélectrique diminue lorsque la fréquence augmente : elle passe de 28.5 à 8.2 et de 21.2 à 8.5 entre 1 kHz et 100 kHz pour des films d'un micron d'épaisseur déposés respectivement sur ZnO:Al (001)/Al₂O₃ (001) et Pt (111)/MgO (111) par sputtering [Fuj96b]. Un comportement similaire est trouvé pour un film déposé sur Pt/Ti/SiO₂/Si par solution chimique [Fuj97].

Les fortes valeurs de permittivité reportées dans la littérature pour les films d' YMnO_3 (> 25) sont très probablement d'origine extrinsèque. Des effets Maxwell-Wagner liés à la présence de charges aux interfaces et des effets résistifs contribuent à la mesure.

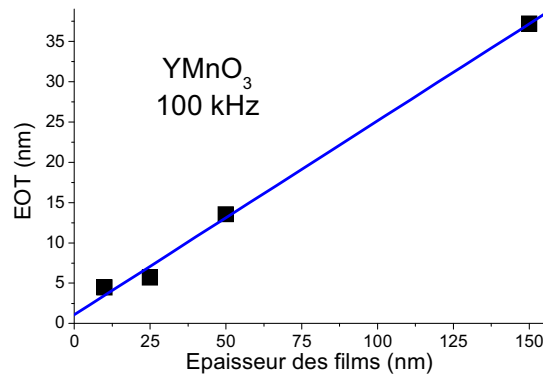


Figure 4.33 : épaisseur équivalente d'oxyde en fonction de l'épaisseur des films d' YMnO_3 déposés à 800°C sur Pt/Si, déduite des $C(V)$ mesurées à 100 kHz ($V = 0$).

Afin de comprendre le comportement des films d' YMnO_3 , nous avons élaboré une nouvelle série de films d'épaisseur variable. Comme nous l'avons présenté au chapitre 3, ces films présentent des paramètres de mailles plus faibles que ceux de la première série (**figure 3.38**). Nous n'avons pas pu faire de mesures $C(V)$ sur ces films, excepté pour le plus épais (450 nm). En effet, les courants de fuite sont trop importants.

La courbe $C(V)$ mesurée sur le film épais est donnée en **figure 4.34**. La courbure obtenue est cette fois négative et une légère hystérésis en forme d'ailes de papillon (typique des matériaux ferroélectriques) est observée. Ce résultat est similaire à celui du groupe de N. Fujimura : ils ont obtenu des courbes incurvées vers le bas, avec une hystérésis en forme d'ailes de papillon, sur un film d' YMnO_3 de 100 nm élaboré sur Pt (111)/ Al_2O_3 (001) [Fuj07].

Ces caractéristiques sont en bon accord avec la propriété de ferroélectricité attendue. La ferroélectricité sera confirmée par la suite par les mesures optiques de SHG.

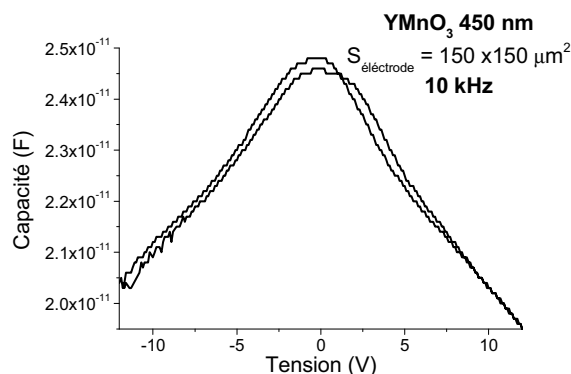


Figure 4.34 : mesure $C(V)$ d'un film d' YMnO_3 de 450 nm d'épaisseur élaboré à 850°C sur Pt/Si.

De même que pour YMnO₃, aucune mesure de C(V) n'a été possible pour des films d'épaisseur inférieure à 500 nm pour HoMnO₃, DyMnO₃ et TbMnO₃.

La **figure 4.35** présente les mesures C(V) de films de 500 nm d'HoMnO₃, DyMnO₃ et TbMnO₃. Les mesures sont très bruitées, mais nous observons une courbure à l'allure identique pour tous les films épais et aussi une forte dépendance de la capacité en fonction de la fréquence. D'autres groupes ont mesuré des C(V) incurvées vers le bas et en forme d'ailes de papillon sur des films d'HoMnO₃ [Mur07], DyMnO₃ [Lee07a] et TbMnO₃ [Lee06b].

Les constantes diélectriques calculées d'après la valeur de la capacité à 0 V sont très dépendantes de la fréquence et peuvent varier de :

- YMnO₃ (450 nm) : 10 (100 Hz) à 50 (1 MHz),
- ErMnO₃ (500 nm) : 10 (100 Hz) à 140 (1 MHz),
- HoMnO₃ (500 nm) : 20 (100 Hz) à 240 (1 MHz),
- DyMnO₃ (500 nm) : 28 (100 Hz) à 340 (1 MHz),
- TbMnO₃ (500 nm) : 400 (100 Hz) à 770 (1 MHz).

Ces valeurs varient fortement et ne peuvent pas être interprétées comme des valeurs de permittivités intrinsèques, en raison d'une forte contribution résistive.

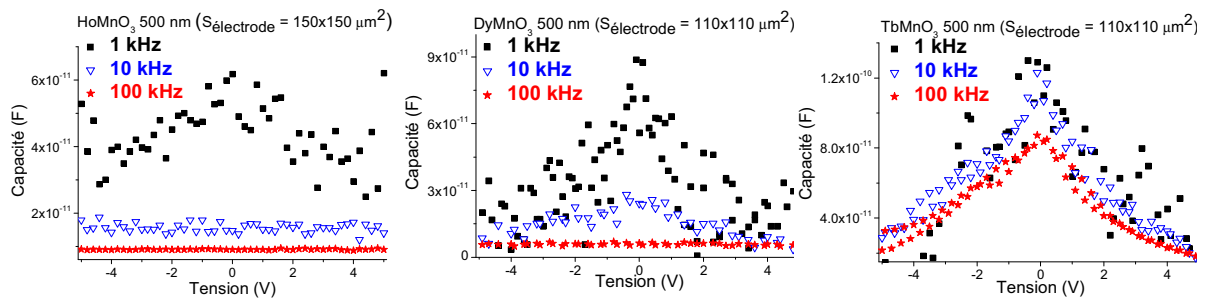


Figure 4.35 : mesures C(V) de films RMnO₃ de 500 nm d'épaisseur élaborés à 850°C sur Pt/Si.

Toutes les mesures électriques ont été très délicates à effectuer car les courants de fuite des films étaient très importants. De plus, pour un certain nombre de mesures, l'intensité traversant la capacité était proportionnelle à la tension appliquée. Une mesure effectuée en prenant les deux contacts sur le platine, espacés de quelques millimètres, donne une résistance d'environ 3 Ω (**figure 4.36a**). Une résistance d'environ 15 Ω a souvent été mesurée sur des capacités platine/film/or (**figure 4.36b**).

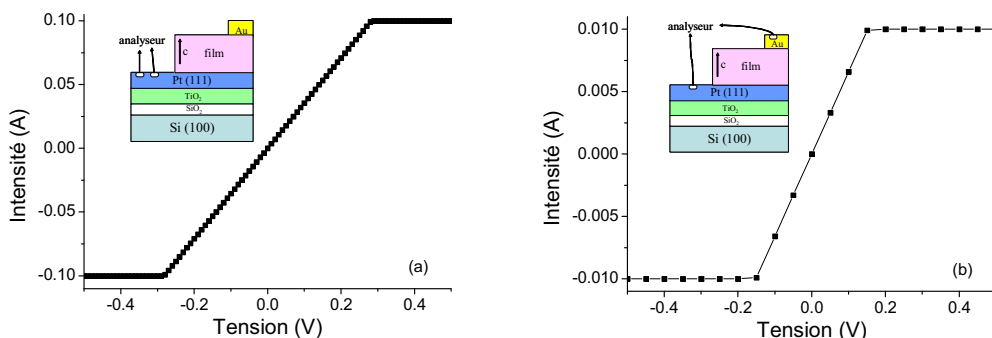


Figure 4.36 : (a) mesure I(V) effectuée en prenant les deux contacts sur le platine. (b) Mesure I(V) représentative du résultat souvent obtenu en mesurant la capacité d'un film élaboré sur Pt/Si.

Ce comportement conducteur peut s'expliquer par différentes hypothèses :

✓ le film n'est pas isolant comme attendu mais est conducteur, à cause par exemple d'un défaut de stœchiométrie cationique ou d'un défaut d'oxygène. Cette hypothèse semble exclue car l'ensemble du film serait alors conducteur, or en fonction de l'électrode supérieure choisie des mesures restent possibles sur des parties de films isolantes.

✓ Les mesures $I(V)$ et $C(V)$ ont été effectuées avec un système de pointes pour la prise de contacts. Ces pointes peuvent pénétrer dans l'électrode supérieure, voire dans le film, et peuvent aller jusqu'à entrer en contact avec l'électrode inférieure. Cette hypothèse ne semble pas non plus être la bonne car la mise en place des pointes est contrôlée par une caméra et lorsque les pointes pénètrent dans l'électrode un trou est visible. Il est donc possible, en principe, de contrôler la force à appliquer.

✓ Certains films élaborés sur les substrats de platine sont très rugueux, notamment à cause de la rugosité importante du substrat lui-même. La rugosité peut représenter plus d'un quart de l'épaisseur totale du film selon les échantillons. La surface des films n'est donc pas bien définie et, localement, les épaisseurs peuvent être très différentes. Cependant, la diminution de la rugosité des films que nous avons obtenue en modifiant les paramètres de dépôt (diminution de la fréquence d'injection des gouttes de précurseurs ou du volume des gouttes) ne nous a pas permis d'améliorer les propriétés mesurées.

✓ Il existe des chemins de conduction dans les films dus à des défauts qui occasionnent un contact entre l'électrode supérieure et l'électrode inférieure. Ces défauts peuvent être la présence de joints de grains (les films étant très fortement orientés c mais tout de même polycristallins) ou des joints d'antiphases. Lors du dépôt des électrodes d'or par évaporation, l'or peut venir s'immiscer dans ces défauts, jusqu'à atteindre l'électrode inférieure.

Beaucoup de composés multiferroïques sont de mauvais isolants. Les problèmes de courants de fuite importants dans cette classe de matériaux restent un challenge primordial. Dans notre cas, de nombreuses études restent à envisager pour essayer de les améliorer. Il faudrait d'abord synthétiser des substrats de platine de meilleure qualité, épitaxiés et moins rugueux (et si possible sur silicium). Le choix et la qualité de l'électrode supérieure est aussi important. L'or n'est probablement pas le métal le plus approprié. De plus, il adhère mal à la couche d'oxyde et il faudrait pouvoir insérer une couche d'accroche (ce que nous n'avons pas pu faire). Il serait intéressant de tester des électrodes de platine.

Enfin, pour avoir une meilleure probabilité de ne pas rencontrer de défauts dans le film, il est nécessaire d'utiliser des électrodes de petites dimensions. Il faudrait mettre en place un système de lithographie pour créer de petites électrodes. Cependant, en réduisant la taille des électrodes le problème devient la prise de contact pour relier la capacité aux appareils de mesures (et la valeur de la capacité diminue).

3. Caractérisation magnétoélectrique des films en fonction de la température

Des anomalies diélectriques dans des manganites hexagonaux massifs ont été reportées à la température de Néel T_N (et à la température de réorientation des spins T_{SR} pour les manganites HoMnO₃) [Iwa98-Tom01-Kat01-Lor04a-Del05-Bel07]. Mais les effets magnéto-électriques décrits sont très faibles [Hua97-Bel07-Vas07]. T. Katsufuji *et al.* ont par exemple observé des anomalies de la constante diélectrique sur des monocristaux d'YMnO₃ et LuMnO₃ à T_N (**figure 4.37a**) [Kat01]. B. Lorenz *et al.* ont observé une déviation de la constante diélectrique à T_N sur un monocristal d'HoMnO₃, mais aussi une importante anomalie à T_{SR} (**figure 4.37b**) [Lor04a]. Les anomalies semblent anisotropes puisqu'une anomalie de la constante diélectrique est observée dans le plan (a, b) mais pas suivant l'axe c. Z. J. Huang *et al.* ont montré que l'anomalie de la constante diélectrique observée près de T_N sur une pastille dense d'YMnO₃ varie très légèrement, mais distinctement, en appliquant un champ magnétique de 5 T (**figure 4.38**) [Hua97].

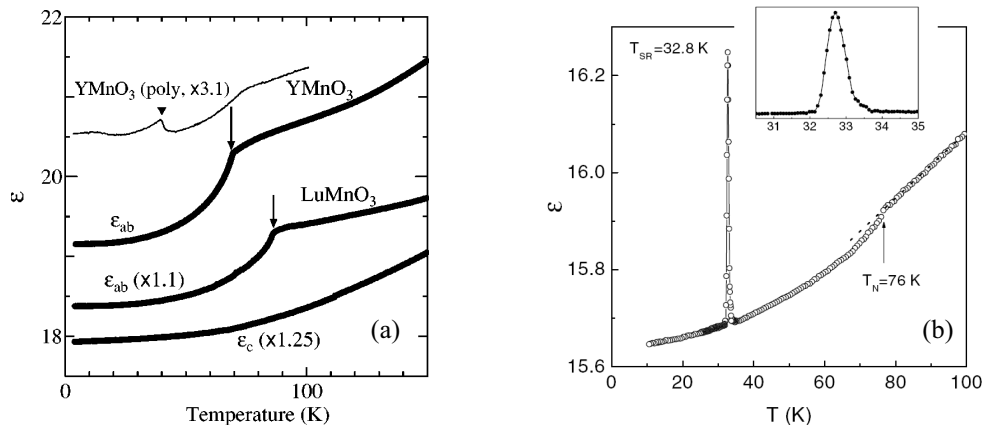


Figure 4.37 : anomalies de la constante diélectrique observées sur (a) des monocristaux d'YMnO₃ et LuMnO₃ à T_N [Kat01] et (b) sur un monocristal d'HoMnO₃ à T_{SR} et T_N [Lor04a].

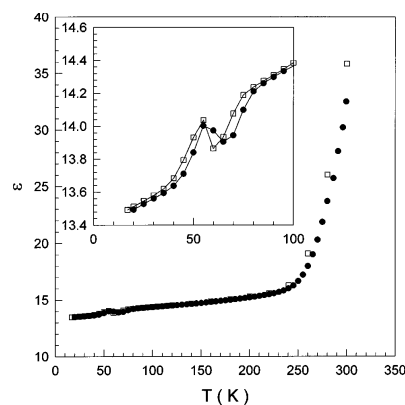


Figure 4.38 : constante diélectrique en fonction de la température sous 0 T (carrés blancs) et 5 T (cercles noirs) d'une pastille dense d'YMnO₃ [Hua97].

Peu d'effets magnétoélectriques ont été mesurés, et donc observés, dans des films de manganites hexagonaux, et ceux décrits sont très faibles, souvent moins de 0.1% /T.

N. Fujimura *et al.* ont mesuré la permittivité diélectrique de films d'YMnO₃ sous différents champs magnétiques (jusqu'à 5 T) et, au-delà de 130 K, aucun changement n'est observé. Ils observent cependant une corrélation entre propriétés électriques et magnétiques car ils obtiennent une anomalie à 130 K, à la fois sur les courbes de la constante diélectrique et de l'aimantation en fonction de la température (**figure 4.39**) [Fuj07]. Cependant, ils n'expliquent pas pourquoi cette température est si élevée par rapport à la valeur de la température de transition magnétique dans le composé massif ($T_N \sim 70 - 80$ K [Mun00-Park02]). J.-H. Lee *et al.* ont mesuré la permittivité diélectrique d'un film de TbMnO₃ sous différents champs magnétiques (0, 3 et 6 T) et observent une anomalie vers 45 K, qu'ils attribuent à la réorientation des spins des ions manganèse. La température à laquelle l'anomalie apparaît évolue très légèrement quand un champ magnétique est appliqué, avec un effet d'environ 0.23 K/T (**figure 4.40**) [Lee07c].

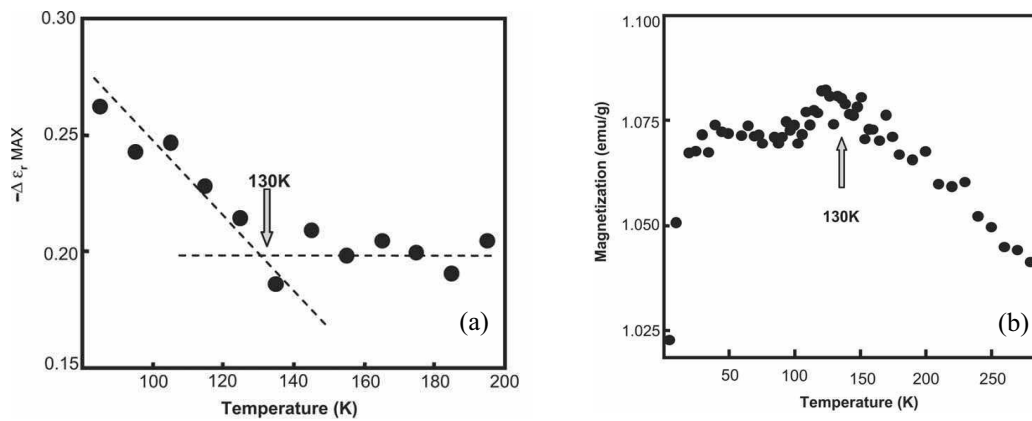


Figure 4.39 : (a) permittivité maximale mesurée sur des courbes constante diélectrique - tension appliquée effectuées à différentes températures et (b) aimantation, en fonction de la température, d'un film d'YMnO₃ [Fuj07].

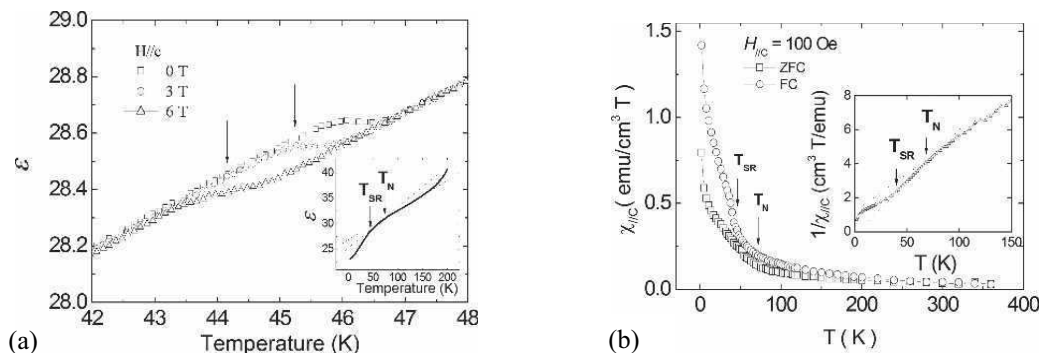


Figure 4.40 : (a) constante diélectrique sous différents champs magnétiques et (b) susceptibilité magnétique, en fonction de la température, d'un film de TbMnO₃ de structure hexagonale [Lee07c].

Des mesures permettant d'étudier d'éventuels couplages entre les propriétés magnétiques et électriques de nos films ont été effectuées. Nous avons mesuré la capacité de certains films en fonction de la température et sous champ magnétique, à l'Institut Néel (Grenoble), en collaboration avec Jacques Marcus et Bartosz Zawilski. Les mesures ont été réalisées à 100 kHz, et avec une amplitude ac de 1 V. Les résultats sont reportés sur la **figure 4.41**.

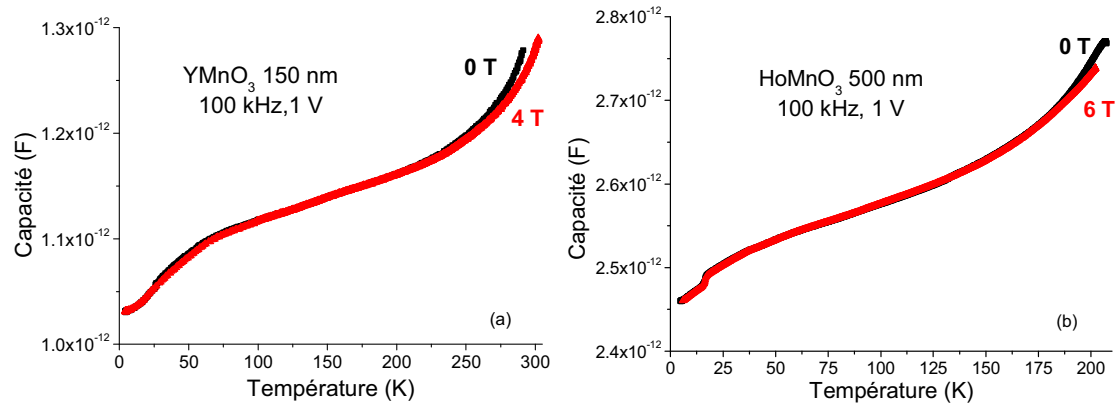


Figure 4.41 : capacité en fonction de la température et sous champ magnétique (a) d'un film d' YMnO_3 de 150 nm et (b) d'un film d' HoMnO_3 de 500 nm d'épaisseur.

La capacité ne présente pas d'anomalies significatives en fonction de la température et peu de variations dues au champ magnétique sont observables. Une rupture de pente est observée vers 20 K, mais n'est pas due au film de manganite. Une mesure a en effet été réalisée en connectant le porte-échantillon au LCR-mètre, comme pour une mesure classique, mais en reliant seulement un fil sur le substrat de platine et en laissant le deuxième en l'air. Cette même transition a alors été observée (**figure 4.42**). Cette variation de capacité provient donc de l'ensemble porte-échantillon + contacts + platine, mais n'est pas causée par le manganite.

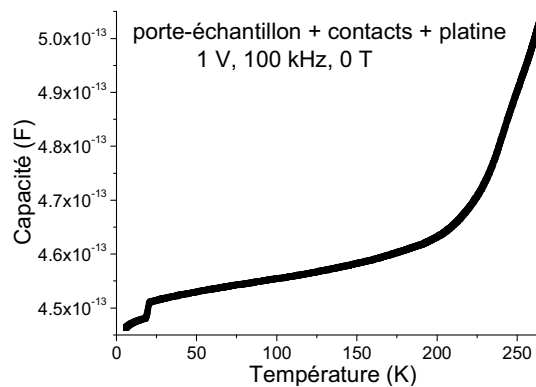


Figure 4.42 : capacité en fonction de la température obtenue dans les conditions expérimentales d'une mesure classique, mais sans connecter le deuxième fil sur l'électrode d'or (un fil est connecté au platine et le deuxième est en l'air). Une rupture de pente vers 20 K est alors observée.

Les anomalies sont difficiles à mesurer sur des films car en plus des problèmes liés aux mesures électriques que nous avons vus dans le paragraphe précédent, des études sur monocristaux ont montré l'anisotropie de l'effet magnétoélectrique. L'anomalie est présente seulement lors des mesures de la constante diélectrique dans le plan (a, b) [Kat01]. Or, sur des films orientés avec l'axe c perpendiculaire au substrat, il est plus facile d'appliquer un champ électrique selon c. Dans une configuration couche mince, on peut cependant penser que, par effets de contraintes, l'anomalie dans le plan (a, b) peut se répercuter en partie sur l'axe c.

Ces faibles effets magnétocapacitifs nous ont conduits à envisager une approche multicouche. Les multicouches peuvent peut-être permettre d'augmenter la valeur de l'effet magnétoélectrique, grâce notamment à des effets d'interfaces.

4. Caractérisation optique des films par génération de second harmonique

Comme détaillé dans le chapitre 2, les mesures par génération de second harmonique (SHG - *Second Harmonic Generation*) permettent à la fois d'étudier le magnétisme, la ferroélectricité et les couplages magnétoélectriques éventuels. Le signal SHG est uniquement déterminé par la symétrie. Dans les manganites hexagonaux, les symétries de la phase ferroélectrique et de la phase antiferromagnétique sont différentes et ont donc des règles de sélection différentes. Ces deux phases peuvent ainsi être distinguées en étudiant différentes composantes de la polarisation. En modifiant l'angle entre k (direction de la lumière incidente) et l'axe z (axe parallèle à l'axe c , qui est perpendiculaire au substrat), il est possible de distinguer le signal qui provient de l'ordre électrique de celui qui provient de l'ordre magnétique. L'ordre ferroélectrique des manganites hexagonaux peut être mesuré si k est non parallèle à z et l'ordre antiferromagnétique peut être mesuré si k est parallèle à l'axe z . Les « mesures ferroélectriques » ont donc été réalisées avec un angle de 45° entre l'axe z et la lumière incidente, alors que les « mesures magnétiques » ont été réalisées avec la lumière incidente arrivant parallèlement à l'axe z , selon la **figure 4.43**. Les mesures SHG ont l'avantage de permettre l'observation de ferroélectricité sans utiliser d'électrodes et offrent la possibilité d'étudier la ferroélectricité des films élaborés sur les substrats isolants YSZ.

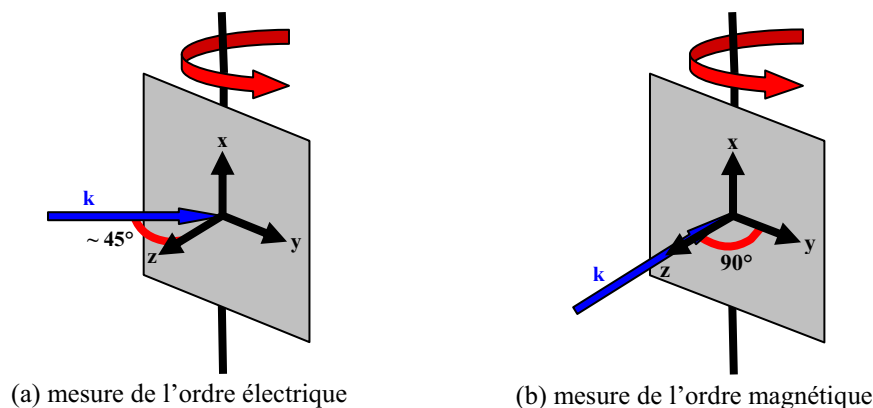


Figure 4.43 : conditions expérimentales utilisées pour mesurer (a) le signal SHG ferroélectrique, avec un angle de 45° entre k et z , et (b) le signal SHG antiferromagnétique, avec $k//z$, des films de manganites hexagonaux ($z//$ axe c des films).

Des études par SHG ont déjà été effectuées sur des manganites hexagonaux massifs d'YMnO₃ [Deg01-Fie02a-Fie05b-Frö98-Han06-Lot02-Pis04], HoMnO₃ [Deg01-Fie00a-Fie02b-Fie05b-Fie06a-Fie06b-Han06-Lot02-Lot04ab] et ErMnO₃ [Deg01-Fie06a-Han06] par les groupes de M. Fiebig, D. Fröhlich et Y. Tanabe. Ces études ont permis de montrer le caractère multiferroïque des manganites hexagonaux et d'observer des couplages entre les domaines ferroélectriques et antiferromagnétiques [Fie02a]. Un exemple de mesure de l'intensité SHG en fonction de la température, de l'énergie et de l'angle entre l'analyseur et le polariseur est montré sur la **figure 4.44** pour un monocristal d'YMnO₃ [Lot02]. La dépendance en polarisation de l'intensité SHG est d'ordre 2 pour le signal électrique et comme attendu ne

disparaît pas à la température de transition magnétique T_N (**figure 4.44a**). A basse température, la dépendance en polarisation de l'intensité SHG est d'ordre 6 pour le signal magnétique, reflétant la symétrie cristalline du manganite, et disparaît bien à T_N (**figure 4.43b**). Un exemple de la dépendance en énergie, en température et en angle des composantes magnétiques χ_{xxx} et χ_{yyy} avec $k//z$ est aussi montré sur la **figure 4.45** pour un monocristal d'HoMnO₃ [**Fie00a**]. Les deux transitions magnétiques T_N et T_{SR} sont mises en évidence. Pour une température inférieure à T_{SR} , le spectre du manganite HoMnO₃ est le même que celui d'YMnO₃, car leurs symétries magnétiques sont identiques.

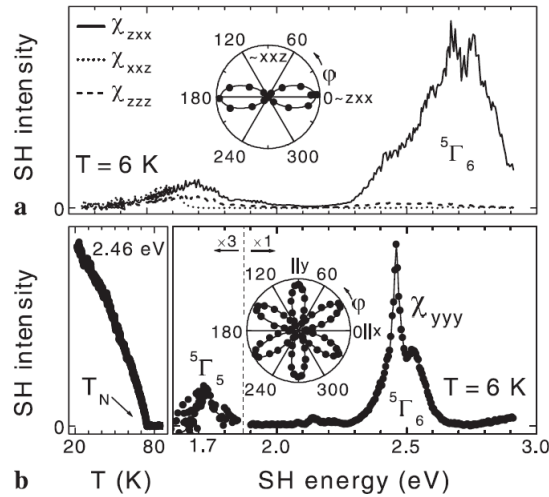


Figure 4.44 : (a) spectre SHG des composantes χ_{zxx} , χ_{xxz} et χ_{zzz} provenant de l'ordre électrique d'un monocristal d'YMnO₃ à 6 K. En encart : dépendance en polarisation du signal SHG dans le plan (x, z). (b) Spectre et dépendance en température de la composante χ_{yyy} provenant de l'ordre magnétique du cristal à 6 K. En encart : dépendance en polarisation du signal SHG dans le plan (x, y) [**Lot02**].

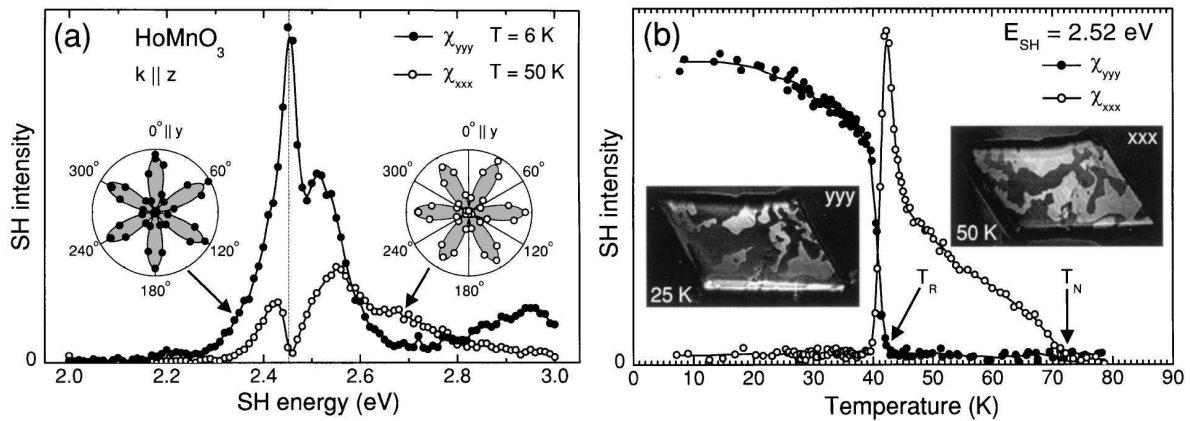


Figure 4.45 : dépendance (a) spectrale et angulaire et (b) en température, des composantes χ_{xxx} et χ_{yyy} d'un monocristal d'HoMnO₃ avec $k//z$ [**Fie00a**].

Des mesures SHG ont été effectuées sur nos films à l'HISKP (Université de Bonn - Allemagne) par le groupe de Manfred Fiebig (Christian Wehrenfennig, Dennis Meier et Tobias Kordel). Des films d'YMnO₃ et HoMnO₃, d'épaisseur variable de 50 à 760 nm, élaborés à 850°C sur des substrats d'YSZ ont été mesurés. Des résultats similaires ont été obtenus pour toutes les épaisseurs étudiées et pour les deux manganites.

4.1. Etude en configuration k//z (propice à l'étude de l'ordre magnétique)

4.1.1. Origine du signal SHG en configuration k//z

L'ordre magnétique a été étudié, dans la configuration k parallèle à z. L'intensité SHG a été mesurée en fonction de la température et en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur (figure 4.46).

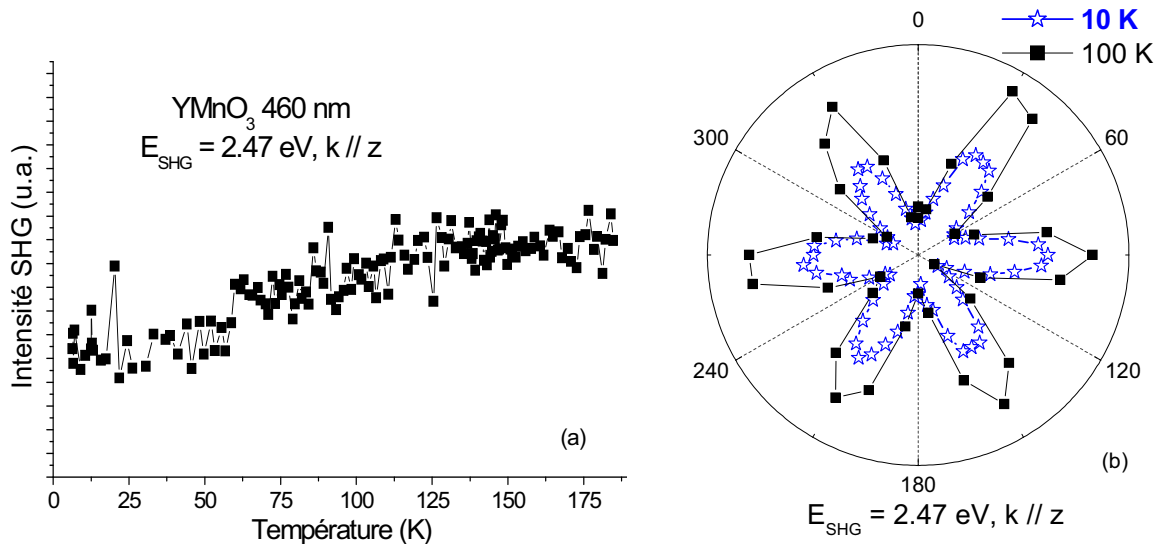


Figure 4.46 : intensité SHG (a) en fonction de la température et (b) en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur à 10 et 100 K, à 2.47 eV, d'un film d'YMnO₃ de 460 nm d'épaisseur déposé à 850°C sur YSZ.

La dépendance angulaire de l'intensité SHG indique une symétrie d'ordre 6 ; le signal présente une intensité d'un ordre de grandeur plus faible que dans le massif. Cependant, l'intensité SHG ne présente pas de transitions en fonction de la température, comme mesurée dans le cas des monocristaux d'YMnO₃ et HoMnO₃ [Fie00a-Lot02]. **Le signal d'ordre 6 observé ne peut donc pas correspondre à l'ordre magnétique dans les films.**

Notons que le même type de signal d'ordre 6 avait été mesuré pour un film d'HoMnO₃ élaboré dans le groupe de K. Dörr et avait été attribué, à tort, à l'ordre antiferromagnétique [Kim07a]. Les mesures effectuées depuis sur nos films ainsi que sur les leurs, en fonction de la température, et avec un laser beaucoup plus puissant, ont permis de mettre en évidence l'absence de transitions magnétiques. Or, nos mesures de diffraction neutronique montrent sans ambiguïté l'existence d'un ordre antiferromagnétique dans ces films.

Un signal d'ordre 6 non magnétique (en configuration k//z) pourrait s'expliquer par les considérations suivantes :

- **par une contribution d'ordre plus élevé du signal SHG.** Nous avons vu dans le chapitre 2 que le signal mesuré par SHG peut s'écrire selon $P_i(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega)$, avec E le champ électrique de l'onde lumineuse incidente de fréquence ω , P la polarisation d'une onde lumineuse de fréquence 2ω émise par l'échantillon et χ_{ijk} un tenseur dont les

composantes sont induites par la symétrie. Mais une contribution d'ordre supérieur peut s'ajouter à ce signal SHG qui dépend de a/λ , avec a le paramètre de maille du composé et λ la longueur d'onde de la lumière utilisée (la valeur de ce terme est d'environ 10^{-3}). Cependant, par symétrie, l'étude de ces contributions montrent qu'elles sont nulles pour une lumière incidente parallèle à l'axe z et ne peuvent donc pas expliquer la contribution supplémentaire obtenue lors de l'étude magnétique (réalisée en configuration $k//z$).

- **Par une contribution de la surface.** Souvent, une surface ou une interface réduit la symétrie locale d'un cristal et peut entraîner des contributions supplémentaires au signal SHG. Mais ce n'est pas le cas d'un composé de groupe d'espace $P6_3cm$ qui a une surface orientée perpendiculairement à l'axe z , et ce n'est donc pas le cas de nos films de manganites hexagonaux orientés avec l'axe c perpendiculaire au substrat.

- **Par une contribution du substrat.** Le substrat utilisé est cristallin et peut donc avoir son propre signal SHG qui vient s'ajouter à celui du film. Des expériences ont été réalisées avec le laser traversant d'abord le substrat puis le film et en tournant ensuite l'échantillon de 180° (le laser traverse d'abord le film puis le substrat). Dans le premier cas, la contribution SHG éventuelle du substrat doit être atténuée car le signal du substrat passe par le film avant d'être détecté (mesures en transmission). Or, la même intensité SHG a été obtenue dans les deux positions. Le signal mesuré ne semble donc provenir que du film.

Ces trois possibilités de contributions semblant exclues, nous avons formulé une autre hypothèse. Nous avons montré dans le chapitre 3 que des orientations secondaires apparaissent dans les films, comme le montre l'image TEM de la **figure 4.47** (film d' YMnO_3). Pour ces cristallites, la polarisation P n'est plus parallèle à z et donc la réponse ferroélectrique de ces domaines contribue à l'intensité SHG mesurée. **Nous pouvons donc penser que le signal d'ordre 6 provient de l'ordre ferroélectrique de ces cristallites à orientation secondaire.**

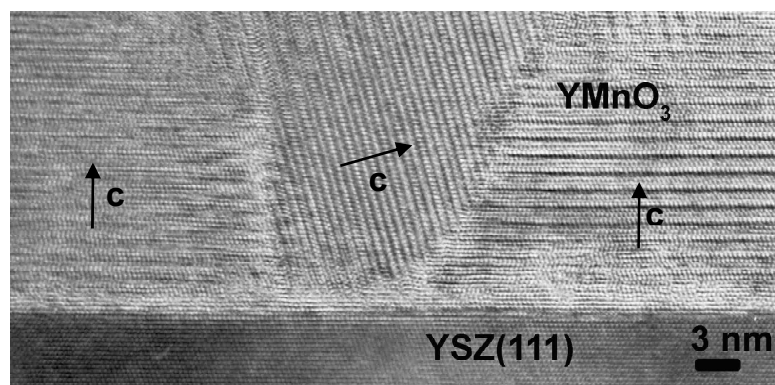


Figure 4.47 : image HRTEM de la cross-section d'un film d' YMnO_3 de 100 nm élaboré sur YSZ à 800°C . Des orientations secondaires 111 sont observées, qui peuvent avoir trois directions différentes dans l'espace.

En comparant la dépendance spectrale de l'intensité SHG mesurée en configuration $k//z$ et en configuration k non parallèle à l'axe z (45°), nous observons le même comportement,

comme le montre la **figure 4.48**. Ceci confirme que le signal mesuré avec $k//z$ provient de l'ordre ferroélectrique.

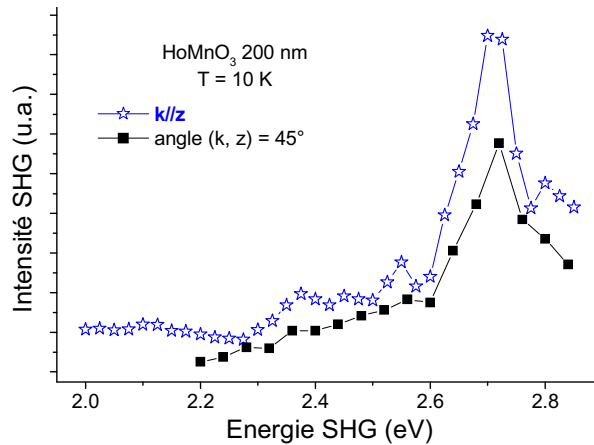


Figure 4.48 : intensité SHG en fonction de l'énergie d'un film d'HoMnO₃ de 200 nm d'épaisseur déposé à 850°C, mesurée à 10 K dans les configurations k parallèle à z et k non parallèle à z .

4.1.2. Taille et distribution des domaines ferroélectriques liés aux orientations secondaires

Le signal SHG peut permettre d'obtenir des informations quant à la taille de ces nanocristallites ferroélectriques et à leur distribution.

L'image TEM de la **figure 4.47** présente une vue en coupe du film. Rappelons que ces cristallites présentent une relation de cohérence avec la matrice, donnée par :

$$\begin{aligned} &\text{inclusions RMnO}_3 (111)_{\text{hex.}} // \text{matrice RMnO}_3 (001)_{\text{hex.}} (// \text{YSZ } (111)) \\ &\text{et inclusions RMnO}_3 \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{hex.}} // \text{matrice RMnO}_3 \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{hex.}} (// \text{YSZ } \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle). \end{aligned}$$

Etant donnée la symétrie d'ordre 3 de l'axe $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$, trois directions (ou axes) sont équivalentes pour l'axe c de ces cristallites, dénotées par l'indice n dans la suite. Pour chacune des trois directions possibles de l'axe c , la polarisation peut adopter deux sens (+P et -P). Ceci est schématisé sur la **figure 4.49a**.

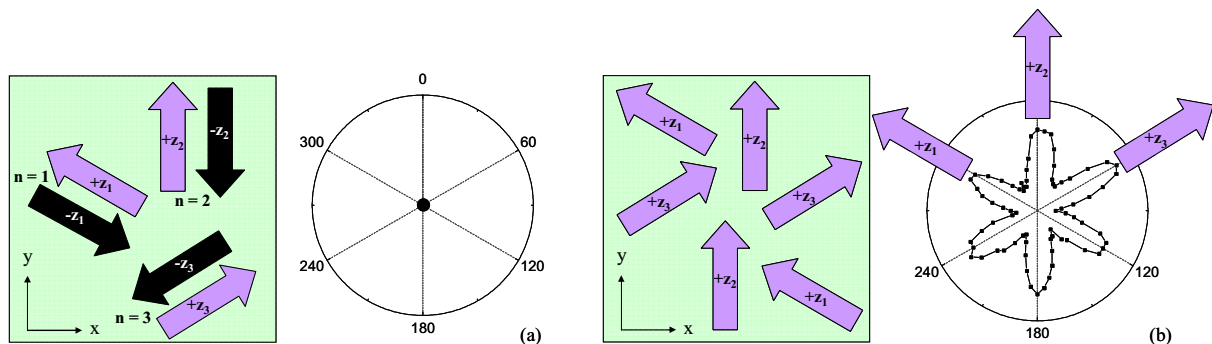


Figure 4.49 : schéma (vue de dessus) des sens possibles de la polarisation ferroélectrique associée aux cristallites d'orientation secondaire 111 et signal SHG alors obtenu en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur dans le cas de domaines : (a) sans orientation préférentielle pour la polarisation ferroélectrique des cristallites et (b) avec une orientation préférentielle pour la polarisation ferroélectrique des cristallites. Seul ce dernier cas permet d'obtenir un signal SHG non nul et d'ordre 6.

La présence de polarisations ferroélectriques +P et -P pour chaque type de cristallites considéré est cependant peu probable car elle conduirait à un signal SHG nul. En effet, les contributions SHG de deux domaines de polarisation opposée s'annulent car $\vec{P}^{(+)}(2\omega) = -\vec{P}^{(-)}(2\omega)$. Ainsi, il apparaît qu'un seul jeu de polarisation (par exemple +P) existe pour chaque type de cristallites, comme représenté sur la **figure 4.49b**. Ceci est conforté par les mesures du signal ferroélectrique de la matrice (en configuration k non parallèle à z), qui indiquent également un seul sens pour la polarisation, comme nous le verrons plus tard.

L'intensité SHG I est proportionnelle au carré de la polarisation P selon la formule : $I(2\omega) \propto |P_i(2\omega)|^2$. Deux cas doivent être considérés :

- Superposition incohérente : si la distance moyenne entre deux nano-inclusions est plus grande que la résolution optique du système de détection (ici environ 1 μm), les contributions d'inclusions voisines n'interféreront pas. Dans ce cas, l'intensité totale SHG est donnée par :

$$I^{SHG} \propto \sum_n |P_n(2\omega)|^2.$$

- Superposition cohérente : si la distance moyenne entre deux nano-inclusions est plus petite que la résolution optique, les contributions d'inclusions voisines interféreront. Dans ce

cas, l'intensité totale SHG est donnée par : $I^{SHG} \propto \left| \sum_n P_n(2\omega) \right|^2$.

L'anisotropie du signal SHG cohérent et incohérent a été calculée et représentée sur la **figure 4.50b** ; les simulations sont comparées aux données expérimentales mesurées sur un film d'HoMnO₃ de 50 nm. Cette figure montre très clairement que les mesures expérimentales sont très bien décrites par le modèle de superposition cohérente. Les lobes associés aux orientations $n = 1, 2$ ou 3 des cristallites sont en général d'égale intensité. Cependant, dans certains cas, ils peuvent présenter des intensités variables (jusqu'à un facteur 5 d'un lobe à l'autre), ce qui indique que les orientations n ne sont pas réparties de façon équiprobable.

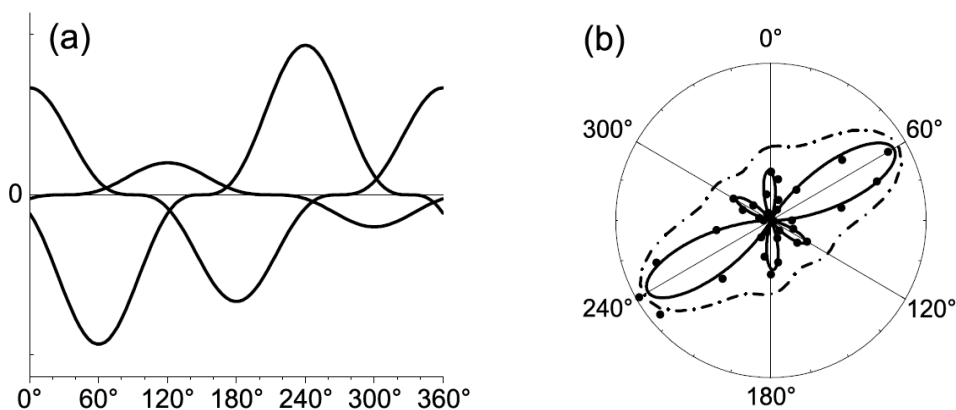


Figure 4.50 : (a) modèle de l'intensité SHG en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur avec trois orientations différentes de cristallites. (b) Ajustement de points expérimentaux d'un film d'HoMnO₃ de 50 nm (cercles noirs) avec un modèle de superposition incohérente (ligne pointillée) et un modèle de superposition cohérente (trait plein) du signal des cristallites [Kor].

Le signal SHG généré par les nanocristallites d'orientation secondaire est inférieur d'environ trois ordres de grandeur à celui mesuré sur un échantillon massif. En tenant compte des effets d'interférence pour la simulation de la **figure 4.50**, la densité des inclusions nanométriques est estimée à environ 10^3 inclusions dans $1 \mu\text{m}^3$ de manganite, soit une distance moyenne de 100 nm entre chaque inclusion. Notons que la sensibilité de la SHG permet de détecter des inclusions de densité inférieure à 10^{-5} , ce qui est bien supérieur à la sensibilité de la diffraction des rayons X par exemple.

Les mesures réalisées sur des films élaborés par PLD dans le groupe de K. Dörr donnent des résultats tout à fait similaires aux nôtres. D'après l'ensemble des mesures réalisées par le groupe de M. Fiebig, il semble que l'apparition de ces cristallites soit indépendante du manganite de terre rare hexagonal, de l'épaisseur du film et de la technique de synthèse.

4.1.3. Taille et distribution des domaines antiferromagnétiques dans les films

Ainsi, les mesures de SHG en configuration $k//z$ n'ont pas permis d'obtenir un signal magnétique. Or, il existe bien un ordre antiferromagnétique dans ces films, qui a été mis en évidence par diffraction des neutrons.

Deux hypothèses peuvent être proposées pour l'absence de signal provenant de l'ordre magnétique.

La première concerne HoMnO₃ en particulier. Dans ce composé, un état monodomaine ferroélectrique induit le ferromagnétisme des ions Ho³⁺ et une transition des ions Mn³⁺ dans une symétrie $P6_3cm$ [Lot04b]. Dans cette symétrie, il n'y a pas de signal SHG autorisé pour une lumière incidente parallèle à z . Cette hypothèse ne permettrait cependant pas d'expliquer le comportement des films d'YMnO₃.

L'hypothèse la plus plausible est liée à la taille des domaines magnétiques. Nous avons montré par diffraction neutronique que les domaines ont des dimensions latérales de moins de 100 nm. Or, la résolution optique est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Ceci conduit donc à l'annulation des signaux SHG provenant de contribution de domaines d'aimantation opposée.

4.1.4. Comment remédier à la taille finie des domaines magnétiques et à la présence des orientations secondaires ?

Pour tenter d'augmenter la taille des domaines et de supprimer les orientations secondaires, un film d'HoMnO₃ et un film d'ErMnO₃ ont été élaborés directement sur des monocristaux d'YMnO₃ fournis par M. Fiebig. Nous avons pensé que l'épitaxie sur un composé de même structure permettrait d'améliorer la qualité de la croissance et conduirait à des domaines magnétiques plus grands.

Un signal a bien été observé en configuration k parallèle à z, mais qui ne correspond pas non plus à un signal magnétique, puisqu'aucune transition de l'intensité SHG n'est observée en fonction de la température (**figures 4.51 et 4.52**).

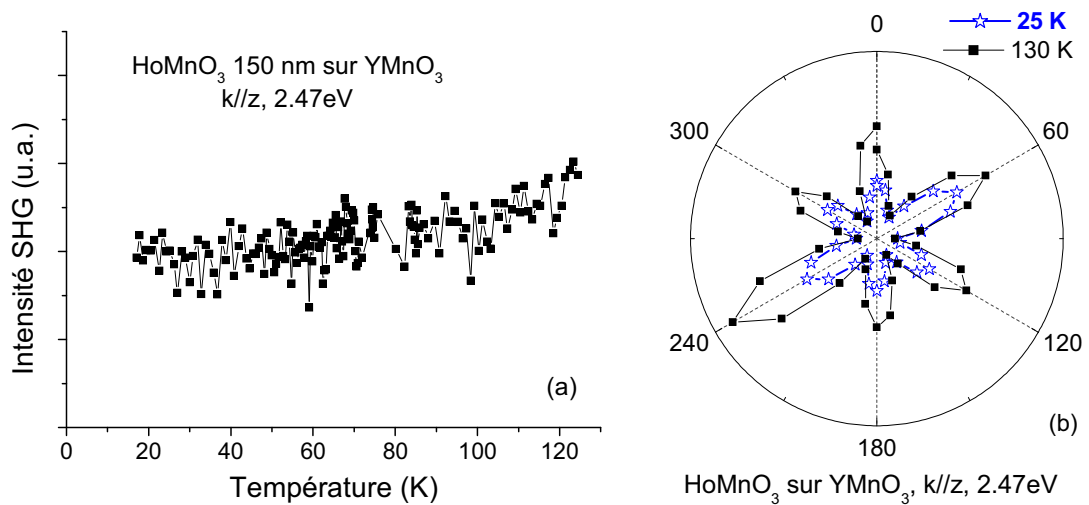


Figure 4.51 : intensité SHG en fonction (a) de la température et (b) de l'angle entre le polariseur et l'analyseur à 25 et 130 K, à 2.47 eV et en configuration k//z, d'un film d'HoMnO₃ de 150 nm d'épaisseur déposé à 850°C sur un monocristal d'YMnO₃.

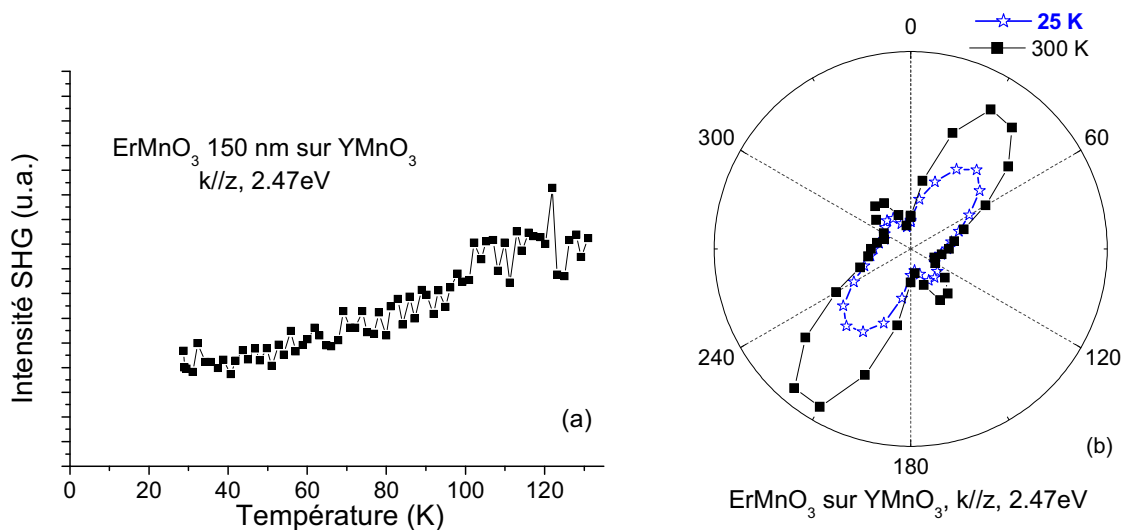


Figure 4.52 : intensité SHG en fonction (a) de la température et (b) de l'angle entre le polariseur et l'analyseur à 25 et 300 K, à 2.47 eV et en configuration k//z, d'un film d'ErMnO₃ de 150 nm d'épaisseur élaboré à 850°C sur un monocristal d'YMnO₃.

Ces expériences ne sont cependant que des premiers essais d'élaboration sur des monocristaux de manganite. Les conditions expérimentales doivent encore être modifiées pour améliorer la synthèse des films sur ces monocristaux. Une autre perspective serait aussi d'étudier l'effet des conditions de dépôt sur la taille des domaines magnétiques des films pour arriver à élargir les dimensions des domaines. Pour cela, des dépôts seront réalisés prochainement sur des substrats vicinaux d'YSZ, avec différents angles de coupe (1, 3 et 7°), fournis par la société Crystec.

4.2. Etude en configuration k non parallèle à z (45°) (propice à l'étude de l'ordre ferroélectrique)

L'ordre électrique de la matrice principale du film a été étudié dans la configuration k non parallèle à l'axe z. L'échantillon a été tourné de 45° par rapport au plan (a, b).

Le **figure 4.53** présente la dépendance en énergie et en polarisation de l'intensité SHG d'un film d'HoMnO₃ de 200 nm. Le spectre SHG présente un pic autour de 2.7 eV et un signal de symétrie d'ordre 2 est observé en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur. Ces observations sont typiques de la présence de ferroélectricité dans les manganites hexagonaux [Deg01-Lot02]. D'autres exemples de dépendance angulaire du signal SHG sont présentés sur la **figure 4.54**. Un signal ferroélectrique a été observé dans des films d'YMnO₃ et HoMnO₃ de différentes épaisseurs et ceci jusqu'à la température ambiante.

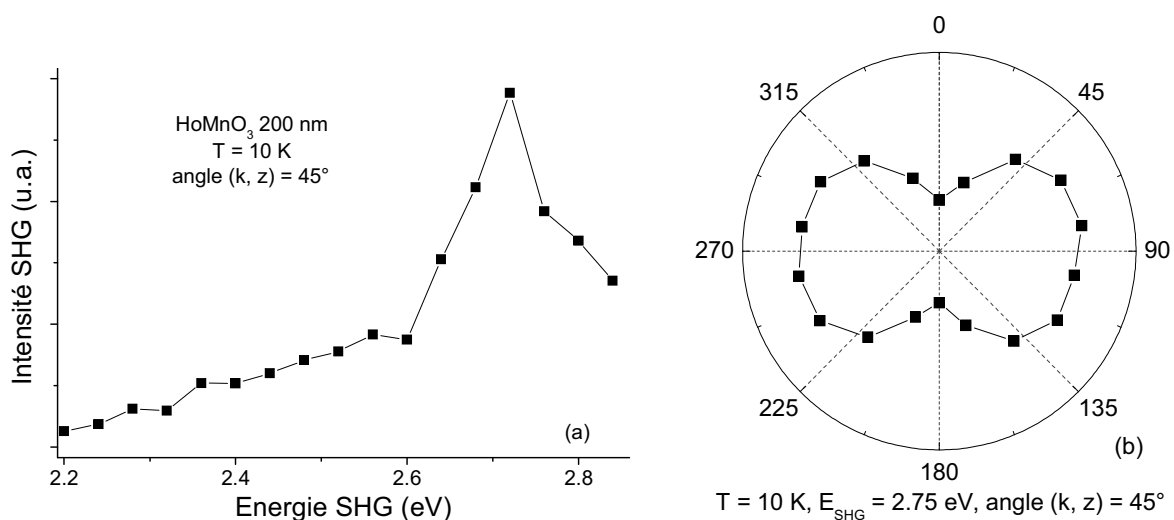


Figure 4.53 : intensité SHG en fonction (a) de l'énergie et (b) de l'angle entre le polariseur et l'analyseur, d'un film d'HoMnO₃ de 200 nm déposé à 850°C, mesurée à 10 K avec un angle de 45° entre k et z.

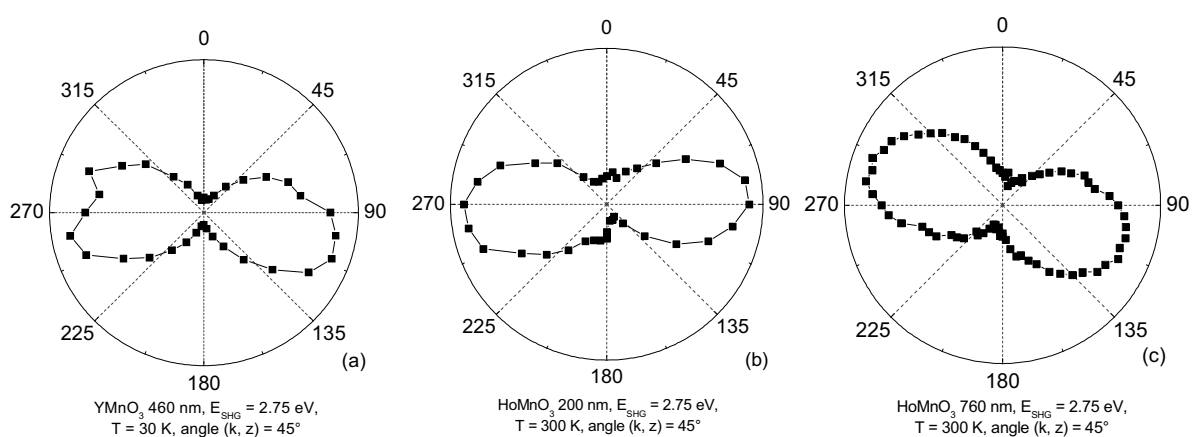


Figure 4.54 : intensité SHG en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur avec un angle de 45° entre k et z, à 2.75 eV, de films élaborés à 850°C sur YSZ : (a) YMnO₃ 460 nm à 30 K, (b) HoMnO₃ 200 nm à 300 K et (c) HoMnO₃ 760 nm à 300 K.

Cette étude démontre donc que nos films élaborés sur YSZ sont ferroélectriques à la température ambiante, pour des épaisseurs de 50 à 760 nm. Ce résultat est d'autant plus marquant que nous n'avions pas pu démontrer la ferroélectricité de façon indiscutable à partir des mesures électriques dans les films épais (500 nm) et qu'aucune mesure fiable n'avait pu être réalisée sur des films plus minces.

L'intensité du signal mesuré sur nos films est très supérieure à celle mesurée sur un monocristal du même composé (4 ordres de grandeur). Or, les monocristaux étudiés présentaient de nombreux domaines ferroélectriques. L'intensité mesurée sur les films semblent indiquer que la matrice orientée c des films est monodomaine du point de vue ferroélectrique.

Le caractère monodomaine ferroélectrique peut paraître surprenant car, dans le cas d'un film ferroélectrique, par exemple de PbTiO_3 , élaboré sur substrat isolant, le champ dépolarisant conduit à la formation de domaines à 180° alternés. Cependant, la situation est différente pour des ferroélectriques impropres, comme l'ont décrit Na Sai *et al.* [Sai08]. Ils ont montré qu'un film libre d' YMnO_3 en suspension (sans substrat métallique ni électrode supérieure pour écranter les charges et compenser le champ dépolarisant) peut présenter un état ferroélectrique monodomaine, alors que ce n'est pas le cas d'un ferroélectrique conventionnel comme BaTiO_3 ou PbTiO_3 . Ceci est dû au caractère impropre de la ferroélectricité dans YMnO_3 .

Dans notre cas, les films sont élaborés sur substrat isolant, donc dans une situation comparable à celle d'un film libre suspendu. Notre résultat expérimental est donc en bon accord avec les calculs de ce groupe.

Bilan sur la caractérisation physique des films de manganites hexagonaux

Les propriétés physiques (magnétiques et électriques) de films de manganites hexagonaux RMnO₃, avec R = Y, Er, Ho, Dy et Tb, de différentes épaisseurs, ont été étudiées.

Des mesures d'aimantation en fonction de la température, effectuées par magnétométrie SQUID, ont permis de montrer des corrélations de nature antiferromagnétique dans les films, mais n'ont pas permis de déduire une valeur exacte de la température de Néel T_N. Par contre, la diffraction des neutrons a clairement montré l'existence d'une transition antiferromagnétique dans des films d'YMnO₃, HoMnO₃ et ErMnO₃ (~ 500 nm). Une étude sur des films d'YMnO₃ a montré que T_N diminue avec l'épaisseur, probablement à cause d'effets de contraintes (déformation de la maille cristalline). L'étude de la largeur des pics des raies magnétiques a montré que la taille latérale moyenne des domaines magnétiques est inférieure à 100 nm, soit inférieure de trois ordres de grandeurs aux domaines observés dans des monocristaux. Nos mesures de diffraction neutronique sont les premières réalisées et reportées dans la littérature sur des films de manganites hexagonaux [Gé108].

Les films synthétisés sur Pt/Si présentent de forts courants de fuite ainsi que d'importants effets résistifs. Les plus faibles courants de fuite sont obtenus pour YMnO₃. Une valeur de permittivité relative de ~ 20, comparable à celle du massif, a été mesurée pour des films d'YMnO₃. Comme pour les composés massifs, les films ne présentent pas d'effets magnétocapacitifs significatifs.

Des mesures par génération de second harmonique (SHG) ont montré l'existence de la ferroélectricité à la température ambiante dans des films d'YMnO₃ et HoMnO₃ élaborés sur YSZ. Par contre, elles n'ont pas permis l'observation d'un signal magnétique car les domaines magnétiques sont trop petits (< résolution optique). Nous avons par ailleurs mis en évidence la présence de nanocristallites ferroélectriques d'orientation cristalline différente de la matrice principale, qui avaient été observés par TEM, et qui s'avèrent contribuer de façon significative au signal SHG.

Ainsi, en combinant diverses méthodes de caractérisation, nous avons pu montrer que les films élaborés sur YSZ sont multiferroïques, puisqu'ils sont à la fois ferroélectriques (SHG) et antiferromagnétiques (diffraction des neutrons) en deçà de T_N.

Le chapitre suivant présente la synthèse et l'étude de multicouches de différents manganites de terres rares.

**Chapitre 5 : élaboration et
caractérisation de multicouches
de manganites hexagonaux
($\text{RMnO}_3/\text{R}'\text{MnO}_3$)_n**

Chapitre 5 : élaboration et caractérisation de multicouches de manganites hexagonaux (RMnO₃/R'MnO₃)_n

Page :

Introduction	169
1. Elaboration et caractérisation structurale et microstructurale des multicouches	169
1.1. Présentation des systèmes étudiés et des conditions expérimentales de leur synthèse	170
1.2. Contrôle de l'épaisseur des couches.....	171
1.3. Caractérisation de la structure et de la microstructure des superréseaux	173
1.3.1. Multicouches élaborées sur YSZ.....	173
1.3.2. Multicouches élaborées sur Pt/Si	178
2. Caractérisation magnétique des multicouches	181
2.1. Etude magnétique des multicouches par SQUID	181
2.2. Etude magnétique des multicouches par diffraction des neutrons	182
3. Caractérisation électrique des multicouches à la température ambiante.....	183
3.1. Mesure des courants de fuite	183
3.2. Mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée	185
4. Caractérisation magnétoélectrique des multicouches en fonction de la température.....	187
5. Caractérisation optique des multicouches par génération de second harmonique	192
Bilan sur l'élaboration et la caractérisation des multicouches de manganites hexagonaux	194

Chapitre 5 : élaboration et caractérisation de multicouches **de manganites hexagonaux (RMnO₃/R'MnO₃)_n**

Nous avons vu que la température de transition antiferromagnétique - paramagnétique T_N des films de manganites hexagonaux se situe en deçà de 100 K et est donc bien inférieure à la température ambiante. De plus, les effets magnétocapacitifs décrits pour des films, et même pour des monocristaux, sont très faibles, souvent inférieurs à 0.1% /T. Une approche multicouche pourrait peut-être permettre d'améliorer ces propriétés. Elaborer des multicouches implique la création de nombreuses interfaces et peut ainsi entraîner de nouveaux comportements. Les moments magnétiques aux interfaces peuvent s'orienter différemment de ceux dans le cœur des couches. Si l'épaisseur des couches est suffisamment faible par rapport à celle des interfaces, les propriétés magnétiques résultantes seront modifiées. K. Ueda et ses collaborateurs ont notamment montré que du ferromagnétisme a pu être induit en combinant des couches très minces de deux composés antiferromagnétiques (**figure 1.36**) [Ued98]. Par ailleurs, d'un point de vue électrique, les interfaces sont des zones de charges d'espace potentielles, pouvant conduire à des effets magnétodiélectriques particuliers [Mag08-Bro08].

Nous nous sommes ainsi orientés vers une approche multicouche. Nous avons synthétisé par MOCVD des multicouches (RMnO₃/R'MnO₃)_n composées d'un assemblage de $n = 15$ bicouches de deux manganites de terres rares hexagonaux, sur des substrats d'YSZ (111) et de Pt (111)/Si. Ce dernier chapitre présente la caractérisation structurale et physique des multicouches. La structure et microstructure ont été caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission. Les propriétés magnétiques ont été étudiées par magnétométrie SQUID et par diffraction des neutrons. Des mesures intensité - tension et capacité - tension ont été effectuées à la température ambiante. La capacité des multicouches a également été mesurée en fonction de la température et sous champ magnétique. Enfin, des mesures optiques par génération de second harmonique ont été entreprises.

1. Elaboration et caractérisation structurale et microstructurale des multicouches

Cette partie présente la caractérisation structurale et microstructurale des hétérostructures. Les systèmes (RMnO₃/R'MnO₃)_n étudiés sont d'abord présentés et les conditions expérimentales utilisées pour leur synthèse sont données. Les multicouches ont été caractérisées par diffraction des rayons X pour analyser les différentes phases présentes dans les hétérostructures et déterminer la période des empilements. La microstructure de quelques superréseaux sélectionnés a été observée par microscopie électronique dans le groupe de Gustaaf Van Tendeloo par Oleg I. Lebedev et Neerushana Jehanathan, à l'EMAT (Université d'Anvers - Belgique).

1.1. Présentation des systèmes étudiés et des conditions expérimentales de leur synthèse

Notre choix s'est porté sur des systèmes combinant YMnO₃ (qui, en couche mince, présentait les meilleurs courants de fuite et la température de Néel T_N la plus élevée avec la transition la plus raide), à un composé hexagonal de symétrie magnétique différente, soit HoMnO₃, soit ErMnO₃.

Nous avons vu que les manganites de terres rares hexagonaux peuvent avoir différentes symétries magnétiques en fonction de la terre rare considérée, récapitulées sur la **figure 4.6 [Fie00a]**. Les manganites YMnO₃ et ErMnO₃ ont des symétries magnétiques différentes en dessous de T_N, respectivement P $\bar{6}_3cm$ et P $\bar{6}_3cm$. Le manganite HoMnO₃ présente plusieurs transitions magnétiques et peut avoir trois symétries différentes à basse température : P $\bar{6}_3cm$, P $\bar{6}_3$ et P $\bar{6}_3cm$. Pour étudier ce que deviennent les propriétés magnétiques quand des manganites possédant des structures magnétiques différentes sont combinés, nous avons ainsi synthétisé et étudié des superréseaux alternant des bicouches d'YMnO₃ et HoMnO₃, puis d'YMnO₃ et ErMnO₃.

Les différentes hétérostructures étudiées sont décrites ci-après. L'abréviation u.c. (*unit cell*) désigne le nombre de mailles cristallographiques élaborées pour chaque couche.

Hétérostructures alternant des bicouches d'YMnO₃ et HoMnO₃ :

- (YMnO₃ **5** u.c./HoMnO₃ **N** u.c.)₁₅, avec N = 1, 3, 5, 8 et 12 déposées à 825°C (**a**),
- (YMnO₃ **N** u.c./HoMnO₃ **5** u.c.)₁₅, avec N = 3, 8, 12 et 15, déposées à 850°C (**b**),
- (HoMnO₃ **5** u.c./YMnO₃ **N** u.c.)₁₅, avec N = 1, 3, 5, 8 et 12, déposées à 825°C (**a**).

Hétérostructures alternant des bicouches d'YMnO₃ et ErMnO₃ :

- (YMnO₃ **5** u.c./ErMnO₃ **N** u.c.)₁₅, avec N = 3, 5, 8, 12 et 15, déposées à 850°C (**b**),
- (YMnO₃ **2** u.c./ErMnO₃ **N** u.c.)₁₅, avec N = 1, 2, 3, 4 et 5, déposées à 850°C (**b**).

Comme pour les films minces, l'élaboration des multicouches a été réalisée dans deux configurations du réacteur : avant le déménagement du laboratoire (**a**) et dans sa configuration actuelle (**b**). Ceci explique certaines différences dans le choix de la composition de la solution de précurseurs ou de la température de dépôt.

Les différents superréseaux ont été synthétisés en utilisant les paramètres qui ont été optimisés pour les films minces, récapitulés dans le **tableau 5.1**. Les deux manganites composant les bicouches ont été élaborés à la même température.

Solution	Précurseurs	Mn(tmhd) ₃ R(tmhd) ₃ (avec R = Y, Ho ou Er)
	Composition	Y/Mn = 1.0 (b) ou 1.4 (a) Ho/Mn = 1.0 (b) ou 0.8 (a) Er/Mn = 1.1 (b)
	Solvant	Monoglyme
	Concentration totale	0,02 mol/l
Température	Zone d'injection et d'évaporation	250°C
	Zone de dépôt	850°C (b) ou 825°C (a)
Flux et pression	Débit Ar	2 x 300 cm ³ /mn
	Débit O ₂	600 cm ³ /mn
	Pression totale	0,67 kPa (5 Torr)
Purge	30 s entre chaque couche	
Recuit	O ₂ , 15 min, 850°C (b) ou 825°C (a), 1 bar	
Paramètres typiques d'injection	Temps d'ouverture	2 ms
	Fréquence d'injection	1 Hz
	Masse de la goutte injectée	~ 3 mg

Tableau 5.1 : paramètres de dépôt utilisés pour l'élaboration par MOCVD des multicouches (RMnO₃ N u.c./R'MnO₃ N' u.c.)_n.

Nous avons utilisé deux injecteurs de façon séquentielle, chaque injecteur étant dédié à un manganite. Les dépôts ont été réalisés selon la séquence suivante :

- injection de X gouttes de la solution de précurseurs de RMnO₃ avec l'injecteur n°1,
- purge du réacteur pendant 30 secondes,
- injection de Y gouttes de la solution de précurseurs de R'MnO₃ avec l'injecteur n°2,
- purge du réacteur pendant 30 secondes.

La séquence a été répétée 15 fois pour élaborer une multicouche composée de 15 bicouches. Un recuit *in situ* a été effectué après le dépôt sous une atmosphère d'oxygène, pendant 15 minutes, à la température de dépôt. Les synthèses ont été réalisées simultanément sur des substrats d'YSZ et de Pt/Si.

1.2. Contrôle de l'épaisseur des couches

Le contrôle de l'épaisseur des couches est un point important pour élaborer des superréseaux, notamment lorsque quelques monocouches seulement sont visées. Avec le système à injection utilisé, quand tous les paramètres de dépôts sont fixés, l'épaisseur dépend du nombre de gouttes injectées. Elle peut être contrôlée à une échelle de quelques angströms [Ros02]. Il est souhaitable d'injecter le nombre de gouttes adéquat pour synthétiser exactement un nombre entier de mailles cristallographiques et ainsi avoir des interfaces lisses.

Les taux de croissance τ des différents manganites ont été étalonnés en injectant un nombre constant de gouttes pour l'un des composés et en variant le nombre de gouttes pour le

second composé. Deux exemples sont présentés en variant N pour des films (YMnO₃ N injections/HoMnO₃ 114 injections)₁₅ et des films (YMnO₃ 114 injections/ErMnO₃ N injections)₁₅, élaborés sur des substrats d'YSZ. Des pics satellites ont été obtenus par diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$, présentés sur la **figure 5.1** pour la raie 002 des manganites. Ces pics satellites indiquent une structure en superréseau.

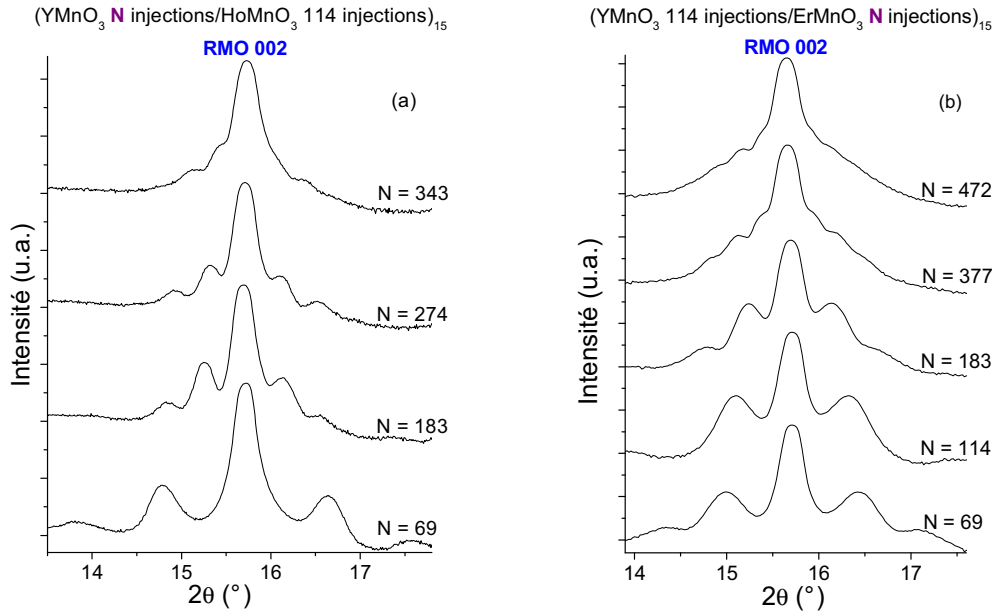


Figure 5.1 : pics satellites de la raie 002 des diagrammes de diffraction des multicouches (a) (YMnO₃ N injections/HoMnO₃ 114 injections)₁₅ et (b) (YMnO₃ 114 injections/ErMnO₃ N injections)₁₅ élaborées sur YSZ à 850°C. Les intensités sont en échelle logarithmique.

La période Λ des superréseaux, c'est-à-dire l'épaisseur d'une bicouche RMnO₃/R'MnO₃, peut être calculée à partir de la position relative des pics satellites selon l'**équation 5.1**.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_n - \sin \theta_{n-1})} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda : \text{période du superréseau} \\ \lambda : \text{longueur d'onde des rayons X} \\ \theta_n \text{ et } \theta_{n-1} : \text{positions angulaires de réflexions} \\ \text{satellites voisins} \end{array} \right. \quad \text{Equation 5.1}$$

En traçant Λ en fonction du nombre d'injection du composé d'épaisseur variable, une droite est obtenue dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination des taux de croissance. Les périodes moyennes des deux séries ont été calculées et sont présentées sur la **figure 5.2**. Nous en avons déduit :

- τ_{YMnO_3} à 850°C = 0.07 nm/injection (anciennement 0.05 nm/injection à 825°C),
- τ_{HoMnO_3} à 850°C = 0.05 nm/injection (anciennement 0.05 nm/injection à 825°C),
- τ_{ErMnO_3} à 850°C = 0.06 nm/injection.

Le même taux de croissance a bien été obtenu pour le manganite YMnO₃ dans les deux séries d'hétérostructures (**figures 5.2a et 5.2b**). Ces taux de croissance permettent un bon contrôle de l'épaisseur des couches : 16 à 23 gouttes sont nécessaires pour élaborer une maille

cristallographique selon le manganite considéré. Les mêmes taux de croissance ont été mesurés pour les hétérostructures déposées sur les substrats de Pt/Si.

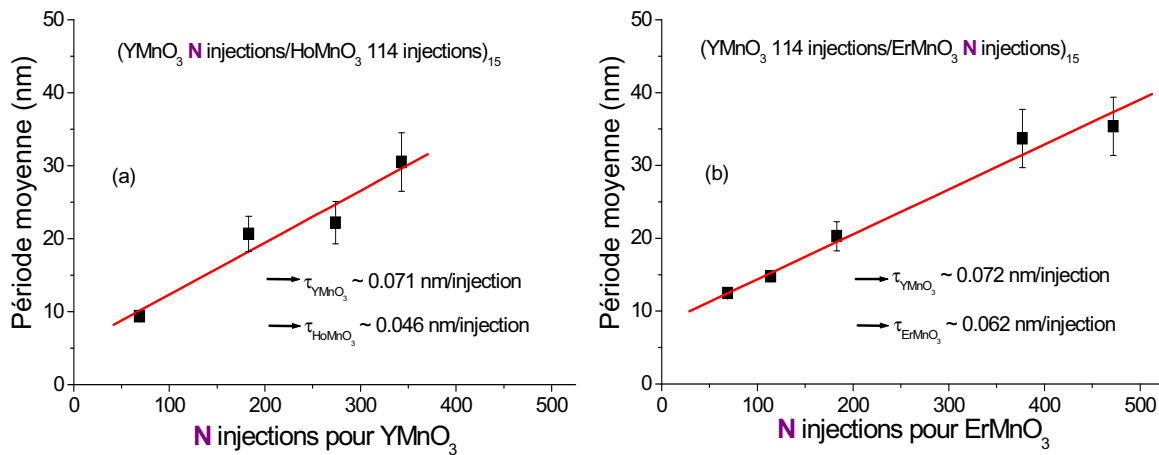


Figure 5.2 : période moyenne calculée d'après la distance entre les pics satellites de la raie 002 des multicouches (a) $(\text{YMnO}_3 \text{ N injections}/\text{HoMnO}_3 \text{ 114 injections})_{15}$ et (b) $(\text{YMnO}_3 \text{ 114 injections}/\text{ErMnO}_3 \text{ N injections})_{15}$ déposées sur YSZ à 850°C , en fonction du nombre de gouttes injectées pour chaque couche d' YMnO_3 et ErMnO_3 respectivement.

1.3. Caractérisation de la structure et de la microstructure des superréseaux

1.3.1. Multicouches élaborées sur YSZ

Deux exemples de diffractogrammes sont présentés sur la **figure 5.3** pour des superréseaux $(\text{YMnO}_3/\text{ErMnO}_3)_{15}$ et $(\text{YMnO}_3/\text{HoMnO}_3)_{15}$ de différentes épaisseurs. Les pics principaux peuvent être indexés par les raies hhh du substrat (111 et 222) ainsi que les raies 00ℓ de la structure hexagonale des manganites (002, 004, 006, 008 et 0010). Ainsi, la structure hexagonale des manganites est bien conservée lors de la synthèse des multicouches. L'axe c, qui est la direction de la polarisation ferroélectrique, est perpendiculaire au substrat. Cependant, d'autres pics apparaissent, qui correspondent à un oxyde de manganèse Mn_3O_4 (Hausmannite), principalement orienté h0h. Les pics satellites autour des pics 00ℓ des manganites indiquent une structure en superréseau. Les pics satellites sont surtout observables sur les raies 002 et 006, les pics des raies 004 et 008 étant trop proches des pics du substrat.

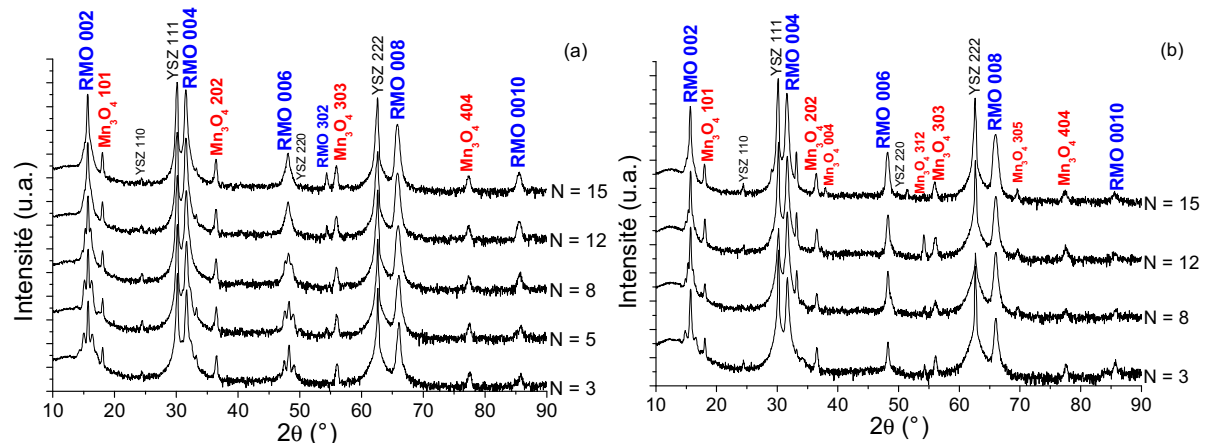


Figure 5.3 : diagrammes de diffraction de multicouches (a) (YMnO₃ 5 u.c./ErMnO₃ N u.c.)₁₅ et (b) (YMnO₃ N u.c./HoMnO₃ 5 u.c.)₁₅ élaborées sur des substrats d'YSZ à 850°C. Les intensités sont en échelle logarithmique.

Une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 12 u.c.)₁₅ synthétisée à 825°C sur YSZ a été observée par TEM. Une image à faible grossissement est présentée sur la **figure 5.4**, avec, en encart, le cliché de diffraction électronique correspondant, pris à l'interface avec le substrat. Les couches foncées sont celles du composé HoMnO₃ et les plus claires celles d'YMnO₃. Nous pouvons bien observer 15 bicouches. Des interfaces très fortement ondulées sont mises en évidence. De plus, l'épaisseur des dernières couches est plus importante que celle des premières.

Le diagramme de diffraction X de ce superréseau indique une bonne structure en superréseaux, avec l'axe c perpendiculaire au substrat (**figure 5.5**). Par contre, le cliché de diffraction électronique indique un caractère polycristallin dans le plan du substrat, probablement lié à la présence de joints d'antiphase et de la phase secondaire Mn₃O₄ (détectée par diffraction des rayons X).

Des observations en haute résolution sont présentées sur les **figures 5.6 et 5.7**. A une échelle locale, les empilements sont de très bonne qualité. L'interface avec le substrat est relativement lisse et bien définie. Les interfaces entre les couches de manganites sont également très lisses. Par contre, la **figure 5.7** confirme la présence locale d'une phase secondaire, sous forme d'inclusions, qui a une structure cristallographique différente. Ces inclusions prennent naissance lors du dépôt d'une couche et peuvent ensuite se propager à travers plusieurs autres couches. Il s'agit probablement d'inclusions de Mn₃O₄. A la suite de l'inclusion, l'alternance des couches de manganites parvient tout de même à se rétablir et la direction de l'axe c, perpendiculaire au substrat, est conservée.

Lors de l'étude de superréseaux (La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃)₁₅, nous avons mis en évidence la présence d'inclusions de Mn₃O₄ (ou SrMnO₃) et nous avons montré que celles-ci se formaient par diffusion lors du recuit *post* dépôt [Leb03]. Il est possible que des mécanismes similaires soient en jeu ici.

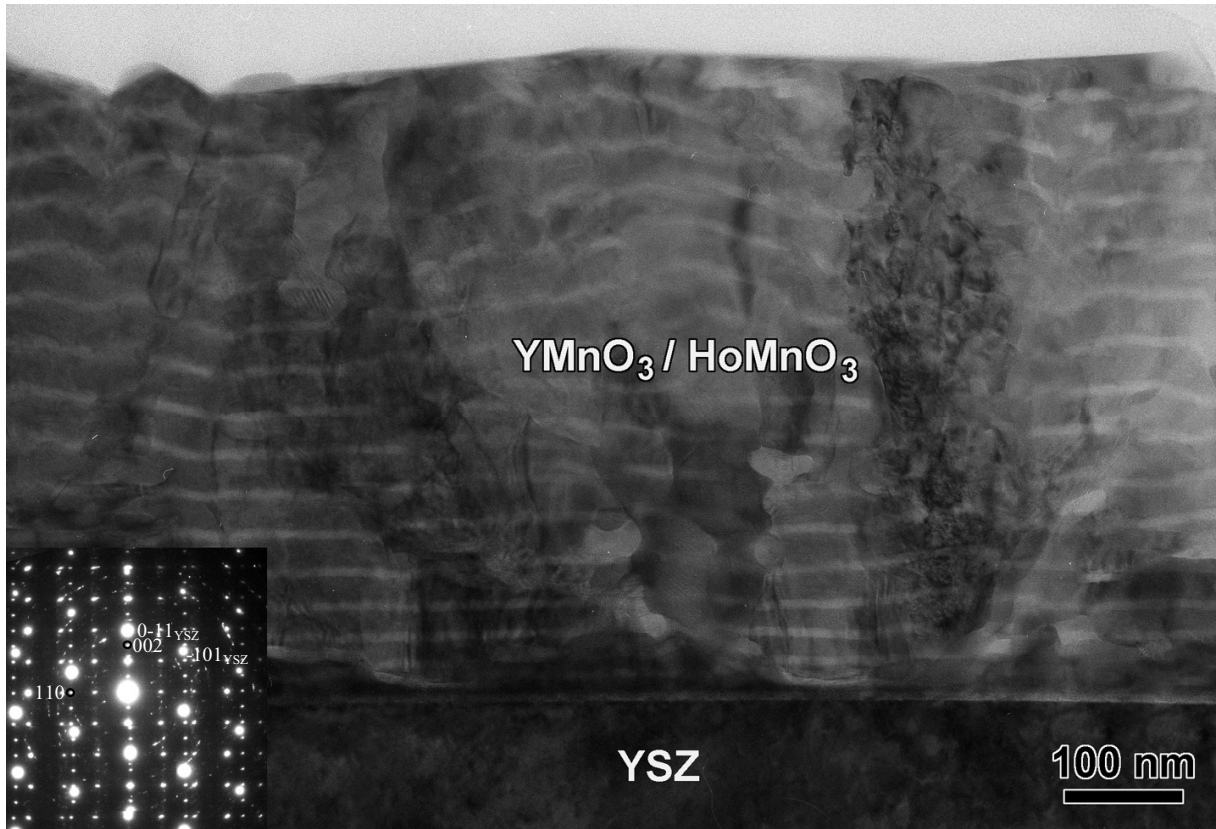


Figure 5.4 : image TEM de la cross-section d'une multicouche $(\text{YMnO}_3 \text{ 5 u.c./HoMnO}_3 \text{ 12 u.c.})_{15}$ déposée sur YSZ à 825°C. En encart : cliché de diffraction électronique pris à l'interface avec le substrat.

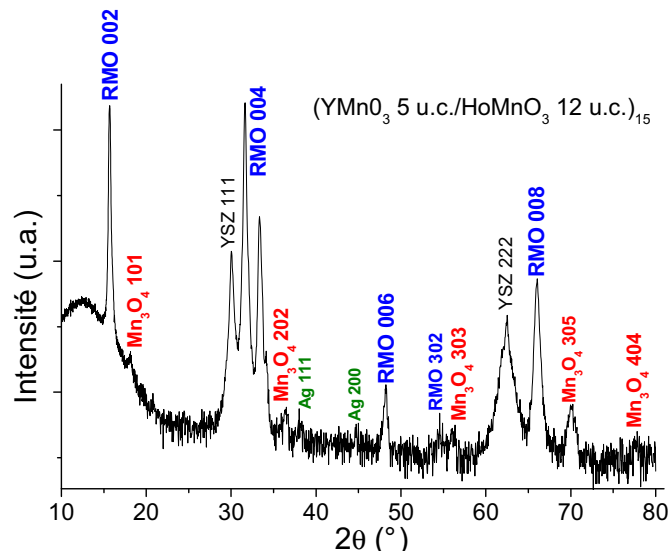


Figure 5.5 : diagramme de diffraction d'une multicouche $(\text{YMnO}_3 \text{ 5 u.c./HoMnO}_3 \text{ 12 u.c.})_{15}$ élaborée sur YSZ à 825°C. L'intensité est en échelle logarithmique. Les contributions attribuées à l'argent proviennent de la colle utilisée lors de ce dépôt.

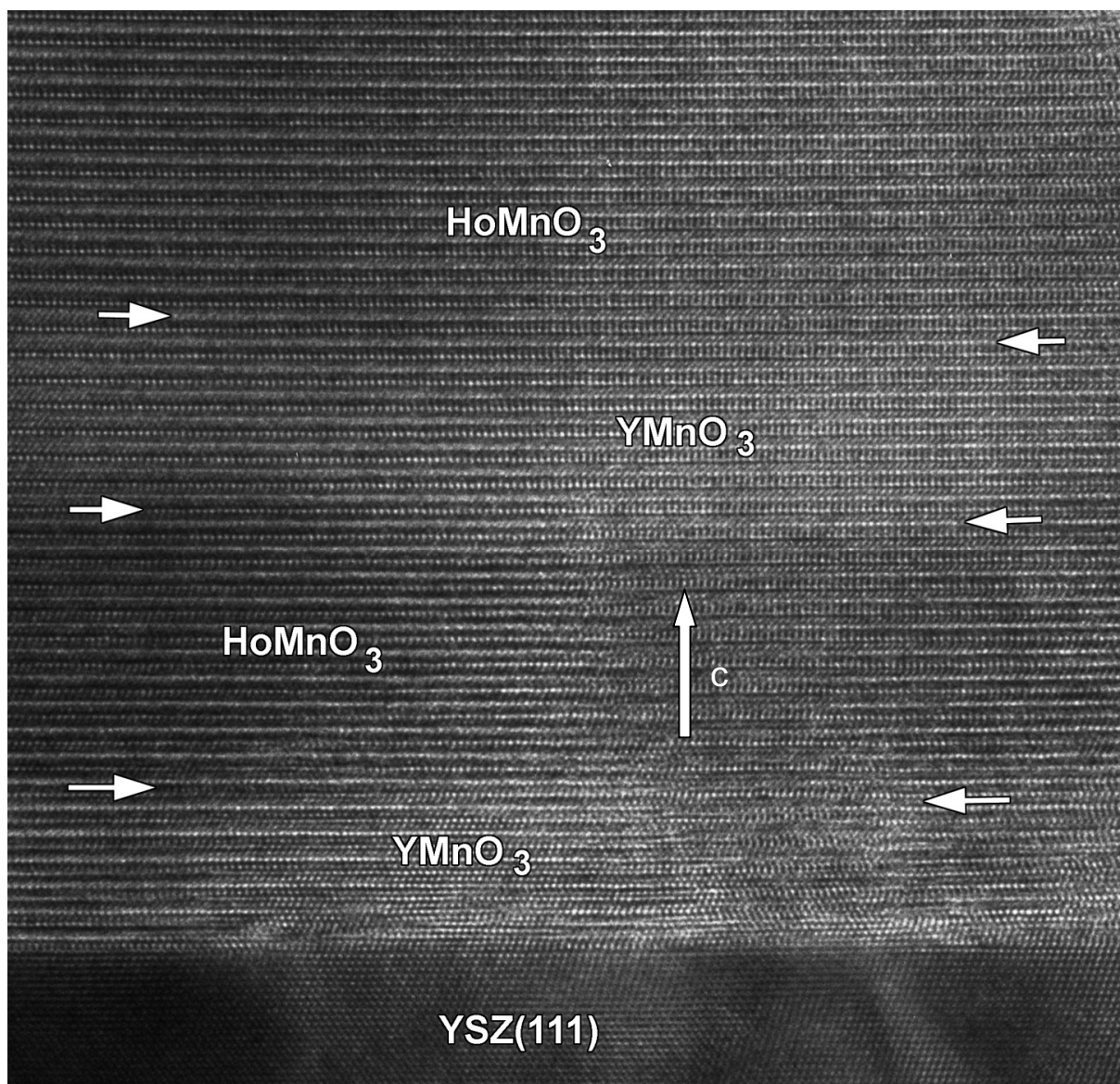


Figure 5.6 : image HRTEM de la cross-section d'une multicouche (YMnO_3 5 u.c./ HoMnO_3 12 u.c.)₁₅ déposée sur YSZ à 825°C.

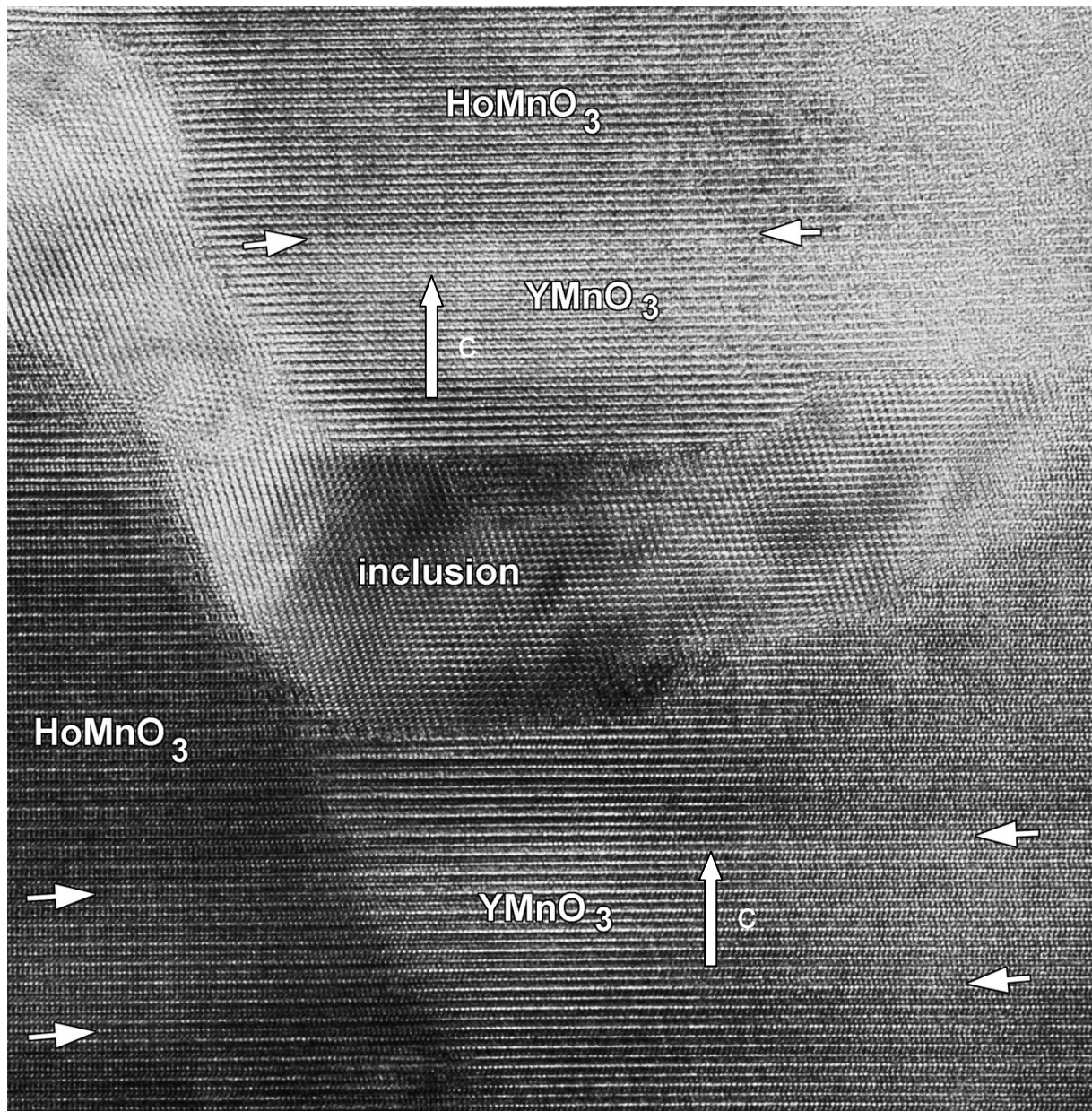


Figure 5.7 : image HRTEM de la cross-section d'une multicouche $(\text{YMnO}_3 \text{ 5 u.c./HoMnO}_3 \text{ 12 u.c.})_{15}$ déposée sur YSZ à 825°C .

Nous présentons en **figure 5.8** une image à faible grossissement d'une multicouche $(\text{YMnO}_3 \text{ 2 u.c./ErMnO}_3 \text{ 3 u.c.})_{15}$, avec le cliché de diffraction pris à l'interface entre la multicouche et le substrat. L'image indique une très bonne qualité de l'empilement sur l'ensemble des 15 bicouches, avec des interfaces lisses, même sur les dernières couches. L'objet de ces superréseaux alternant des couches très fines de 2 ou 3 mailles est l'étude de la modification possible du magnétisme par des effets d'interfaces.

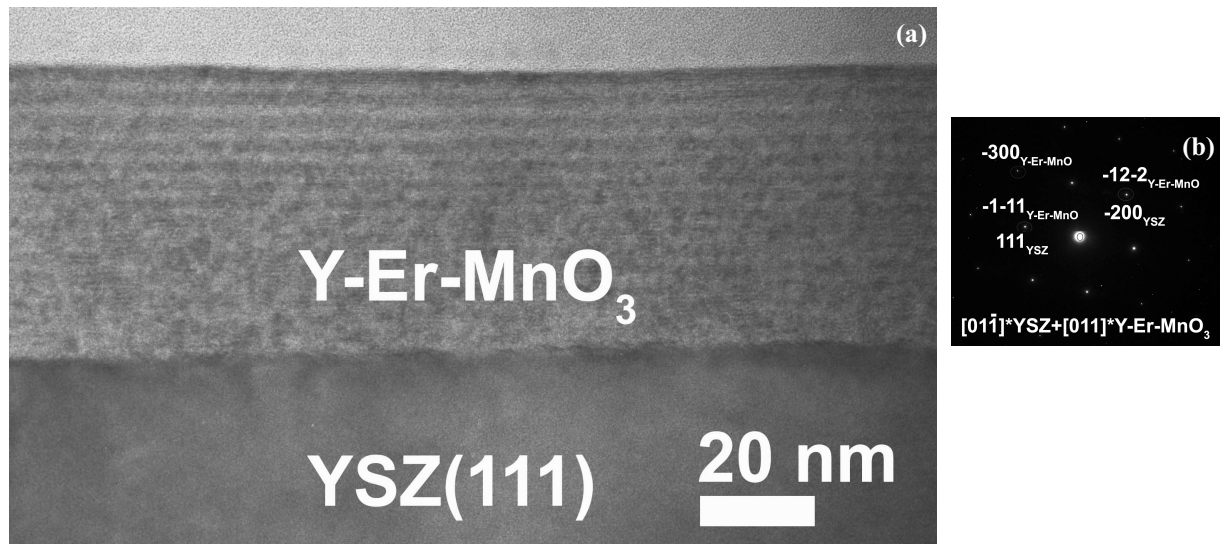


Figure 5.8 : (a) image TEM de la cross-section d'une multicouche (YMnO₃ 2 u.c./ErMnO₃ 3 u.c.)₁₅ élaborée sur YSZ à 850°C. (b) Cliché de diffraction électronique pris à l'interface avec le substrat.

1.3.2. Multicouches élaborées sur Pt/Si

Deux exemples de diffractogrammes sont présentés sur la **figure 5.9** pour des superréseaux (YMnO₃/ErMnO₃)₁₅ et (YMnO₃/HoMnO₃)₁₅ de différentes épaisseurs élaborés sur des substrats de Pt/Si. Les principaux pics obtenus peuvent être indexés par la raie 111 du platine, 004 du silicium et par les raies 00 l de la structure hexagonale des manganites. Les films sont donc fortement orientés c . D'autres pics apparaissent cependant, correspondant à des orientations 11 l ou hhh. La phase Mn₃O₄ est aussi présente, orientée h0h. Malgré une moins bonne qualité cristalline sur les substrats de platine, une structure en superréseau a pu être obtenue, grâce notamment à une épitaxie locale des films sur les grains de platine. Les pics satellites sont bien visibles sur la raie 002, mais sont plus difficiles à observer sur la raie 004, car d'autres pics sont situés dans la même zone (en particulier 111 et 112).

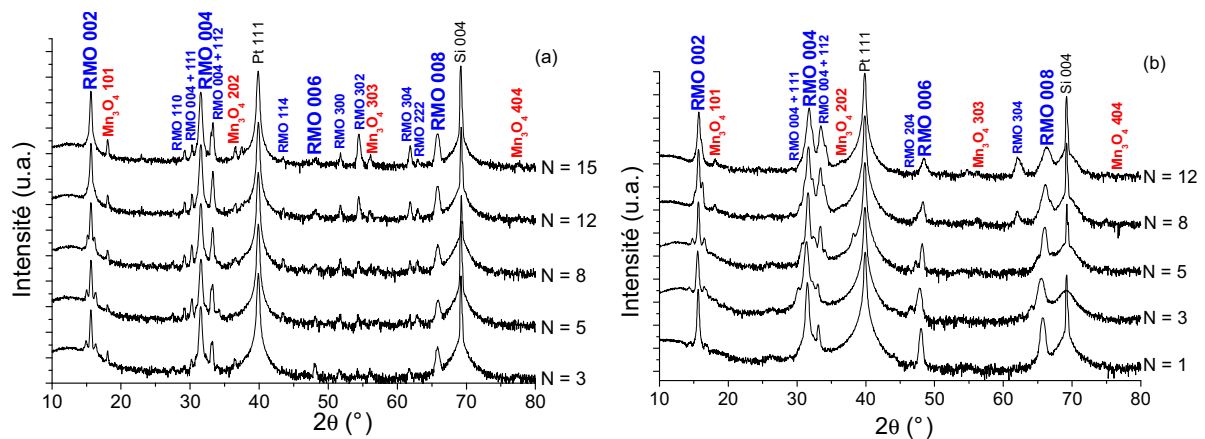


Figure 5.9 : diagrammes de diffraction de multicouches (a) (YMnO₃ 5 u.c./ErMnO₃ N u.c.)₁₅ et (b) (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ N u.c.)₁₅ élaborées sur des substrats de Pt/Si à 850 et 825°C respectivement. Les intensités sont en échelle logarithmique.

Une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 12 u.c.)₁₅ élaborée à 825°C sur Pt/Si a été observée par TEM. Une image à faible grossissement est présentée sur la **figure 5.10**, avec en encart l'agrandissement d'une zone de la multicouche, ainsi que le cliché de diffraction électronique correspondant, pris à l'interface avec le substrat de platine.

Les couches de contraste foncé sont les couches d'HoMnO₃ et les zones plus claires correspondent aux couches d'YMnO₃. Des interfaces ondulées apparaissent sur les couches supérieures, typiques de tels superréseaux avec des couches relativement épaisses (12 mailles pour HoMnO₃). La qualité de l'empilement sur ce substrat de Pt/Si est très correcte, compte tenu du fait que le platine n'est pas épitaxié, qu'il présente une distribution assez forte de l'axe c (larges *rocking curves*) et qu'il présente une surface plutôt rugueuse (d'après les mesures d'AFM).

Les taches de diffraction peuvent être indexées par la contribution de la structure cubique du platine et de la structure hexagonale des manganites. Sur le cliché, les taches sont indexées selon l'axe de zone [110] du platine et les axes [100] et [120] des manganites. L'épitaxie locale des multicouches sur platine est confirmée par la présence de ces taches de diffraction.

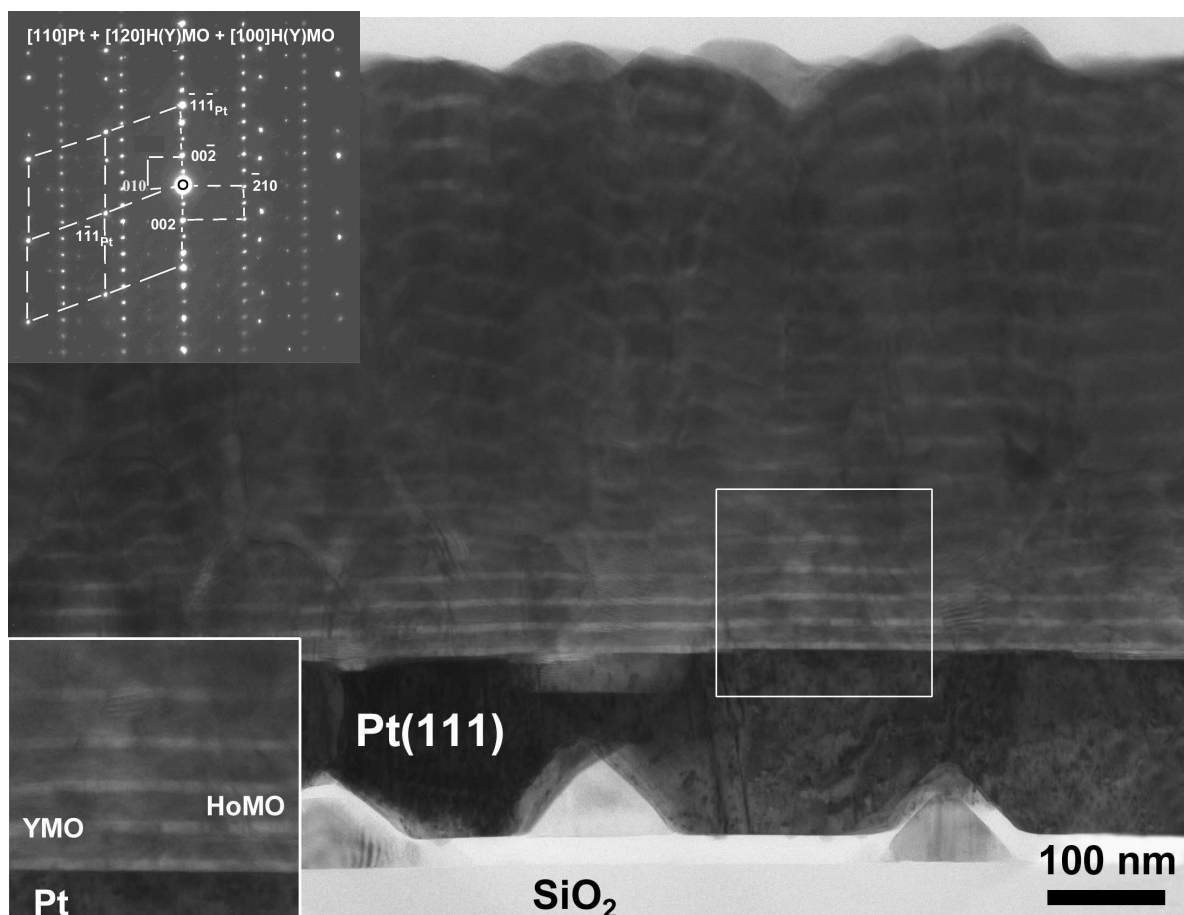


Figure 5.10 : image TEM de la cross-section d'une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 12 u.c.)₁₅ déposée sur Pt/Si à 825°C et cliché de diffraction électronique correspondant, pris à l'interface entre la multicouche et le substrat de platine.

L'observation d'une partie de la multicouche en haute résolution (**figure 5.11**) permet de voir que, localement, les empilements sont d'excellente qualité. Les interfaces entre les couches de manganites sont très lisses et les structures s'enchaînent très bien.

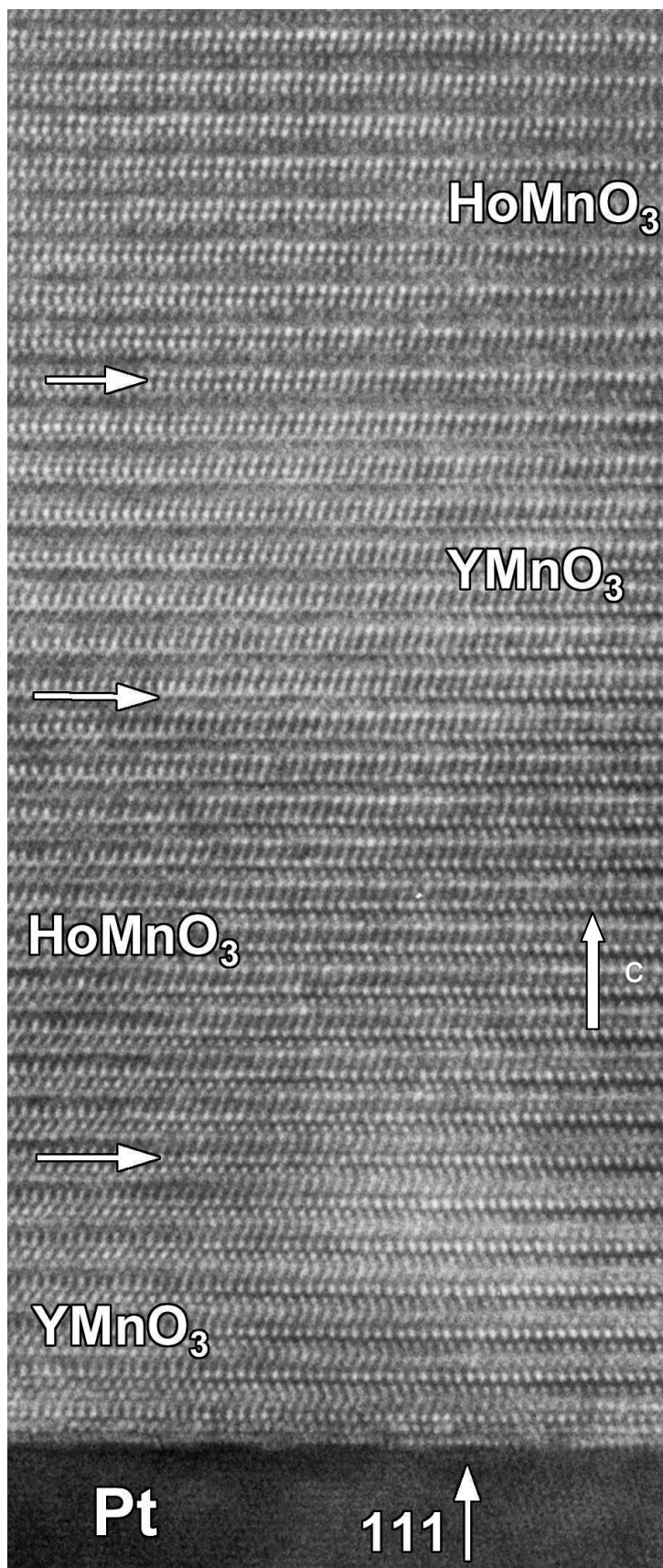


Figure 5.11 : image HRTEM de la cross-section d'une multicouche (YMnO_3 5 u.c./ HoMnO_3 12 u.c.)₁₅ élaborée sur Pt/Si à 825°C.

2. Caractérisation magnétique des multicouches

Les propriétés magnétiques des multicouches élaborées sur les substrats d'YSZ ont été étudiées par magnétométrie SQUID et diffraction des neutrons.

2.1. Etude magnétique des multicouches par SQUID

L'aimantation des films a été mesurée avec un magnétomètre à SQUID, en fonction de la température, à l'Institut Néel (Grenoble). Deux exemples de mesures effectuées sous 0.2 Tesla, en refroidissement sous champ nul (ZFC) et avec le champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à l'axe c , sont présentés sur la **figure 5.12** pour une multicouche (YMnO_3 15 u.c./ HoMnO_3 5 u.c.)₁₅. Dans les deux configurations, une importante anomalie de l'aimantation est observée vers 40 K. Cette transition n'est pas due à un changement de structure magnétique dans les manganites hexagonaux, mais est causée par la présence d'inclusions de Mn_3O_4 dans les hétérostructures. Le composé Mn_3O_4 est ferrimagnétique à 42 K [Dwi60-Sri83]. Sa présence complique les mesures magnétiques de nos systèmes. N. Bellido reporte dans sa thèse que 0.5% de ce composé est suffisant pour masquer la transition du composé YMnO_3 antiferromagnétique pur massif [Bel07].

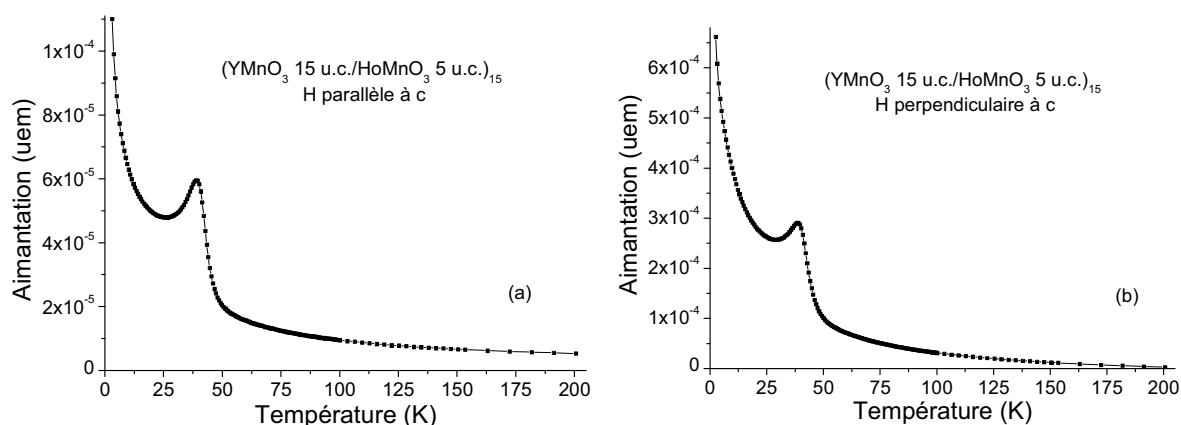


Figure 5.12 : aimantation en fonction de la température d'une multicouche (YMnO_3 15 u.c./ HoMnO_3 5 u.c.)₁₅ déposée sur YSZ à 850°C – aimantation mesurée sous 0.2 T, en ZFC, avec (a) $H//c$ et (b) $H \perp c$.

Pour confirmer cette « signature magnétique » du composé Mn_3O_4 , un film d'oxyde de manganèse d'environ 50 nm a été synthétisé à 850°C sur un substrat d'YSZ. Il a été élaboré dans les mêmes conditions que les films, mais en injectant une solution préparée uniquement avec un précurseur de manganèse. Le diagramme de diffraction obtenu ainsi que l'aimantation en fonction de la température sont reportés sur la **figure 5.13**. Le film élaboré est majoritairement composé d'oxyde de manganèse Mn_3O_4 , orienté $h0h$. Un autre pic peut également être indexé par la raie 222 du composé Mn_2O_3 . L'aimantation de ce film montre clairement une anomalie à 40 K, qui est la même que celle observée pour les multicouches de manganites hexagonaux. Il est donc important de ne pas confondre la contribution de l'oxyde

Mn₃O₄, à celle souvent attribuée à la température de réorientation des spins, qui peuvent se situer à des températures très proches, entre environ 38 et 45 K.

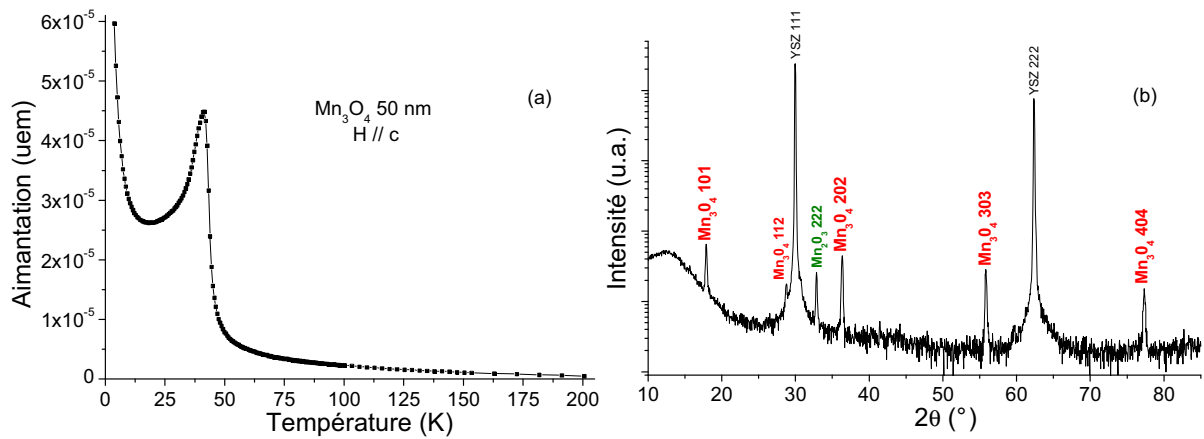


Figure 5.13 : (a) aimantation en fonction de la température d'un film de Mn₃O₄ déposé sur YSZ à 850°C – aimantation mesurée sous 0.2 T, en ZFC, avec H//c. (b) Diagramme de diffraction $\theta/2\theta$ du film (intensité en échelle logarithmique).

2.1. Etude magnétique des multicouches par diffraction des neutrons

Des études préliminaires de diffraction des neutrons ont été réalisées au laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS - Saclay).

Une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./ErMnO₃ 5 u.c.)₁₅ a été mesurée. Des balayages ont été effectués sur les raies magnétiques 010 et 011 à 14, 90 et 130 K (**figure 5.14**). Rappelons que dans le cas des couches simples, nous avons vu que les raies 010 et 011 sont des raies magnétiques intenses pour YMnO₃ et ErMnO₃ respectivement.

L'étude de la raie 010 semble montrer que le composé YMnO₃ (~ 5.5 nm) ne présente plus de mise en ordre antiferromagnétique. La raie 011 présente un pic, mais qui n'évolue quasiment pas en fonction de la température. Ce résultat n'est pas compris pour l'instant.

Ces premières mesures semblent indiquer que l'antiferromagnétisme disparaît en deçà d'une certaine épaisseur. Ce résultat doit être confirmé par l'étude d'autres systèmes.

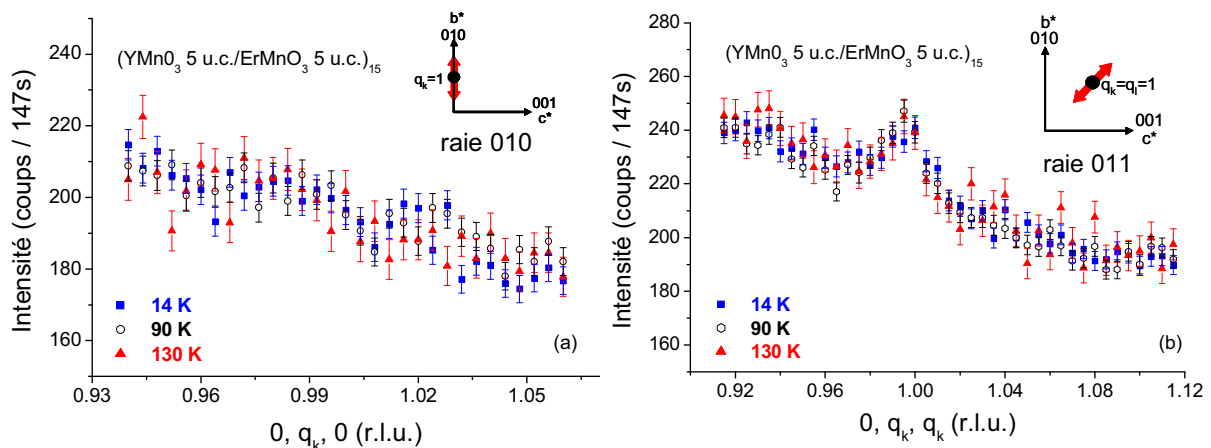


Figure 5.14 : balayages autour des raies (a) 010 et (b) 011 d'une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./ErMnO₃ 5 u.c.)₁₅ à 14, 90 et 130 K.

3. Caractérisation électrique des multicouches à la température ambiante

Les superréseaux ont été caractérisés électriquement à la température ambiante avec un banc de mesures sous pointes, par Frédérique Ducroquet à l'IMEP-LAHC (Grenoble). L'intensité et la capacité ont été mesurées en fonction de la tension appliquée, en utilisant la même structure capacitive de type MIM (métal - isolant - métal) que celle décrite pour les films : électrode de platine (substrat métallique) - multicouche de manganites hexagonaux (film isolant) - électrode d'or (métallique).

3.1. Mesure des courants de fuite

Des mesures courant - tension appliquée $I(V)$ (ou densité de courant - tension $J(V)$) ont été effectuées sur les différents superréseaux. Les mesures ont été réalisées sur plusieurs électrodes pour vérifier la reproductibilité et sur des électrodes de tailles différentes.

Les mesures $I(V)$ d'une multicouche (YMnO_3 5 u.c./ ErMnO_3 15 u.c.)₁₅ sont présentées sur la **figure 5.15** pour différentes tailles d'électrodes. Nous observons bien une loi d'échelle cohérente : toutes les courbes sont quasiment superposées lorsque le courant est rapporté à la surface mesurée.

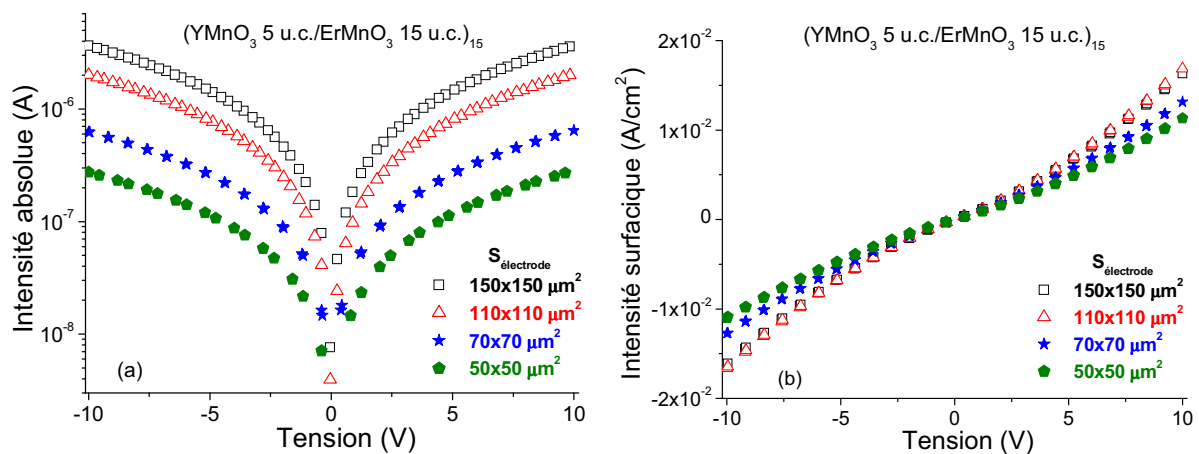


Figure 5.15 : mesures $I(V)$ sur des électrodes de différentes surfaces d'une multicouche (YMnO_3 5 u.c./ ErMnO_3 15 u.c.)₁₅ élaborée sur Pt/Si à 850°C : (a) intensité absolue, en échelle logarithmique et (b) intensité rapportée à la surface des électrodes, en échelle linéaire.

Nous présentons sur la **figure 5.16** les courbes $J(V)$ pour une série de multicouches (YMnO_3 5 u.c./ ErMnO_3 N u.c.)₁₅. La densité de courant diminue lorsque l'épaisseur des films d' ErMnO_3 augmente (N augmente). Les courants de fuite évalués à 1 V sont très importants et peuvent varier de 1.0×10^{-3} à $9.4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ en fonction de l'épaisseur des multicouches. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les courants de fuite mesurés sur les films épais d' YMnO_3 et ErMnO_3 .

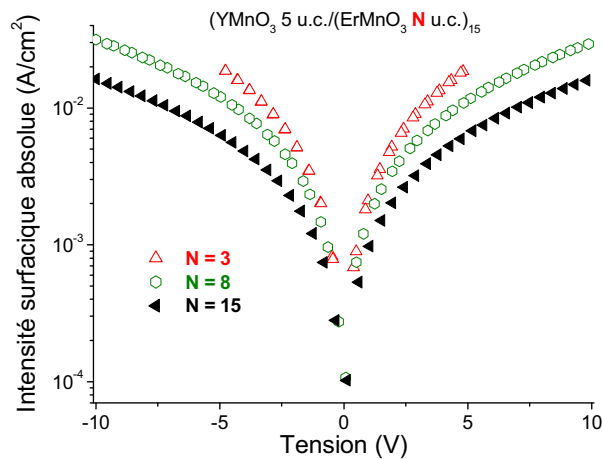


Figure 5.16 : mesures $J(V)$ de multicouches $(\text{YMnO}_3 \text{ 5 u.c./ErMnO}_3 \text{ N u.c.})_{15}$ élaborées sur Pt/Si à 850°C.

Les mesures $J(V)$ effectuées sur des multicouches $(\text{HoMnO}_3 \text{ 5 u.c./YMnO}_3 \text{ N u.c.})_{15}$ et $(\text{YMnO}_3 \text{ 5 u.c./HoMnO}_3 \text{ N u.c.})_{15}$ sont présentées sur la **figure 5.17**.

Pour le système $(\text{HoMnO}_3/\text{YMnO}_3)_{15}$ nous observons, comme précédemment, que le courant de fuite diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'une des couches du système (ici YMnO_3), ce qui est cohérent. En revanche, cela n'est plus vrai lorsque l'épaisseur d' YMnO_3 est fixe et que celle d' HoMnO_3 varie. La **figure 5.17b** indique une augmentation des courants de fuite avec l'augmentation de l'épaisseur des couches d' HoMnO_3 . Nous avons vérifié ce résultat en répétant les mesures. Ceci indique clairement un problème de conduction dans les couches d' HoMnO_3 .

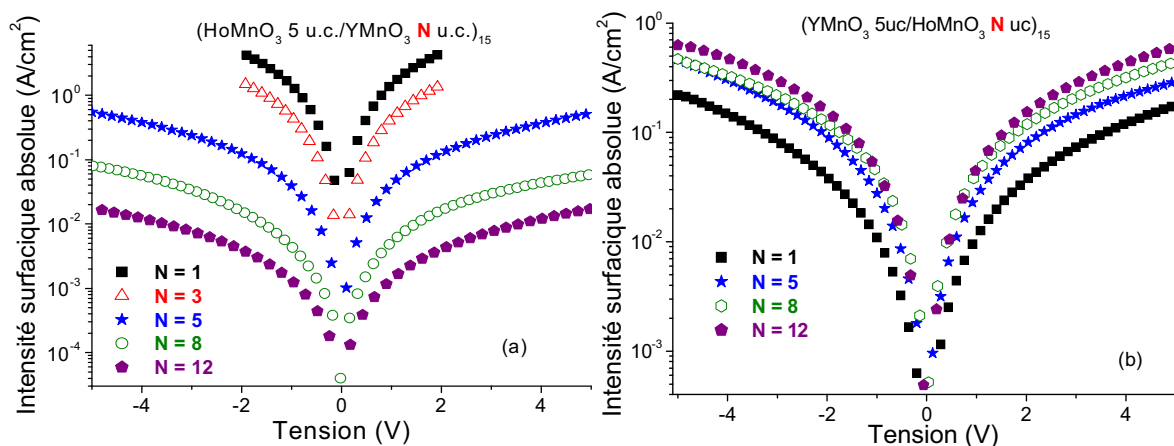


Figure 5.17 : mesures $J(V)$ de multicouches (a) $(\text{HoMnO}_3 \text{ 5 u.c./YMnO}_3 \text{ N u.c.})_{15}$ et (b) $(\text{YMnO}_3 \text{ 5 u.c./HoMnO}_3 \text{ N u.c.})_{15}$ déposées sur Pt/Si à 825°C.

3.2. Mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée

La capacité des multicouches a été mesurée en fonction de la tension appliquée. Comme observé précédemment pour les couches simples, la valeur des capacités est très dépendante de la fréquence de mesure à cause d'un fort effet résistif. Deux exemples sont montrés sur la **figure 5.18** pour un film (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 8 u.c.)₁₅ et un film (HoMnO₃ 5 u.c./YMnO₃ 3 u.c.)₁₅.

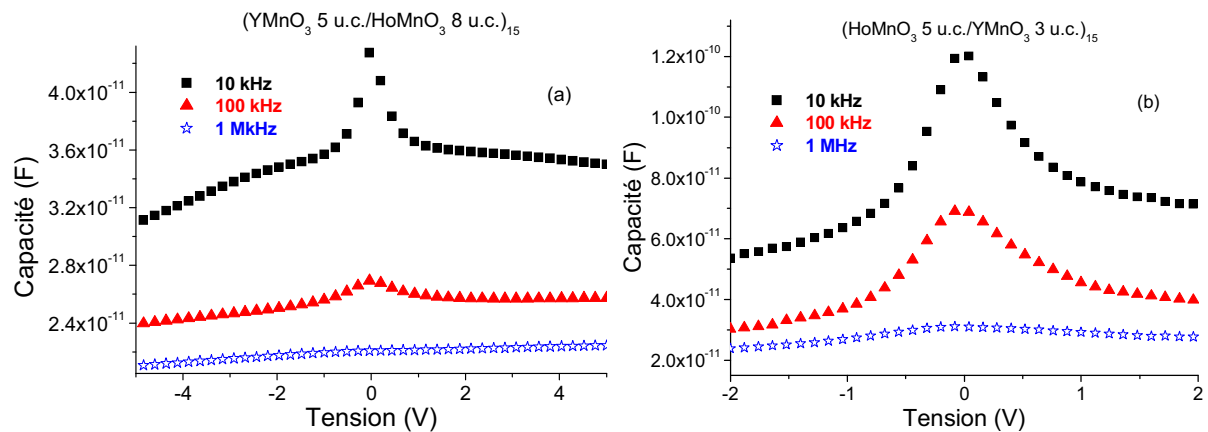


Figure 5.18 : exemple de dépendance en fréquence de mesures $C(V)$ (a) d'une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 8 u.c.)₁₅ élaborée sur Pt/Si à 825°C, effectuées sur une électrode de surface $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ et (b) d'une multicouche (HoMnO₃ 5 u.c./YMnO₃ 3 u.c.)₁₅ déposée sur Pt/Si à 825°C, effectuées sur une électrode de surface $110 \times 110 \mu\text{m}^2$.

Les mesures $C(V)$ de différentes hétérostructures sont présentées sur les **figures 5.19 et 5.20**. Une courbure négative est bien observée autour de 0 V. Pour les multicouches (HoMnO₃ 5 u.c./YMnO₃ N u.c.)₁₅ et (YMnO₃ 5 u.c./ErMnO₃ N u.c.)₁₅, la capacité diminue bien avec l'épaisseur totale des films.

En revanche, nous observons un comportement anormal pour le système (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ N u.c.)₁₅, dans lequel nous avons fait varier l'épaisseur d'HoMnO₃ : la capacité augmente quand l'épaisseur de la couche d'HoMnO₃ augmente ! Les couches de ce composé ne se comportent donc pas comme un diélectrique. Ceci pourrait être lié à une forte composante résistive.

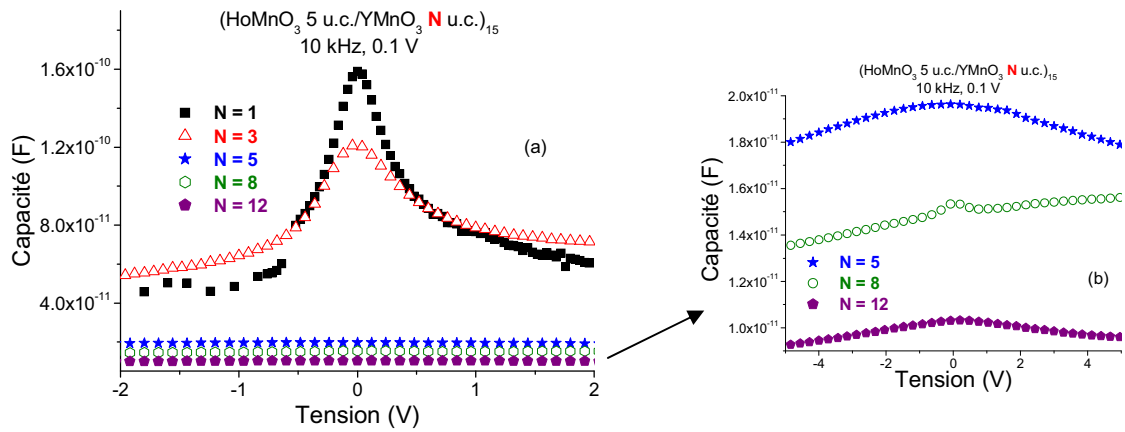


Figure 5.19 : (a) mesures C(V) de multicouches (HoMnO₃ 5 u.c./YMnO₃ N u.c.)₁₅ déposées sur Pt/Si à 825°C, effectuées sur des électrodes de surfaces 110x110 μm². (b) Agrandissement des courbes pour N = 5, 8 et 12.

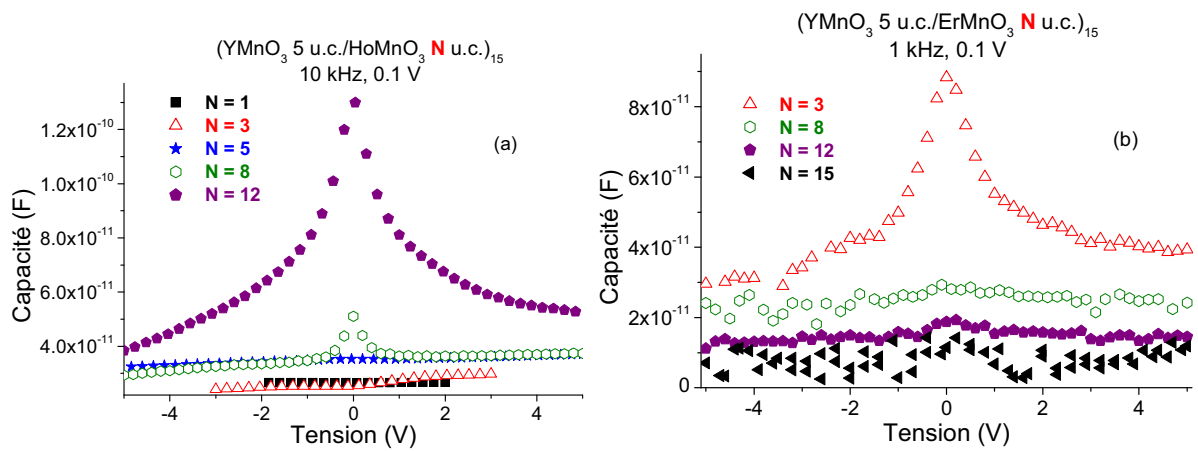


Figure 5.20 : mesures C(V) (a) de multicouches (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ N u.c.)₁₅ déposées sur Pt/Si à 825°C et (b) de multicouches (YMnO₃ 5 u.c./ErMnO₃ N u.c.)₁₅ déposées sur Pt/Si à 850°C - mesures effectuées sur des électrodes de surfaces 150x150 μm².

4. Caractérisation magnétoélectrique des multicouches en fonction de la température

La capacité a été mesurée en fonction de la température, de la fréquence et sous différents champs magnétiques. Les mesures ont été réalisées dans deux laboratoires : en collaboration avec Jacques Marcus et Bartosz Zawilski à l'Institut Néel à Grenoble et en collaboration avec Bohdan Kundys et Charles Simon au laboratoire CRISMAT à Caen.

Des mesures $C(V)$ ont été réalisées sous différents champs magnétiques à 300 et 9 K. Un exemple est montré sur la **figure 5.21** à trois fréquences différentes pour une multicouche (HoMnO₃ 5 u.c./YMnO₃ 12 u.c.)₁₅ élaborée sur Pt/Si à 825°C.

A la température ambiante, le comportement « piqué » des $C(V)$ mesuré avec des tests sous pointes est retrouvé. La capacité diminue avec l'application d'un champ magnétique de 10 T, d'environ 0.7% à 0.9% pour les trois fréquences de mesure présentées. Ceci correspond à un effet magnétocapacitif de $\sim 0.1\%$ /K. Par contre, à basse température (9 K), la capacité n'évolue quasiment pas en fonction de la tension appliquée et du champ magnétique.

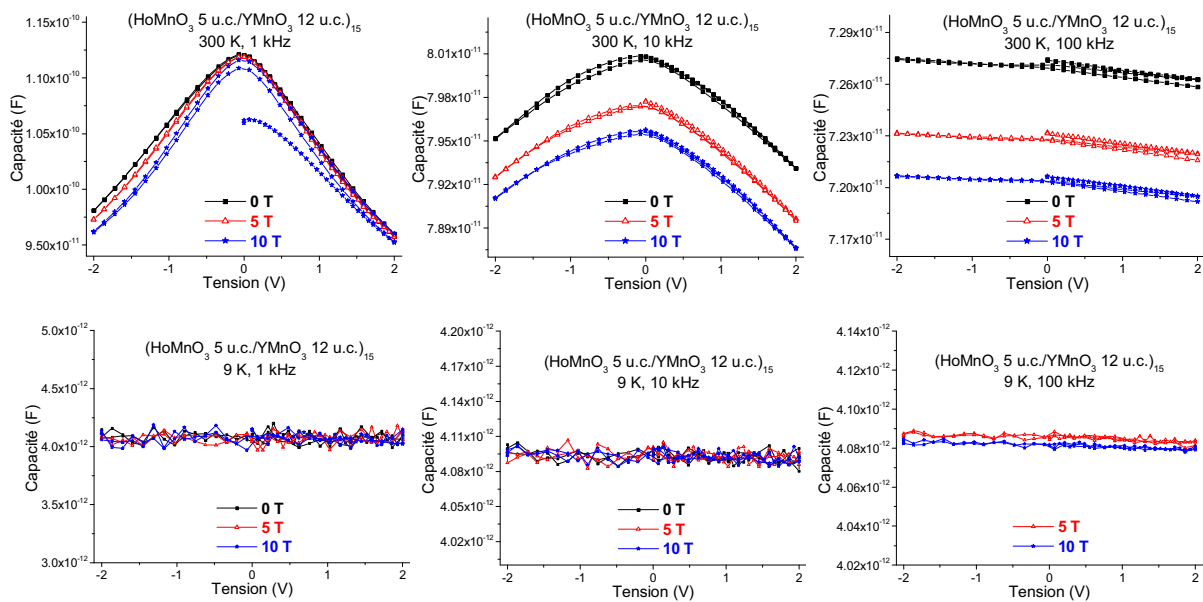


Figure 5.21 : mesures $C(V)$ sous 0, 5 et 10 T, et à 300 K (haut) et 9 K (bas), d'une multicouche (HoMnO₃ 5 u.c./YMnO₃ 12 u.c.)₁₅ déposée sur Pt/Si à 825°C - mesures effectuées sur une électrode de surface $110 \times 110 \mu\text{m}^2$, avec H//c.

Nous présentons sur la **figure 5.22** les courbes de la capacité mesurée en fonction de la fréquence et de la température, sous différents champs magnétiques.

A la température ambiante, la capacité diminue en fonction de la fréquence de mesure. Le comportement observé est similaire à celui reporté par W. Prellier *et al.* pour une hétérostructure (La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 5 u.c./BaTiO₃ 15 u.c.)₂₅ [Sin05-Sin07a].

Sur la **figure 5.25b**, nous observons une diminution brutale de la capacité vers 175 K sur la courbe C(T). Sous l'application d'un champ magnétique, ce saut est toujours présent, mais la température à laquelle il apparaît augmente (~ 195 K à 5 T et ~ 210 K à 10 T). Une deuxième mesure en suivant le même cycle de température et de champ a donné les mêmes températures de saut. Ce comportement n'est pas compris ; il rappelle le comportement de systèmes bistables.

Une variation de la capacité en fonction de la température est également observée vers 20 K. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, cette transition ne provient pas directement des films, mais de l'ensemble porte-échantillon + platine + contacts.

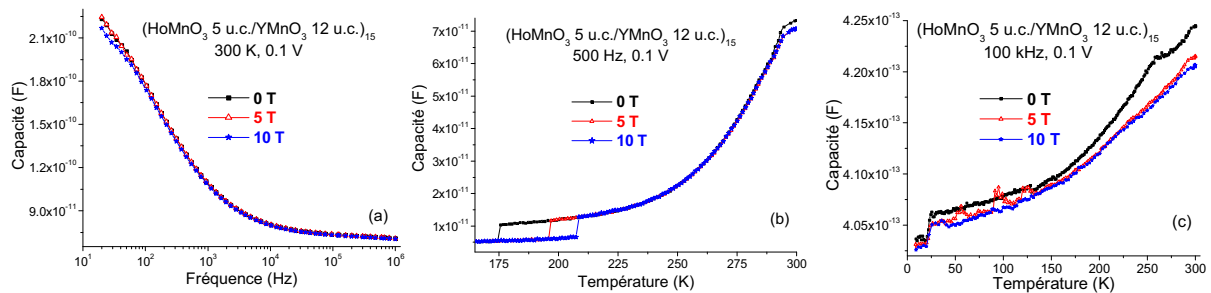


Figure 5.22 : différentes mesures de capacité en fonction de la température et de la fréquence et sous différents champs magnétiques d'une multicouche (HoMnO₃ 5 u.c./YMnO₃ 12 u.c.)₁₅ élaborée sur Pt/Si à 825°C - mesures effectuées sur des électrodes de surfaces 110x110 μm², avec H/c.

Un comportement très particulier a été observé dans le cas d'une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 12 u.c.)₁₅. Nous présentons sur la **figure 5.23a** la capacité en fonction de la température, en champ nul et sous 5 et 10 T (l'image TEM de cette multicouche a été donnée en **figure 5.10**).

La capacité présente un pic large et de grande amplitude à ~ 260 K, dont l'amplitude diminue en appliquant un champ magnétique, pour disparaître à 10 T. Cet **effet magnétocapacitif géant** (diminution de plus de 1.5 ordre de grandeur sous 5 T) est associé à un **effet magnétorésistif géant**, comme le montre la **figure 5.23b**.

Cet effet magnétocapacitif est observé à toutes les fréquences étudiées, de 500 Hz à 1 MHz. L'amplitude du pic diminue en augmentant la fréquence, mais apparaît à la même température (**figure 5.24**).

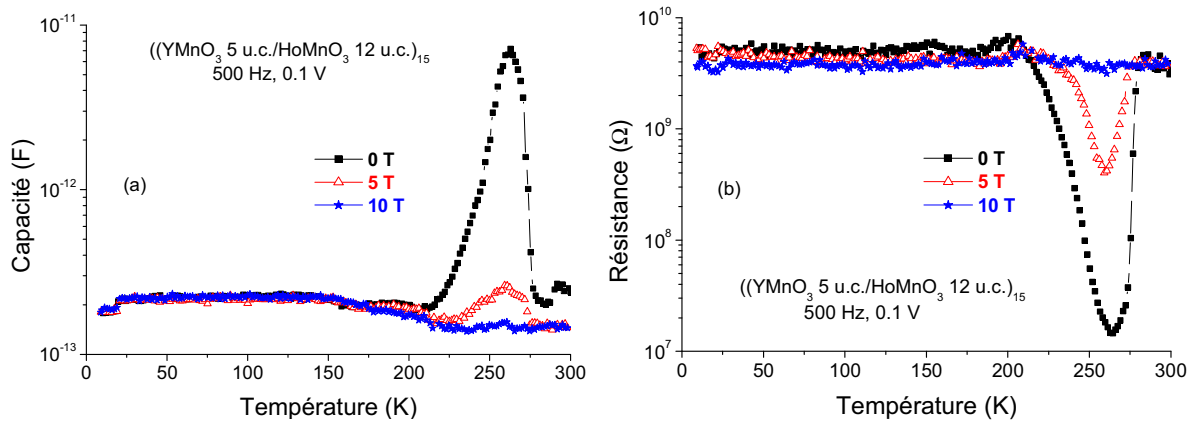


Figure 5.23 : (a) mesure de capacité et (b) mesure de résistance, en fonction de la température et sous différents champs magnétiques de 0, 5 et 10 T, d'une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 12 u.c.)₁₅ élaborée à 825°C sur Pt/Si - mesures effectuées sur une électrode de surface 110x110 μm², avec H//c.

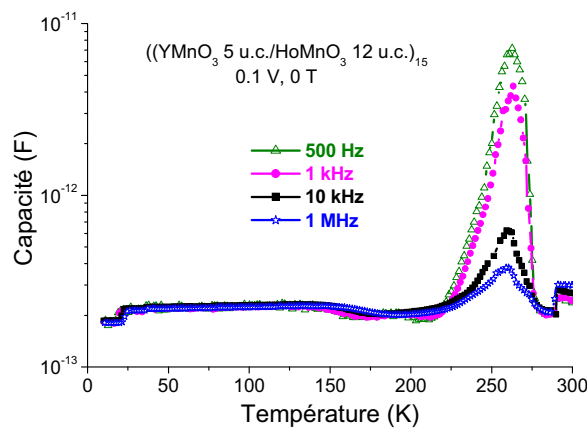


Figure 5.24 : mesure de capacité en fonction de la température à 0 T, à différentes fréquences, d'une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 12 u.c.)₁₅ déposée à 825°C sur Pt/Si - mesures effectuées sur une électrode de surface 110x110 μm².

Récemment, G. Catalan a pointé le fait qu'un effet magnétocapacitif peut être obtenu dans un matériau comprenant des interfaces magnétorésistives [Cat06]. Le schéma équivalent d'un tel matériau peut être représenté par :

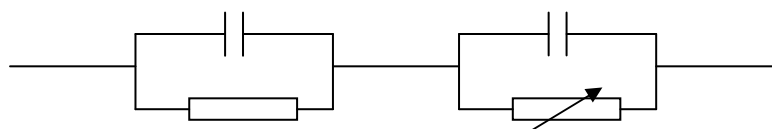


Figure 5.25 : schéma électrique d'un système formé d'un matériau avec des interfaces magnétorésistives, selon le modèle de capacité Maxwell-Wagner, d'après [Cat06].

Une partie résistive variant sous l'application d'un champ magnétique peut donc permettre d'expliquer notre résultat.

Par ailleurs, un effet magnétocapacitif peut également être obtenu par effet de charges d'espace à des interfaces, comme cela a été montré récemment par M. Maglione et par J. S. Brooks *et al.* [Mag08-Bro08]. M. Maglione reporte des effets importants pour différents types d'interfaces : une interface de jonction p-n, les interfaces constituées par les joints de grains d'une céramique de CaCu₃Ti₄O₁₂ et les interfaces constituées par les parois de domaines ferroélectriques d'un monocristal de BaTiO₃ dopé Fe. Dans tous les cas, des effets de quelques % sous un champ de 9 T sont observés. Ainsi, dans une simple diode commerciale de type p-n (silicium), un effet magnétocapacitif de 11% est mesuré à la température ambiante à une fréquence de 1 MHz [Mag08].

Le dénominateur commun à tous ces matériaux et qui explique les phénomènes observés est la présence de charges libres aux interfaces. Le déplacement de ces charges (leur conductivité) et leur dynamique dépendent fortement de la température et de la fréquence de mesure. L'effet magnétocapacitif est maximum à une fréquence correspondant à la fréquence de relaxation diélectrique de la charge d'espace.

Dans notre cas, nous n'observons pas de décalage en température du maximum du pic C(T) (**figure 5.24**) : ce pic est toujours observé à ~ 260 K. Ceci indique alors plutôt un effet de conduction et non un effet de relaxation diélectrique. Nous pensons qu'un effet de conduction pourrait venir des couches d'HoMnO₃ (ou des interfaces qui leur sont associées). En effet, nous avons observé que, contrairement aux autres multicouches,

- plus l'épaisseur d'HoMnO₃ est importante, plus les courants de fuite sont importants (**figure 5.17b**),
- plus l'épaisseur d'HoMnO₃ est importante, plus la capacité totale est grande (**figure 5.20a**).

Ces deux observations sont en totale contradiction avec ce que l'on attend d'un diélectrique. Il est donc possible que le composé HoMnO₃ soit en partie conducteur.

Pour confirmer cette hypothèse, la résistance d'un film d'HoMnO₃ de 165 nm élaboré sur Pt/Si a été mesurée en fonction de la température (**figure 5.26**). La courbe obtenue est typique d'un métal et les valeurs obtenues sont proches de celles attendues pour le substrat de platine seul. Il est donc possible que les mesures aient été court-circuitées par le substrat. Des mesures de magnétorésistance sous quatre pointes sont prochainement prévues pour un film sur substrat isolant (YSZ). Ceci nous permettra de trancher sur le comportement électrique de ce composé.

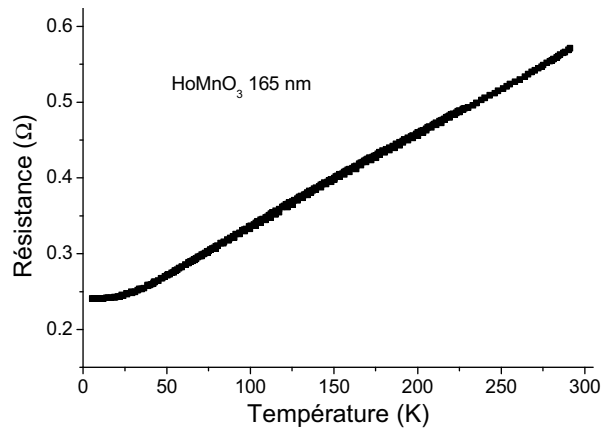


Figure 5.26 : résistance en fonction de la température d'un film d' HoMnO_3 de 165 nm élaboré sur Pt/Si à 850°C.

Nous n'avons pas observé d'effets similaires pour les multicouches (YMnO_3 5 u.c./ ErMnO_3 N u.c.)₁₅. Nous présentons sur la **figure 5.27** une courbe $C(T)$ typique obtenue sur un superréseau (YMnO_3 5 u.c./ ErMnO_3 15 u.c.)₁₅. Sous un champ magnétique de 6 T, la capacité varie de $\sim 1\%$ pour des températures de 65 à 200 K.

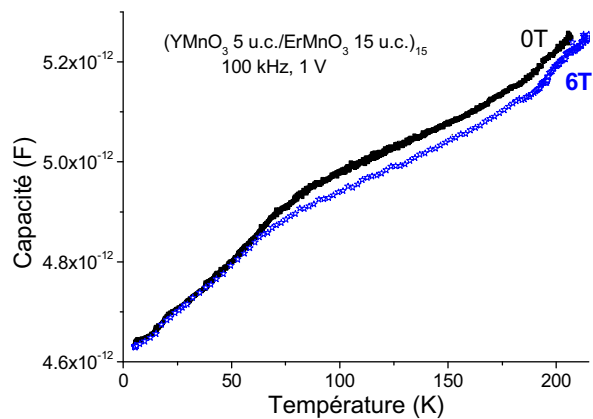


Figure 5.27 : mesures de capacité en fonction de la température et sous différents champs magnétiques d'une multicouche (YMnO_3 5 u.c./ ErMnO_3 15 u.c.)₁₅ déposée sur Pt/Si à 850°C.

5. Caractérisation optique des multicouches par génération de second harmonique

Des mesures par génération de second harmonique (SHG) ont été effectuées par le groupe de Manfred Fiebig (Christian Wehrenfennig, Dennis Meier et Tobias Kordel) à l'HISKP (Université de Bonn - Allemagne). Les multicouches (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 12 u.c.)₁₅ et (YMnO₃ 2 u.c./ErMnO₃ 4 u.c.)₁₅ élaborées sur YSZ ont été mesurées. Des résultats similaires aux couches simples ont été obtenus.

L'ordre ferroélectrique a été étudié, à 10 et 100 K, dans la configuration k non parallèle à z . L'intensité SHG présente un pic double vers 2.6 et 2.8 eV et une symétrie d'ordre 2 en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur (**figure 5.28**). Ces deux variations d'intensité SHG sont typiques de la présence de ferroélectricité dans les manganites hexagonaux [Deg01-Lot02]. Les hétérostructures sont donc ferroélectriques à 100 K.

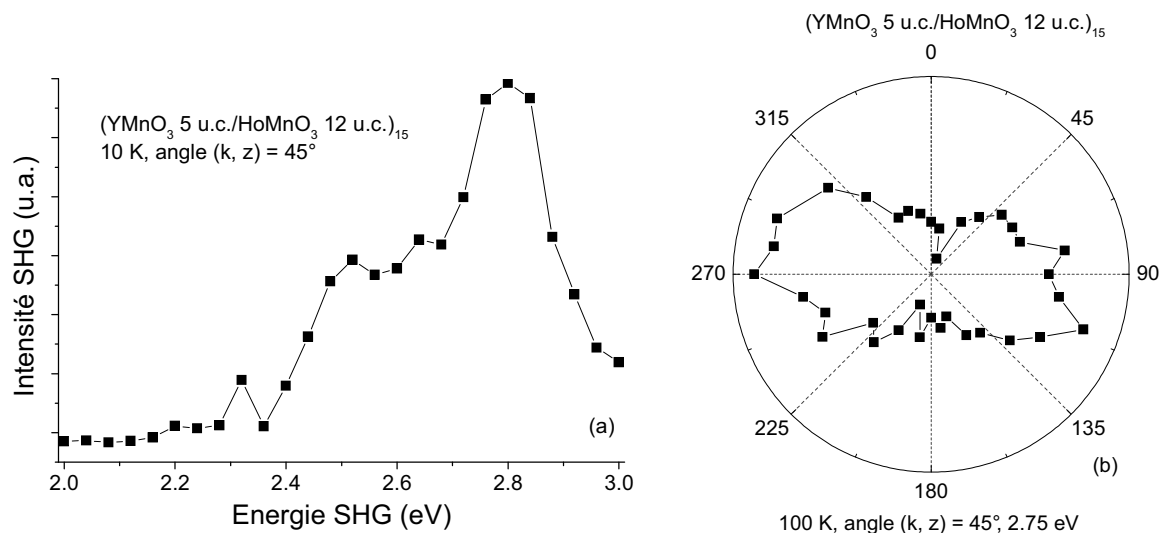


Figure 5.28 : intensité SHG (a) en fonction de l'énergie à 10 K et (b) en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur à 100 K et 2.75 eV, d'une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 12 u.c.)₁₅ élaborée à 825°C sur YSZ, avec un angle de 45° entre k et z .

L'ordre magnétique a été étudié, à 10 et 100 K, dans la configuration k parallèle à z . L'intensité SHG présente une symétrie d'ordre 6 en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur, comme dans le cas d'un monocristal (**figures 4.44 et 4.45**). Cependant, ce signal n'est pas le signal magnétique attendu car l'intensité ne présente pas de variations en fonction de la température (**figure 5.30**). Une transition devrait être observée à la température de Néel et ce n'est pas le cas. Comme discuté dans le chapitre précédent, ce signal d'ordre 6 est probablement causé par la présence d'inclusions ferroélectriques dans les films qui ont une orientation différente de la matrice orientée c et entraînent une contribution supplémentaire au signal SHG. L'intensité en fonction de l'énergie (**figure 5.29a**) présente d'ailleurs la même

allure que celle de la **figure 5.29a**. Comme dans le cas des films, les domaines magnétiques sont probablement trop petits pour être détectés.

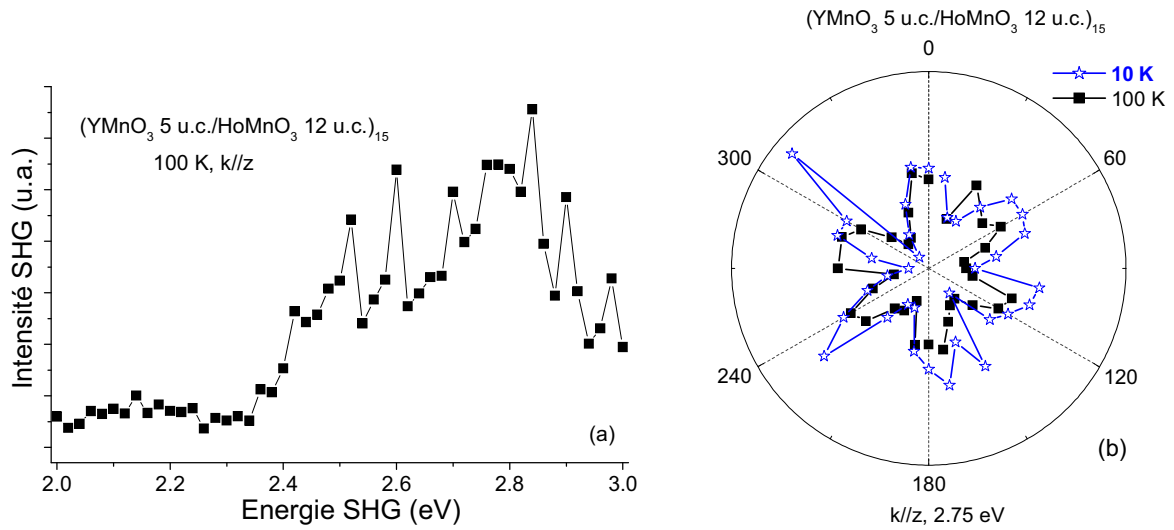


Figure 5.29 : intensité SHG (a) en fonction de l'énergie à 100 K et (b) en fonction de l'angle entre le polariseur et l'analyseur à 10 et 100 K et à 2.75 eV, d'une multicouche $(\text{YMnO}_3 \text{ 5 u.c./HoMnO}_3 \text{ 12 u.c.})_{15}$ élaborée à 825°C sur YSZ, avec k parallèle à z .

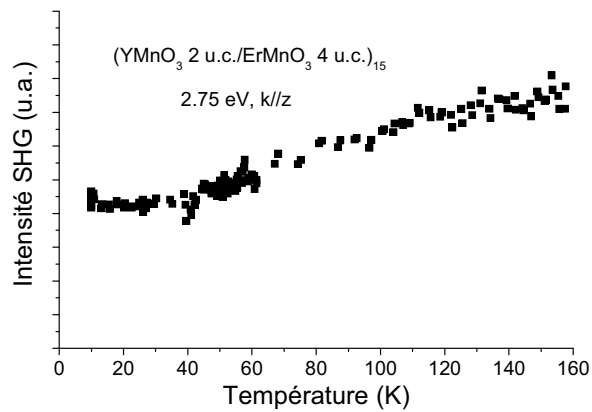


Figure 5.30 : intensité SHG en fonction de la température à 2.75 eV d'une multicouche $(\text{YMnO}_3 \text{ 2 u.c./ErMnO}_3 \text{ 4 u.c.})_{15}$ élaborée à 850°C sur YSZ, avec k parallèle à z .

Bilan sur l'élaboration et la caractérisation des multicouches de manganites hexagonaux

Des multicouches (RMnO₃ N u.c./R'MnO₃ N' u.c.)₁₅ composées de bicouches de manganites hexagonaux YMnO₃, HoMnO₃ et ErMnO₃, ont été élaborées par MOCVD sur des substrats d'YSZ et de Pt/Si. Les hétérostructures cristallisent dans une structure hexagonale, avec l'axe c, la direction de la polarisation ferroélectrique, perpendiculaire au substrat. La structure multicouche est confirmée par la présence de pics satellites en diffraction des rayons X et par observations TEM. Lorsqu'au moins l'une des couches a une épaisseur supérieure à ~ 5 mailles, les interfaces sont de plus en plus ondulées au fur et à mesure de la croissance, ce qui est probablement lié à la relaxation des contraintes. En revanche, l'empilement de couches de quelques mailles (< 5) peut se faire en conservant des interfaces planes, comme nous l'avons montré dans le cas d'un superréseau (YMnO₃ 2 u.c./ErMnO₃ 3 u.c.)₁₅.

Les mesures électriques et magnétoélectriques sur les superréseaux restent difficiles car les courants de fuite sont importants. De plus, dans le cas des systèmes (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ N u.c.)₁₅, les couches d'HoMnO₃ ne se comportent pas du tout comme un diélectrique. Nous avons observé un effet magnétocapacitif géant sur une multicouche (YMnO₃ 5 u.c./HoMnO₃ 12 u.c.)₁₅ près de la température ambiante, associé à un effet magnétorésistif géant. Nous pensons qu'il peut provenir de la forte conduction des couches d'HoMnO₃ et à une éventuelle contribution magnétorésistive de ces couches ou de leurs interfaces. Pour la plupart des multicouches étudiées par ailleurs, un faible effet magnétocapacitif est observé, typiquement de ~ 0.1% /T à la température ambiante.

L'étude par SHG a donné les mêmes résultats que pour les couches simples : l'ordre magnétique n'a pas pu être mis en évidence car les domaines sont trop petits, mais les hétérostructures sont ferroélectriques à 100 K (nous n'avons pas fait de mesures à 300 K).

Les premières mesures de diffraction sur un superréseau (YMnO₃ 5 u.c./ErMnO₃ 5 u.c.)₁₅ montrent que la transition antiferromagnétique dans les films d'YMnO₃ ultraminces (~ 5.5 nm) est supprimée.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

En conclusion de ce travail, les principaux objectifs que nous nous étions fixés ont été atteints. Nous résumons ci-dessous les principaux résultats obtenus puis proposons quelques perspectives à ce travail.

Croissance et caractérisation structurale et microstructurale de films de manganites hexagonaux :

Croissance des films sur YSZ et Pt

Des films de manganites RMnO_3 , avec $\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ et Tb , ont été élaborés par MOCVD sur deux types de substrats : $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (111) isolant et Pt (111)/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (001) conducteur. Dans les deux cas, la structure hexagonale est obtenue, avec l'axe c perpendiculaire au substrat. Cet axe est la direction de la polarisation ferroélectrique. Les films déposés sur YSZ sont épitaxiés, contrairement à ceux élaborés sur Pt/Si, car le platine utilisé n'est pas texturé dans le plan. La diffraction électronique montre cependant une épitaxie locale des manganites sur les grains de platine. Des cristallites de taille nanométrique ($\phi \sim 10$ nm), orientés avec l'un des axes $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au substrat, ont été mis en évidence par TEM pour les films élaborés sur YSZ.

Les manganites DyMnO_3 et TbMnO_3 cristallisent normalement dans une structure orthorhombique, mais ont été obtenus dans une structure hexagonale par stabilisation épitaxiale. Les observations TEM et la diffraction électronique ont confirmé la structure hexagonale des films.

Nous avons optimisé la croissance des films en fonction de la température de dépôt. De façon générale, la qualité des films, en termes de distribution de l'orientation de l'axe c et de rugosité de surface, est meilleure sur YSZ que sur Pt/Si, du fait de la différence de qualité des substrats eux-mêmes. Sur YSZ, les films des phases stabilisées (DyMnO_3 et TbMnO_3) présentent une très bonne qualité épitaxiale, grâce à un désaccord cristallographique avec le plan (111) du substrat plus faible que pour les autres composés étudiés. De plus, la fenêtre de croissance est relativement large (825 – 950°C), alors que pour YMnO_3 , la qualité structurale dépend fortement de la température.

Etude de la relaxation des contraintes et effet de composition dans les films épitaxiés sur YSZ

Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur sur les paramètres de maille, en particulier sur le paramètre c . Nous avons mis en évidence un mécanisme particulier de relaxation des contraintes, qui peut être modélisé par un système en bicouche : un film très contraint à l'interface avec le substrat et un film plus relaxé. Deux paramètres de mailles (notés c_1 et c_2) sont en effet clairement observés sur la plupart des films dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 25 nm. Ces paramètres évoluent avec l'épaisseur des films : ils sont inférieurs au

paramètre attendu pour un composé massif, ce qui indique une contrainte bi-axiale en tension dans le plan du substrat, puis augmentent avec l'épaisseur.

Le paramètre c_1 , associé au film contraint à l'interface, n'est pas constant avec l'épaisseur, comme nous pourrions l'attendre pour une croissance pseudomorphe en deçà de l'épaisseur critique, car le recuit *post* dépôt conduit à une relaxation partielle des contraintes.

Le paramètre c_2 , correspondant au film fortement relaxé, tend vers celui du massif pour les films les plus épais (150 - 500 nm). Nous avons cependant observé deux exceptions : pour TbMnO_3 (150 nm) ce paramètre reste très inférieur à celui du massif et pour HoMnO_3 (500 nm) il est très supérieur à celui du massif.

Le mécanisme de relaxation que nous avons mis en évidence n'a pas été relevé par d'autres groupes pour ces composés. Cependant, très peu d'études ont été reportées sur la croissance de ces manganites sur YSZ, notamment autres que YMnO_3 . Or, sur YMnO_3 , l'effet est moindre car les pics 00ℓ sont asymétriques mais non dédoublés. Il faut noter que ce mécanisme est similaire à celui observé pour des manganites orthorhombiques ou rhomboédriques épitaxiés, tels que $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ou $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ élaborés par MOCVD et ablation laser.

Les valeurs de paramètres de maille reportées dans la littérature pour ces composés en couches minces sont relativement dispersées et contradictoires. Nous avons montré que ceci pourrait être lié à un effet de composition moyenne des films. En effet, nous avons pu faire varier fortement la composition moyenne (typiquement $R/\text{Mn} \sim 0.72$ à 1.05 ou 1.15) tout en conservant la structure hexagonale et sans détection de phases secondaires par diffraction des rayons X (avec un appareillage de laboratoire). Pour des films de même épaisseur, nous observons alors une variation linéaire du paramètre de maille c_2 avec le rapport R/Mn . De plus, la valeur de c_2 peut excéder fortement la valeur du paramètre de maille c du massif. En revanche, c_1 est indépendant de la composition des films dans une large gamme, ce qui est cohérent avec le fait que ce paramètre est déterminé par le paramètre du substrat (film très contraint à l'interface).

Antiferromagnétisme

Des corrélations de nature antiferromagnétique ont été mises en évidence, dans un premier temps, à partir des courbes $M(T)$ mesurées par magnétométrie SQUID. Cependant, la détermination de la température de Néel T_N , telle qu'elle est parfois présentée dans la littérature, ne nous a pas semblé pertinente compte tenu de la forte erreur introduite par la contribution paramagnétique du substrat.

Nous avons étudié le magnétisme de nos films par diffraction neutronique. Nous avons clairement montré l'existence d'une transition antiferromagnétique dans des films d' YMnO_3 , HoMnO_3 et ErMnO_3 . Pour des films épais d' YMnO_3 (450 nm) et ErMnO_3 (500 nm), les valeurs de T_N sont typiquement inférieures de ~ 10 K à celles des composés massifs. Pour un film épais d' HoMnO_3 (500 nm), une seule transition a été observée, vers 50 K. Il n'a pas été possible de déterminer s'il s'agit d'une première mise en ordre des ions Mn^{3+} , ou bien s'il

s'agit d'une réorientation des spins (telle qu'elle est observée à cette température dans le massif).

Nous avons étudié les effets de taille sur des films d'YMnO₃ (450, 150 et 50 nm). Nous avons montré que la température de mise en ordre T_N diminue lorsque l'épaisseur diminue. Ceci semble corrélé à la diminution du paramètre a dans le plan du substrat et donc lié à un effet de contrainte sur le réseau triangulaire frustré des ions Mn³⁺. Nous avons déterminé la taille des domaines antiferromagnétiques à partir de la largeur des raies magnétiques. Les domaines présentent une taille de l'ordre de la dizaine de nm (typiquement entre 20 et 50 nm). La dimension des domaines diminue lorsque l'épaisseur diminue, ce qui est cohérent avec le comportement général observé pour les domaines dans les composés ferroïques.

Compte tenu de la faible dimension des domaines, aucun signal magnétique n'a pu être mesuré par technique optique de génération de second harmonique (SHG).

Propriétés électriques et ferroélectricité

Les mesures électriques ont été réalisées sur les films élaborés sur Pt. Ceux-ci présentent des courants de fuite relativement élevés. Les plus faibles courants sont obtenus pour le composé YMnO₃ (par exemple $4 \cdot 10^{-6}$ A/cm² à -1 V pour un film de 150 nm). Il semble que la nature de la terre rare ait un rôle important sur la détermination des courants de fuite, mais cette observation reste à confirmer. Nous pensons par ailleurs que, pour une terre rare donnée, la composition moyenne des films est un paramètre également important. Les films présentent dans leur ensemble une forte composante résistive dont la contribution à la mesure n'est plus négligeable.

Une valeur de permittivité de ~ 20 a été mesurée pour les films d'YMnO₃ ; cette valeur est similaire à celle du composé massif. Les courbes C(V) des films épais (450 nm) présentent une hystérésis typique de la ferroélectricité.

Comme pour les composés massifs, les films ne présentent pas d'effets magnétocapacitifs significatifs. Ceci semble indiquer que la contrainte dans les films n'est pas suffisante pour modifier la symétrie de la structure cristalline.

La ferroélectricité a été étudiée sur les films d'YMnO₃ et HoMnO₃ épitaxiés sur YSZ par SHG. Les films sont ferroélectriques à la température ambiante. Ces mesures ont mis en évidence la contribution au signal ferroélectrique des nanodomains d'axe $\langle 111 \rangle$ qui avaient été imagés par TEM. Cette technique est donc très puissante pour détecter de tels domaines et pour en estimer leur concentration. Enfin, l'intensité du signal SHG mesuré semble indiquer que la matrice orientée [001] des films est monodomaine.

Etude de superréseaux :

Des superréseaux combinant deux manganites ont été élaborés sur les mêmes substrats. Nous avons choisi les systèmes (YMnO₃/HoMnO₃)₁₅ et (YMnO₃/ErMnO₃)₁₅ dans la perspective notamment d'étudier le magnétisme résultant de l'empilement de deux symétries magnétiques différentes.

La structure en superréseaux a été démontrée par diffraction des rayons X. Pour des empilements alternant des couches de faible épaisseur (< 5 mailles) sur YSZ, nous observons des interfaces planes sur l'ensemble de l'hétérostructure.

La diffraction neutronique réalisée sur une multicouche (YMnO_3 5 u.c./ ErMnO_3 5 u.c.)₁₅ a montré que les couches d' YMnO_3 et ErMnO_3 (~ 5.5 nm) ne présentent plus de mise en ordre antiferromagnétique. Ce premier résultat semble montrer que l'antiferromagnétisme disparaît en deçà d'une certaine épaisseur. Ce résultat doit être confirmé par l'étude d'autres systèmes.

Concernant les propriétés électriques, pour la plupart des multicouches étudiées, notamment ($\text{HoMnO}_3/\text{YMnO}_3$)₁₅, un faible effet magnétocapacitif est observé à la température ambiante, typiquement de $0.1\% / T$.

Nous avons cependant observé un comportement singulier dans le cas de superréseaux (YMnO_3 5 u.c./ HoMnO_3 N u.c.)₁₅ dans lesquels nous avons fait varier l'épaisseur d' HoMnO_3 d'un échantillon à l'autre. Les couches d' HoMnO_3 ne présentent pas le comportement d'un diélectrique (la capacité de l'ensemble augmente par exemple avec l'épaisseur d' HoMnO_3 !). Là encore, une contribution résistive est certainement à l'origine de ce comportement, mais semble particulièrement importante pour ce composé. Il faut noter que le manganite HoMnO_3 est apparu très particulier dans la plupart des caractérisations réalisées. Pour une multicouche (YMnO_3 5 u.c./ HoMnO_3 12 u.c.)₁₅, nous avons obtenu un effet de magnétocapacitance géant à une température proche de la température ambiante, associé à un effet de magnétorésistance géant. Cet effet extrinsèque pourrait être lié à la forte conduction des couches d' HoMnO_3 . Ce point devra être confirmé.

Perspectives de ce travail

En perspectives de ce travail, plusieurs directions peuvent être envisagées pour la poursuite de notre étude.

Un certain nombre d'études entreprises seront poursuivies, notamment l'étude du magnétisme de couches et multicouches par diffraction des neutrons. Des mesures de dynamique de spins sont également prévues dans le cadre d'un *proposal* déposé en octobre 2008. Il serait intéressant également de poursuivre l'étude de la taille des domaines pour un nombre plus important de films d' YMnO_3 , afin de déterminer si la loi reliant la taille des domaines à l'épaisseur des films est similaire à celle observée pour d'autres composés ferroïques.

Une autre perspective de ce travail est une meilleure compréhension de l'origine des courants de fuite dans ces composés. Il faudrait notamment réaliser des mesures $J(V)$ en température, afin d'identifier les mécanismes mis en jeu. Il serait très intéressant de relier ces mécanismes à la composition moyenne des films et donc de réaliser cette étude pour quelques

films de compositions différentes (pour une même terre rare). Le rôle de la nature de la terre rare reste également à élucider.

Dans cette même perspective, il serait souhaitable d'améliorer la qualité des hétérostructures élaborées sur Pt, ce qui passe nécessairement par l'amélioration des substrats eux-mêmes. Il faut noter, qu'à la différence des oxydes pérovskites, il n'existe pas d'oxydes conducteurs de structure similaire aux manganites hexagonaux, qui permettent la réalisation de structures épitaxiées "tout oxyde". La croissance du platine est en soit complexe et dépassait largement le cadre de notre travail. Il faudrait cependant que les sociétés qui fournissent ce type de substrat consentent un effort important à l'amélioration de leurs procédés.

Concernant l'effet de composition observé, il reste maintenant à identifier les conséquences des modifications possibles de la composition moyenne sur la structure hexagonale des manganites. Il pourrait s'agir d'une sous-stœchiométrie ($R/Mn < 1$) du composé ou de défauts étendus dans les films. Les études de TEM seront poursuivies pour tenter de répondre à ces questions.

Enfin, nous proposons d'avoir recours à d'autres substrats pour modifier les propriétés des films épitaxiés. Afin d'augmenter peut-être la taille des domaines magnétiques, nous réaliserons prochainement la croissance sur des substrats d'YSZ vicinaux, c'est à dire légèrement désorientés (1, 3 et 7° par rapport au plan 211 et 7° par rapport au plan 110).

Par ailleurs, nous réaliserons des dépôts sur des substrats de ZnO, de structure hexagonale et qui sont piézoélectriques (nous avons fait dans la même idée quelques essais de dépôt sur GaN mais sans succès). L'application d'un champ électrique sur le substrat devrait permettre d'induire une forte contrainte sur le film et de ce fait, de modifier éventuellement les propriétés physiques. Nous envisageons des études *in situ* par diffraction des neutrons (LLB) et par diffraction des rayons X (NSLS).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Toutes les références bibliographiques sont regroupées ici, triées par ordre alphabétique du principal auteur. Elles sont indexées par les 3 premières lettres du nom de l'auteur principal (ou 4 s'il peut y avoir des confusions), suivies de l'année de parution de la communication.

- [**Abr01**] S.C. Abrahams, Ferroelectricity and structure in the YMnO_3 family – *Acta Crystallographica, Section B Structural Science* B57 pt.4 (2001) 485-490
- [**Abru06**] A. Abrutis, and C. Jimenez, MOCVD "Digital" Growth of High-Tc Superconductors, Related Heterostructures and Superlattices – *Recent Developments in Superconductivity Research*. ED. B.P. Martin, Nova Publishers 2006. ISBN: 1-60021-462-2
- [**Aik05**] Y. Aikawa, T. Katsufuji, T. Arima, and K. Kato, Effect of Mn trimerization on the magnetic and dielectric properties of hexagonal YMnO_3 – *Physical Review B* 71 (2005) 184418-1-5
- [**Aix**] société Aixtron : <http://www.aixtron.com/>
- [**Aiz70**] K. Aizu, Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals – *Physical Review B* 2 (3) (1970) 754-772
- [**Aso05**] K. Asokan, C.L. Dong, C.W. Bao, H.M. Tsai, J.W. Chiou, C.L. Chang, W.F. Pong, P. Duran, C. Moure, and O. Peña, Comparison of electronic structures of orthorhombic and hexagonal manganites studied by X-ray absorption spectroscopy – *Solid State Communications* 134 (12) (2005), 821-826
- [**Ats96**] T. Atsumi, T. Ohgushi, and N. Kamegashira, Studies on oxygen dissociation pressure of LnMnO_3 (Ln = rare earth) with the e.m.f. technique – *Journal of alloys and Compounds* 238 (1-2) (1996) 35-40
- [**Bae05**] P. Baettig, C. Ederer, and N. Spaldin, First principles study of the multiferroics BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, and BiCrO_3 : structure, polarization, and magnetic ordering temperature – *Physical Review B* 72 (2005) 214105-1-8
- [**Bal03**] V.F. Balakirev and Y.V. Golikov, Heterogeneous phase equilibria in rare earth-Mn-O systems in air – *Inorganic Materials* 39 Suppl. 1 (2003) S1-S10
- [**Bala05**] K.R. Balasubramanian, A.A. Bagal, O. Castillo, A.J. Francis, and P.A. Salvador, Epitaxial phase selection in the rare earth manganite system, *Advanced Dielectric, Piezoelectric, and Ferroelectric Thin Films*, Ceramic Transactions, 162, eds. Bruce A. Tuttle, Chonglin Chen, Quanxi Jia, and R. Ramesh, p. 59 (2005)
- [**Bala06**] K.R. Balasubramanian, K.-C. Chang, F.A. Mohammad, L.M. Porter, P.A. Salvador, J. DiMaio, and R.F. Davis, Growth and structural investigations of epitaxial hexagonal YMnO_3 thin films deposited on wurtzite $\text{GaN}(001)$ substrates – *Thin Solid Films* 515 (2006) 1807-1813
- [**Béa08**] H. Béa, M. Bibes, F. Ott, B. Dupé, X.-H. Zhu, S. Petit, S. Fusil, C. Deranlot, K. Bouzouane, and A. Barthélémy, Mechanisms of exchange bias with multiferroic BiFeO_3 epitaxial films – *Physical Review Letters* 100 (2008) 017204-1-4
- [**Bel07**] Natalia Bellido, Etudes magnétodiélectriques dans des oxydes à magnétisme frustré, thèse de l'Université de Caen, soutenue le 6 juillet 2007
- [**Bert63a**] E.F. Bertaut, R. Pauthenet, and M. Mercier, Propriétés magnétiques et structures du manganite d'yttrium – *Physics Letters* 7 (2) (1963) 110-111
- [**Bert63b**] F. Bertaut, F. Forrat, and P. Fang, Les manganites de terres rares et d'yttrium : une nouvelle classe de ferroélectriques – *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 256 (25 février 1963) 1958-1961
- [**Bert63c**] E.F. Bertaut and M. Mercier, Structure magnétique de MnYO_3 – *Physics Letters* 5 (1963) 27-29
- [**Bert64**] E.F. Bertaut, M. Mercier, and R. Pauthenet, Ordre magnétique et propriétés magnétiques de MnYO_3 – *Journal de Physique* 25 (1964) 550-557
- [**Bert65**] E.F. Bertaut, R. Pauthenet, and M. Mercier, Sur des propriétés magnétiques du manganite d'yttrium – *Physics Letters* 18 (1) (1965) 13
- [**Bib08**] M. Bibes, and A. Barthélémy, Towards a magnetoelectric memory – *Nature Materials* 7 (2008) 425-426
- [**Bie99**] M. Bieringer and J.E. Greedan, Magnetic structure and spin reorientation transition in ScMnO_3 – *Journal of Solid State Chemistry* 143 (1999) 132-139
- [**Bin05**] Ch. Binek and B. Doudin, Magneto-electronics with magnetoelectrics – *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) L39-L44
- [**Bis05**] N. Biskup, A. de Andrés, and J.L. Martinez, Origin of the colossal dielectric response of $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ – *Physical Review B* 72 (2005) 024115-1-7

- [Bis07] N. Biskup, A. de Andrés, J.L. Martinez, I.M. Ochando, and M.T. Casais, Low temperature colossal magnetocapacitance in $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007) e677-e679
- [Ble04] Vincent Blech, Analyse corrélée du plasma de pulvérisation et des films minces de La_2O_3 et de RuO_2 pour les futurs transistors MOSFET – thèse de l'université Paris XI, UFR scientifique d'Orsay, soutenue le 27 février 2004
- [Bor00] J.A. Borchers, Y. Ijiri, D.M. Lind, P.G. Ivanov, R.W. Erwin, A. Qasba, S.H. Lee, K.V. O'Donovan, and D.C. Dender, Detection of field-dependent antiferromagnetic domains in exchange-biased $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ superlattices – *Applied Physics Letters* 77 (25) (2000) 4187-4189
- [Bori05] P. Borisov, A. Hochstrat, X. Chen, W. Kleemann, and C. Binck, Magnetoelectric switching of exchange bias – *Physical Review Letters* 94 (2005) 117203-1-4
- [Bori07] P. Borisov, T. Eimüller, A. Fraile-Rodriguez, A. Hochstrat, X. Chen, and W. Kleemann, Application of the magnetoelectric effect to exchange bias – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 2313-2315
- [Bos01] A.A. Bosak, A.A. Kamenev, I.E. Graboy, S.V. Antonov, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, C. Dubourdieu, J.P. Sénateur, V.L. Svechnikov, H.W. Zandbergen, and B. Holländer, Epitaxial phase stabilisation phenomena in rare earth manganites – *Thin Solid Films* 400 (1-2) (2001) 149-153
- [Bos02] A.A. Bosak, C. Dubourdieu, J.-P. Sénateur, O.Yu. Gorbenko, and A.R. Kaul, Hexagonal rare earth (R=Eu-Dy) manganites: XRD study of epitaxially stabilized films – *Crystal Engineering* 5 (3-4) (2002) 355-364
- [Bos03] Alexei Bossak, Thèse de l'INP Grenoble et de l'université d'état de Moscou : Synthèse par MOCVD et caractérisation structurale et de magnéto-transport de couches minces de manganite de terre-rare non substituées – Application des manganites à des dispositifs de type jonctions « marche », soutenue le 12 mai 2003
- [Bos04] A.A. Bossak, I.E. Graboy, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, M.S. Kartavtseva, V.L. Svechnikov, and H.W. Zandbergen, XRD and HREM studies of epitaxially stabilized hexagonal orthoferrites RFeO_3 (R = Eu-Lu) – *Chemistry of Materials* 16 (9) (2004) 1751-1755
- [Bou08] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, and P. Ghosez, Improper ferroelectricity in perovskite oxide superlattices – *Nature* 452 (2008) 732-737
- [Bro08] J.S. Brooks, R. Vasic, A. Kismarhardja, E. Steven, T. Tokumoto, P. Schlottmann, and S. Kelly, Debye relaxation in high magnetic fields – *Physical Review B* 78 (2008) 045205-1-6
- [Brow68] W.F. Brown, R.M. Hornreich, and S. Shtrikman, Upper bound on the magnetoelectric susceptibility – *Physical Review* 168 (2) (1968) 574-577
- [Car01] L. Martin-Carron, A. de Andres, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, and J.A. Alonso, Raman phonons and light scattering in RMnO_3 (R = La, Pr, Nd, Ho, Er Tb and Y) orthorhombic and hexagonal manganites – *Journal of Alloys and Compounds* 323-324 (2001) 494-497
- [Cat00] G. Catalan, D. O'Neill, R.M. Bowman, and J.M. Gregg, Relaxor features in ferroelectric superlattices: a Maxwell-Wagner approach – *Applied Physics Letters* 77 (19) (2000) 3078-3080
- [Cat06] G. Catalan, Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling – *Applied Physics Letters* 88 (2006) 102902-1-3
- [Cat08] G. Catalan, H. Béa, S. Fusil, M. Bibes, P. Paruch, A. Barthélémy, and J.F. Scott, Fractal dimension and size scaling of domains in thin films of multiferroic BiFeO_3 – *Physical Review Letters* 100 (2008) 027602-1-4
- [Cha07] C. Chappert, A. Fert, and F. Nguyen Van Dau, The emergence of spin electronics in data storage – *Nature Materials* 6 (2007) 813-823
- [Che05] M. Chen, B. Hallstedt, and L.J. Gauckler, Thermodynamic assessment of the Mn-Y-O system – *Journal of Alloys and Compounds* 393 (2005) 114-121
- [Cheo07] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity – *Nature Materials* 6 (2007) 13-20
- [Cho00] J.H. Choi, J.Y. Lee, and Y.T. Kim, Formation of Y_2O_3 interface layer in a YMnO_3/Si ferroelectric gate structure – *Applied Physics Letters* 77 (24) (2000) 4028-4030
- [Choi01] K.J. Choi, W.C. Shin, and S.G. Yoon, Ferroelectric YMnO_3 thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition for metal/ferroelectric/semiconductor field-effect transistors – *Thin Solid Films* 384 (2001) 146-150
- [Choi08] W.S. Choi, D.G. Kim, S.S.A. Seo, S.J. Moon, D. Lee, J.H. Lee, H.S. Lee, D.-Y. Cho, Y.S. Lee, P. Murugavel, J. Yu, and T.W. Noh, Electronic structures of hexagonal RMnO_3 (R= Gd, Tb, Dy, and Ho) thin films: optical spectroscopy and first principles calculations – *Physical Review B* 77 (2008) 045137-1-7
- [CMT] CMTc : <http://www-cmtc.inpg.fr/WDS.html>
- [Coe66] P. Coeuré, Renversement sous champ constant faible de la polarisation du ferroélectrique YMnO_3 – *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 263 (1966) 1100-1103

- [Coe67] P. Coeuré, Etude du mécanisme de basculement sous champ constant du ferroélectrique YMnO_3 – *Le Journal de Physique* 28 (1967) 339-343
- [Cry] société CrysTec : <http://www.crystec.de/crystec-d.html>
- [Cur06] S.H. Curnoe and I. Munawar, Magnetic phases of rare earth hexagonal manganites – *Physica B* 378-380 (2006) 554-555
- [Deg01] C. Degenhardt, M. Fiebig, D. Fröhlich, T. Lottermoser, and R.V. Pisarev, Nonlinear optical spectroscopy of electronic transitions in hexagonal manganites – *Applied Physics B Lasers and Optics* B73 (2) (2001) 139-144
- [Del05] C. dela Cruz, F. Yen, B. Lorenz, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, M.M. Gospodinov, and C.W. Chu, Strong spin-lattice coupling in multiferroic HoMnO_3 : thermal expansion anomalies and pressure effect – *Physical Review B* 71 (2005) 060407-1-4
- [DeS91] W. J. De Sisto, R. L. Henry, M. Osofsky, and J. V. Marzik, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films deposited by an ultrasonic nebulization and pyrolysis method – *Thin Solid films* 206 (1-2) (1991) 128-131
- [Dho04] J. Dho, C.W. Leung, J.L. MacManus-Driscoll, and M.G. Blamire, Epitaxial and oriented YMnO_3 film growth by pulsed laser deposition – *Journal of Crystal Growth* 267 (3-4) (2004) 548-553
- [Dho05] J. Dho and M.G. Blamire, Competing functionality in multiferroic YMnO_3 – *Applied Physics Letters* 87 (2005) 252504-1-3
- [Div08] M. Divis, J. Hölsä, M. Lastusaari, A.P. Litvinchuk, and V. Nekvasil, Crystal field effect in YbMnO_3 – *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008) 662-665
- [Dör07] K. Dörr, C. Thiele, J.-W. Kim, O. Bilani, K. Nenkov, and L. Schultz, Approaches towards ferroelectric control of thin magnetism – *Philosophical Magazine Letters* 87 (3-4) (2007) 269-278
- [Dub02] C. Dubourdieu, J.P. Sénateur, and F. Weiss, Crystal growth in thin solid films - control of epitaxy, Editors M. Guilloux-Viry and A. Perrin (2002) 169–206
- [Dub07] C. Dubourdieu, G. Huot, I. Gélard, H. Roussel, O.I. Lebedev, and G. Van Tendeloo, Thin films and superlattices of multiferroic hexagonal rare earth manganites – *Philosophical Magazine Letters* 87 (3-4) (2007) 203-210
- [Dwi60] K. Dwight and N. Menyuk, Magnetic properties of Mn_3O_4 and the canted spin problem – *Physical Review* 119 (5) (1960) 1470-1479
- [Ebe89] J. P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Bordas Paris (1989)
- [Ede04] C. Ederer and N.A. Spaldin, Magnetoelectrics: a new route to magnetic ferroelectrics – *Nature Materials* 3 (2004) 849-851
- [Eer06] W. Eerenstein, N.D. Mathur, and J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials – *Nature* 442 (7104) (2006) 759-765
- [Fen05] C.J. Fennie and K.M. Rabe, Ferroelectric transition in YMnO_3 from first principles – *Physical Review B* 72 (2005) 100103-1-4
- [Fie00a] M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, S. Leute, T. Lottermoser, V.V. Pavlov, and R.V. Pisarev, Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation – *Physical Review Letters* 84 (24) (2000) 5620-5623
- [Fie00b] M. Fiebig, D. Fröhlich, T. Lottermoser, and K. Kohn, Spin-angle topography of hexagonal manganites by magnetic second-harmonic generation – *Applied Physics Letters* 73 (3) (1998) 414-416
- [Fie02a] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A.V. Goltsev, and R.V. Pisarev, Observation of coupled magnetic and electric domains – *Nature* 419 (2002) 818-820
- [Fie02b] M. Fiebig, C. Degenhardt, and R.V. Pisarev, Magnetic phase diagram of HoMnO_3 – *Journal of Applied Physics* 91 (10) (2002) 8867-8869
- [Fie02c] M. Fiebig, C. Degenhardt, and R.V. Pisarev, Interaction of frustrated magnetic sublattices in ErMnO_3 – *Physical Review Letters* 88 (2) (2002) 027203-1-4
- [Fie03] M. Fiebig, T. Lottermoser, and R.V. Pisarev, Spin-rotation phenomena and magnetic phase diagrams of hexagonal RMnO_3 – *Journal of Applied Physics* 93 (10) (2003) 8194-8196
- [Fie05a] M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect – *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005) R123-R152
- [Fie05b] M. Fiebig, Th. Lottermoser, Th. Lonkai, A.V. Goltsev, and R.V. Pisarev, Magnetoelectric effects in multiferroic manganites – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290-291 (2) (2005) 883-890

- [**Fie05c**] M. Fiebig, V.V. Pavlov, and R.V. Pisarev, Second-harmonic generation as a tool for studying electronic and magnetic structures of crystals: review – *Journal of the Optical Society of America B* 22 (1) (2005) 96-118
- [**Fie06a**] M. Fiebig, T. Lottermoser, M.K. Kneip, and M. Bayer, Correlations between magnetic and electric orderings in multiferroic manganites – *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 08E302-1-5
- [**Fie06b**] M. Fiebig, N.P. Duong, T. Satoh, and T. Lottermoser, Ultrafast and magnetoelectric phase transitions in antiferromagnets – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 300 (2006) e264-e269
- [**Fie06c**] M. Fiebig, Magnetoelectric phase control in multiferroic manganites – *Phase Transitions* 79 (12) (2006) 947-956
- [**Fie98**] M. Fiebig, D. Fröhlich, S. Leute, and R.V. Pisarev, Second harmonic spectroscopy and control of domain size in antiferromagnetic YMnO_3 – *Journal of Applied Physics* 83 (11) (1998) 6560-6562
- [**Fil01**] A. Filippetti and N.A. Hill, First principles study of structural, electronic and magnetic interplay in ferroelectromagnetic yttrium manganites – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 236 (1-2) (2001) 176-189
- [**Fol61**] V.J. Folen, G.T. Rado, and E.W. Stalder, Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 – *Physical Review Letters* 6 (11) (1961) 607-608
- [**Fra00**] A.J. Francis, A. Bagal, and P.A. Salvador, Thin film synthesis of metastable perovskites : YMnO_3 – *Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses and Composites*, N. Bansal, Ed., The American Ceramic Society, Inc. (2000) 565-574
- [**Frö98**] D. Fröhlich, S. Leute, V.V. Pavlov, and R.V. Pisarev, Nonlinear optical spectroscopy of the two-order-parameter compound YMnO_3 – *Physical Review Letters* 81 (15) (1998) 3239-3242
- [**Frö99**] D. Fröhlich, St. Leute, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, and K. Kohn, Determination of the magnetic structure of hexagonal manganites RMnO_3 (R=Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb) by second-harmonic spectroscopy – *Journal of Applied Physics* 85 (8) (1999) 4762-4764
- [**Fuj03**] N. Fujimura, H. Sakata, D. Ito, T. Yoshimura, T. Yokota, and T. Ito, Ferromagnetic and ferroelectric behaviors of A-site substituted YMnO_3 -based epitaxial thin films – *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 6990-6992
- [**Fuj07**] N. Fujimura, N. Shigemitsu, T. Takahashi, A. Ashida, T. Yoshimura, H. Fukumura, and H. Arima, Multiferroic behaviour of YMnO_3 and YbMnO_3 epitaxial films – *Philosophical Magazine Letters* 87 (3-4) (2007) 193-201
- [**Fuj96a**] N. Fujimura, S.-I. Azuma, N. Aoki, T. Toshimura, and T. Ito, Growth mechanism of YMnO_3 film as a new candidate for nonvolatile memory device – *Journal of Applied Physics* 80 (12) (1996) 7084-7088
- [**Fuj96b**] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, and T. Ito, Epitaxially grown YMnO_3 film: new candidate for non-volatile memory devices – *Applied Physics Letters* 69 (7) (1996) 1011-1013
- [**Fuj97**] N. Fujimura, H. Tanaka, H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Yoshimura, T. Ito, and T. Minami, YMnO_3 thin films prepared from solutions for non volatile memory devices – *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (1997) L1601-L1603
- [**Gaj07**] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, Tunnel junctions with multiferroic barriers – *Nature Materials* 6 (2007) 296-302
- [**Gar07**] S. Gariglio, N. Stucki, J.-M. Triscone, and G. Triscone, Strain relaxation and critical temperature in epitaxial ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ thin films – *Applied Physics Letters* 90 (2007) 202905-1-3
- [**Gél08**] I. Gélard, C. Dubourdieu, S. Pailhès, S. Petit, and Ch. Simon, Neutron diffraction study of hexagonal manganite YMnO_3 , HoMnO_3 and ErMnO_3 epitaxial films – *Applied Physics Letters* 92 (2008) 232506-1-3
- [**Gep07**] S. Geprägs, M. Opel, S.T.B. Goennenwein, and R. Gross, Multiferroic materials based on artificial thin film heterostructures – *Philosophical Magazine Letters* 87 (3-4) (2007) 141-154
- [**Gol03**] A.V. Goltsev, R.V. Pisarev, T. Lottermoser, and M. Fiebig, Structure and interaction of antiferromagnetic domain walls in hexagonal YMnO_3 – *Physical Review Letters* 90 (17) (2003) 177204-1-4
- [**Go061**] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett, and N. Menyuk, Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn^{3+} – *Physical Review* 124 (2) (1961) 373-384
- [**Gor02**] O.Yu. Gorbenko, S.V. Samoilnikov, I.E. Graboy, and A.R. Kaul, Epitaxial stabilization of oxides in thin films – *Chemistry of Materials* 14 (10) (2002), 4026-4043
- [**Got04**] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, and Y. Tokura, Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites – *Physical Review Letters* 92 (2004) 257201-1-4
- [**Gra03**] I.E. Graboy, A.A. Bosak, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, C. Dubourdieu, J.-P. Sénateur, V.L. Svetchnikov, and H.W. Zandbergen, HREM study of epitaxially stabilized hexagonal rare earth manganites – *Chemistry of Materials* 15 (13) (2003) 2632-2637

- [Grö08] R. Grössinger, G.V. Duong, and R.Sato-Turtelli, The physics of magnetoelectric composites – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 1972-1977
- [Han03] E. Hanamura, K. Hagita, and Y. Tanabe, Clamping of ferroelectric and antiferromagnetic order parameters of YMnO_3 – *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) L103-L109
- [Han06] E. Hanamura, and Y. Tanabe, Phase transitions and second-harmonics of ferroelectric and antiferromagnetic RMnO_3 – *Phase Transitions* 79 (12) (2006) 957-971
- [Hil00] N.A. Hill, Why are there so few magnetic ferroelectrics? – *Journal of Physics and Chemistry B* 104 (2000) 6694-6709
- [Hil02] N.A. Hill and A. Filippetti, Why are there any magnetic ferroelectrics? – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242-245 (2002) 976-979
- [His91] R. Hiskes, S. A. DiCarolis, J. L. Young, S. S. Laderman, R. D. Jacowitz, and R. C. Taber, Single source metalorganic chemical vapour deposition of low surface resistance $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ – *Applied Physics Letters* 59 (5) (1991) 606-607
- [Hol00] B. Holländer, H. Heer, M. Wagener, H. Halling, and S. Mantl, New high-precision 5-axes RBS/channeling goniometer for ion beam analysis of 150 nm \varnothing wafers – *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163 (2000) 227-230
- [Hua97] Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, and C.W. Chu, Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO_3 – *Physical Review B* 56 (5) (1997) 2623-2626
- [Ili97] M.N. Iliiev, H.-G. Lee, V.N. Popov, M.V. Abrashev, A. Hamed, R.L. Meng, and C.W. Chu, Raman- and infrared-active phonons in hexagonal YMnO_3 : experiment and lattice-dynamical calculations – *Physical Review B* 56 (5) (1997) 2488-2494
- [Ili98a] M.N. Iliiev, M.V. Abrashev, H.G. Lee, V.N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R.L. Meng, and C.W. Chu, Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO_3 and LaMnO_3 – *Physical Review B* 57 (1998) 2872-2877
- [Ili98b] M.N. Iliiev, M.V. Abrashev, H.-G. Lee, V.N. Popov, Y.Y. Sun, C. Thomsen, R.L. Meng, and C.W. Chu, Raman active phonons in orthorhombic YMnO_3 and LaMnO_3 – *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 59 (10-12) (1998) 1982-1984
- [Ima01] S. Imada, T. Kuraoka, E. Tokumitsu, and H. Ishiwara, Ferroelectricity of YMnO_3 thin films on $\text{Pt}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ and $\text{Pt}(111)/\text{Y}_2\text{O}_3(111)/\text{Si}(111)$ structures grown by molecular beam epitaxy – *Japanese Journal of Applied Physics* 40 (2001) 666-671
- [Ino] société Inostek : <http://www.inostek.com/>
- [Isma65] I.G. Ismailzade and S.A. Kizhaev, Determination of the Curie point of the ferroelectrics YMnO_3 and YBMnO_3 – *Soviet Physics-Solid State* 7 (1) (1965) 236-238
- [Ito03a] D. Ito, N. Fujimura, T. Yoshimura, and T. Ito, Ferroelectric properties of YMnO_3 epitaxial films for ferroelectric-gate field-effect transistors – *Journal of Applied Physics* 93 (9) (2003) 5563-5567
- [Ito03b] D. Ito, N. Fujimura, T. Yoshimura, and T. Ito, Influence of Schottky and Poole-Frenkel emission on the retention property of YMnO_3 -based metal/ferroelectric/insulator/semiconductor capacitors – *Journal of Applied Physics* 94 (6) (2003) 4036-4041
- [Iva06a] V.Y. Ivanov, A.A. Mukhin, V.D. Travkin, A.S. Prokhorov, A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, G.P. Vorob'ev, K.I. Kamilov, and A.M. Balbashov, Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties of new family of orthorhombic multiferroic $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ manganites – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 300 (2006) e130-e133
- [Iva06b] V.Y. Ivanov, A.A. Mukhin, A.S. Prokhorov, A.M. Balbashov, and L.D. Iskhakova, Magnetic properties and phase transitions in hexagonal DyMnO_3 single crystals – *Physics of the Solid State* 48 (9) (2006) 1726-1729
- [Iwa98] N. Iwata and K. Kohn, Dielectric anomalies at magnetic transitions of hexagonal rare earth manganese oxides RMnO_3 – *Journal of the Physical Society of Japan* 67 (9) (1998) 3318-3319
- [Jano05] M. Janoschek, B. Roessli, L. Keller, S.N. Gvasaliya, K. Conder, and E. Pomjakushina, Reduction of the ordered magnetic moment in YMnO_3 with hydrostatic pressure – *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) L425-430
- [Jeo07] I.-K. Jeong, N. Hur, and Th. Proffen, High-temperature structural evolution of hexagonal multiferroic YMnO_3 and YbMnO_3 – *Journal of Applied Crystallography* 40 (2007) 730-734
- [Jia08] L. Jiang and Q. Jiang, Study of magnetoelectric coupling effect in the hexagonal ferroelectromagnet – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 1898-1903
- [Kal03] A.M. Kalashnikova and R.V. Pisarev, Electronic structure of hexagonal rare-earth manganites RMnO_3 – *JETP Letters* 78 (3) (2003) 143-147

- [**Kam04**] N. Kamegashira, H. Satoh, and S. Ashizuka, Synthesis and crystal structure of hexagonal DyMnO₃ – *Materials Science Forum* 449-452 (2004) 1045-1048
- [**Kan05**] J.-S. Kang, S.W. Han, J.-G. Park, S.C. Wi, S.S. Lee, G. Kim, H.J. Song, H.J. Shin, W. Jo, and B.I. Min, Photoemission and x-ray absorption of the electronic structure of multiferroic RMnO₃ (R=Y, Er) – *Physical Review B* 71 (2005) 092405-1-4
- [**Kat01**] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO₃ (R = Y, Yb, and Lu) – *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics* 64 (10) (2001) 104419-1-6
- [**Kat02**] T. Katsufuji, M. Masaki, M. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, K. Kitazawa, and H. Takagi, Crystal structure and magnetic properties of hexagonal RMnO₃ (R=Y, Lu, and Sc) and the effect of doping – *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics* 66 (13) (2002) 134434-1-8
- [**Kau05**] A. Kaul, O. Gorbenko, M. Novojilov, A. Kamenev, A. Bosak, A. Mikhaylov, O. Boytsova, and M. Kartavtseva, Epitaxial stabilization—a tool for synthesis of new thin film oxide materials – *Journal of Crystal Growth* 275 (2005) e2445-e2451
- [**Kho06**] D.I. Khomskii, Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 306 (2006) 1-8
- [**Kim00**] S.H. Kim, S.H. Lee, T.H. Kim, T. Zyung, Y.H. Jeong, and M.S. Jang, Growth, ferroelectric properties, and phonon modes of YMnO₃ single crystal – *Crystal Research And Technology* 35 (1) (2000) 19-27
- [**Kim04**] D. Kim, D. Klingensmith, D. Dalton, V. Olariu, F. Gnadinger, M. Rahman, A. Mahmud, and T.S. Kalkur, C-axis oriented MOCVD YMnO₃ thin film and its electrical characteristics in MFIS FeTRAM – *Integrated Ferroelectrics* 68 (2004) 75-84
- [**Kim06**] D.Kim, D. Killingensmith, D. Dalton, V. Olariu, F. Gnadinger, M. Rahman, A. Mahmud, and T.S. Kalkur, Ferroelectric properties of YMnO₃ films deposited by metalorganic chemical vapour deposition on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates – *Materials Letters* 60 (2006) 295-297
- [**Kim07a**] J-W. Kim, L. Schultz, K. Dörr, B.B. Van Aken, and M. Fiebig, Growth and multiferroic properties of hexagonal HoMnO₃ films – *Applied Physics Letters* 90 (2007) 012502-1-3
- [**Kim07b**] J-W. Kim, K. Dörr, A.-R. Kwon, and L. Schultz, Epitaxial growth of multiferroic HoMnO₃ films and capacitor trilayers – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) e352-e354
- [**Kime01**] A.V. Kimel, R.V. Pisarev, F. Bentivegna, and T. Rasing, Time-resolved nonlinear optical spectroscopy of Mn³⁺ ions in rare-earth hexagonal manganites RMnO₃ (R = Sc, Y, Er) – *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics* 64 (20) (2001) 201103-1-4
- [**Kime02**] A.V. Kimel, R.V. Pisarev, F. Bentivegna, and T. Rasing, Ultrafast optical spectroscopy of hexagonal manganites RMnO₃ (R = Y, Er, Sc) – *Ferroelectrics* 279 (2002) 135-146
- [**Kimu03**] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization – *Nature, Letters to Nature* 426 (2003) 55-58
- [**Kimu05**] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A.P. Ramirez, Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic RMnO₃ (R=Gd, Tb, and Dy) – *Physical Review B* 71 (2005) 224425-1-13
- [**Kit99**] H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura, and T. Ito, Ferroelectricity of YMnO₃ thin films prepared via solution – *Applied Physics Letters* 75 (5) (1999) 719-721
- [**Kite46**] C. Kittel, Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles – *Physical Review* 70 (11-12) (1946) 965-971
- [**Kite49**] C. Kittel, Physical theory of ferromagnetic domains – *Reviews of Modern Physics* 21 (4) (1949) 541-583
- [**Koe64**] W.C. Koehler, H.L. Yakel, E.O. Wollan, and J.W. Cable, A note on the magnetic structures of rare earth manganese oxides – *Physics Letters* 9 (2) (1964) 93-95
- [**Kor**] T. Kordel, C. Wehrenfennig, D. Meier, Th. Lottermoser, M. Fiebig, I. Gélard, C. Dubourdieu, J.-W. Kim, L. Schultz, and K. Dörr, Nano-domains in multiferroic hexagonal HoMnO₃ films – soumis à *Physical Review B*
- [**Koz05**] D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, S. Lee, J.-G. Park, V.P. Glazkov, and B.N. Savenko, High-pressure effect on the crystal and magnetic structures of the frustrated antiferromagnet YMnO₃ – *JETP Letters* 82 (4) (2005) 193-197
- [**Koz07**] D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, S. Lee, J.-G. Park, V.P. Glazkov, and B.N. Savenko, Hexagonal frustrated RMnO₃ manganites (R = Y, Lu) under high pressure – *Crystallography Reports* 52 (3) (2007) 407-411
- [**Kre08**] J. Kreisel, W. Kleemann, and R. Haumont, Les matériaux multiferroïques I – Le défi du couplage entre magnétisme et ferroélectricité – *Reflets de la Physique* 8 (2008) 10-13

- [**Kuw05**] H. Kuwahara, K. Noda, J. Nagayama, and S. Nakamura, Magnetic field and external pressure control of ferroelectricity in multiferroic manganites – *Physica B* 359-361 (2005) 1279-1281
- [**Lau06**] V. Laukhin, V. Skumryev, X. Marti, D. Hrabovsky, F. Sanchez, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J.F. Bobo, and J. Fontcuberta, Electric-field control of exchange bias in multiferroic epitaxial heterostructures – *Physical Review Letters* 97 (2006) 227201-1-4
- [**Lau07**] V. Laukhin, X. Marti, V. Skumryev, D. Hrabovsky, F. Sanchez, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J.F. Bobo, and J. Fontcuberta, Electric field effects on magnetotransport properties of multiferroic Py/YMnO₃/Pt heterostructures – *Philosophical Magazine Letters* 87 (3-4) (2007) 183-191
- [**Leb03**] O.I. Lebedev, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, C. Dubourdieu, M. Rosina, and P. Chaudouet, Structure and properties of artificial [(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃)_m(SrTiO₃)_n]₁₅ superlattices on (001) SrTiO₃ – *Journal of Applied Physics* 94 (12) (2003) 7646-7656
- [**Lee00**] H.N. Lee, Y.T. Kim, and S.H. Choh, Comparison of memory effect between YMnO₃ and SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films deposited on Si substrates – *Applied Physics Letters* 76 (8) (2000) 1066-1068
- [**Lee05**] S. Lee, A. Pirogov, J.H. Han, J.G. Park, A. Hoshikawa, and T. Kamiyama, Direct observation of a coupling between spin, lattice and electric dipole moment in multiferroic YMnO₃ – *Physical Review B* 71 (2005) 180413-1-4
- [**Lee06a**] S. Lee, M. Kang, C. Lee, A. Hoshikawa, M. Yonemura, T. Kamiyama, and J.-G. Park, Multiferroic behaviour and two-dimensional magnetism of hexagonal manganites – *Physica B* 385-386 (2006) 405-407
- [**Lee06b**] J.-H. Lee, P. Murugavel, H. Ryu, D. Lee, J.Y. Jo, J.W. Kim, H.J. Kim, K.H. Kim, Y. Jo, M.-H. Jung, Y.H. Oh, Y.-W. Kim, J.-G. Yoon, J.-S. Chung, and T.W. Noh, Epitaxial stabilization of a new multiferroic hexagonal phase of TbMnO₃ thin films – *Advanced Materials* 18 (2006) 3125-3129
- [**Lee07a**] J.-H. Lee, P. Murugavel, D. Lee, T.W. Noh, Y. Jo, M.-H. Jung, K.H. Jang, and J.-G. Park, Multiferroic properties of epitaxially stabilized hexagonal DyMnO₃ thin films – *Applied Physics Letters* 90 (2007) 012903-1-3
- [**Lee07b**] D. Lee, J.H. Lee, S.Y. Jang, T.W. Noh, Y. Jo, M.H. Jung, Y.D. Ko, and J.S. Chung, Epitaxial stabilization of artificial hexagonal GdMnO₃ thin films and their magnetic properties – *Applied Physics Letters* 90 (2007) 182504-1-3
- [**Lee07c**] J.-H. Lee, D. Lee, T.W. Noh, P. Murugavel, J.W. Kim, K.H. Kim, Y. Jo, M.H. Jung, J.G. Yoon, and J.S. Chung, Formation of hexagonal phase of TbMnO₃ thin film and its multiferroic properties – *Journal of Material Research* 22 (8) (2007) 2156-2162
- [**Lee07d**] C.H. Lee, S.H. Kim, J.Y. Choi, and J. Kim, Interface Mn nanoclusters in YMnO₃/Si ferroelectric gate structures revealed by electron magnetic resonance – *Current Applied Physics* 7 (2007) 10-12
- [**Lee08a**] D. Lee, J.-H. Lee, S.Y. Jang, P. Murugavel, Y.-D. Ko, and J.-S. Chung, Growth behaviour of artificial hexagonal GdMnO₃ thin films – *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 829-839
- [**Lee08b**] S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K.-H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, and J.-G. Park, Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites – *Nature* 451 (2008) 805-809
- [**Lim03**] D. Lim, D. Averitt, J. Demsar, A. Taylor, N. Hur, and S.W. Cheong, Coherent acoustic phonons in hexagonal manganites LuMnO₃ – *Applied Physics Letters* 83 (23) (2003) 4800-4802
- [**Lit04**] A.P. Litvinchuk, M.N. Iliev, V.N. Popov, and M.M. Gospodinov, Raman and infrared-active phonons in hexagonal HoMnO₃ single crystals: magnetic ordering effects – *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004) 809-819
- [**Lon02**] T. Lonkai, D. Hohlwein, J. Ihringer, and W. Prandl, The magnetic structures of YMnO_{3,δ} and HoMnO₃ – *Applied Physics A Materials Science & Processing* A74 (suppl.) pt. 1 (2002) S843-S845
- [**Lon03**] T. Lonkai, D.G. Tomuta, J.U. Hoffmann, R. Schneider, D. Hohlwein, and J. Ihringer, Magnetic two-dimensional short-range order in hexagonal manganites – *Journal of Applied Physics* 93 (10) (2004) 8191-8193
- [**Lon04a**] T. Lonkai, D.G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R.W.A. Hendrikx, D.M. Többens, and J.A. Mydosh, Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites – *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics* 69 (13) (2004) 134108-1-10
- [**Lon04b**] T. Lonkai, thèse der Fakultät für Mathematik und Physik der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Elektrische und magnetische Ordnungsparameter im multiferroischen hexagonalen RMnO₃-System, soutenue le 25 mai 2004 (en allemand) <http://w210.ub.uni-tuebingen.de/dbt/volltexte/2004/1308/pdf/final2.pdf>
- [**Lor04a**] B. Lorenz, A.P. Litvinchuk, M.M. Gospodinov, and C.W. Chu, Field-induced reentrant novel phase and a ferroelectric-magnetic order coupling in HoMnO₃ – *Physical Review Letters* 92 (8) (2004) 087204-1-4
- [**Lor04b**] B. Lorenz, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, and C.W. Chu, Large magnetodielectric effects in orthorhombic HoMnO₃ and YMnO₃ – *Physical Review B* 70 (2004) 212412-1-4

- [**Lor05a**] B. Lorenz, C.R. Dela Cruz, F. Yen, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, and C.W. Chu, Coupling of magnetic order, ferroelectricity, and lattice strain in multiferroic rare earth manganites – *Proceedings ACERS Annual Meeting* (2005)
- [**Lor05b**] B. Lorenz, F. Yen, M.M. Gospodinov, and C.W. Chu, Field-induced phases in HoMnO_3 at low temperatures – *Physical Review B* 71 (2005) 014438-1-9
- [**Lot01**] T. Lottermoser, M. Fiebig, D. Fröhlich, St. Leute, and K. Kohn, Magnetic structure of hexagonal manganites RMnO_3 (R = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230 pt. 2 (2001) 1131-1133
- [**Lot02**] T. Lottermoser, M. Fiebig, D. Fröhlich, S. Kallenbach, and M. Maat, Coupling of ferroelectric and antiferromagnetic order parameters in hexagonal RMnO_3 – *Applied Physics B Lasers and Optics* B74 (7-8) (2002) 759-764
- [**Lot04a**] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig, Magnetic phase control by an electric field – *Nature* 430 (2004) 541-544
- [**Lot04b**] T. Lottermoser and M. Fiebig, Magnetolectric behaviour of domain walls in multiferroic HoMnO_3 – *Physical Review B* 70 (2004) 220407-1-4
- [**Lu93**] Z. Lu, R. S. Feigelson, R. K. Route, S. A. DiCarolis, R. Hiskes, and R. D. Jacowitz, Solid Source MOCVD for epitaxial growth of thin oxide films – *International Conference on Crystal Growth* 128 (1-4) (1993) 788-792
- [**Lun02**] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, and A. Loidl, Origin of apparent colossal dielectric constant – *Physical Review B* 66 (2002) 052105-1-4
- [**Mae07**] K. Maeda, T. Yoshimura, and N. Fujimura, Influence of antiferromagnetic ordering on ferroelectric polarization switching of YMnO_3 epitaxial thin films – *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 54 (12) (2007) 2641-2644
- [**Mag08**] M. Maglione, Interface-driven magnetocapacitance in a broad range of materials – *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 322202-1-6
- [**Mar06**] X. Marti, F. Sanchez, D. Hrabovsky, L. Fabrega, A. Ruyter, J. Fontcuberta, V. Laukhin, V. Skumryev, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, A. Vila, U. Lüders, and J.F. Bobo, Exchange biasing and electric polarization with YMnO_3 – *Applied Physics Letters* 89 (2006) 032510-1-3
- [**Mar07**] X. Marti, F. Sanchez, D. Hrabovsky, J. Fontcuberta, V. Laukhin, V. Skumryev, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J.F. Bobo, S. Estradé, J. Arbiol, and F. Peiro, Epitaxial growth of biferroic $\text{YMnO}_3(0001)$ on platinum electrodes – *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 288-294
- [**Med00**] J.E. Medvedeva, V.I. Anisimov, M.A. Korotin, O.N. Mryasov, and A.J. Freeman, The effect of Coulomb correlation and magnetic ordering on the electronic structure of two hexagonal phases of ferromagnetic YMnO_3 – *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) 4947-4958
- [**Mic95**] P.F. Miceli and C.J. Palmstrom, X-ray scattering from rotational disorder in epitaxial films: an unconventional mosaic crystal – *Physical Review B* 51 (8) (1995) 5506-5509
- [**Miy98**] K. Miyairi, Anomalous dielectric dispersion in tantalum oxide films prepared by rf sputtering – *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (1998) 4900-4903
- [**Mom96**] H.S. Momose, M. Ono, T. Yoshitomi, T. Ohguro, S.-i. Nakamura, M. Saito, and H. Iwai – *IEEE Transactions on Electron Devices* 43 (8) (1996) 1233-1242
- [**Mun06**] I. Munawar and S.H. Curnoe, Theory of magnetic phases of hexagonal rare earth manganites – *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 9575-9583
- [**Muno00**] A. Munoz, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, J.L. Martinez, and M.T. Fernandez-Diaz, Magnetic structure of hexagonal RMnO_3 (R = Y, Sc): thermal evolution from neutron powder diffraction data – *Physical Review B* 62 (14) (2000) 9498-9510
- [**Muno01**] A. Munoz, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, J.L. Martinez, and M.T. Fernandez-Diaz, Evolution of the magnetic structure of hexagonal HoMnO_3 from neutron powder diffraction data – *Chemistry of Materials* 13 (5) (2001) 1497-1505
- [**Mur07**] P. Murugavel, J.H. Lee, D. Lee, T.W. Noh, Y. Jo, M.H. Jung, Y.S. Oh, and K.H. Kim, Physical properties of multiferroic hexagonal HoMnO_3 thin films – *Applied Physics Letters* 90 (2007) 142902-1-3
- [**Nan94**] C.-W. Nan, Magnetolectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases – *Physical Review B* 50 (9) (1994) 6082-6088
- [**Nec06**] R. Nechache, C. Harnagea, A. Pignolet, F. Normandin, T. Veres, L.-P. Carignan, and D. Ménard, Growth, structure, and properties of epitaxial thin films of first-principles predicted multiferroic $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ – *Applied Physics Letters* 89 (2006) 102902-1-3
- [**Ned65**] G.M. Nedlin, Possible ordered magnetic structures of YMnO_3 -type crystals – *Soviet Physics-Solid State* 6 (9) (1965) 2156-2161

- [Nén05] G. Nénert, Y. Ren, H.T. Stokes, and T.M. Palstra, Symmetry changes at the ferroelectric transition in the multiferroic YMnO_3 – arXiv:cond-mat/0504546v1 (2005)
- [Nén07] G. Nénert, M. Pollet, S. Marinel, G.R. Blake, A. Meetsma, and T.M. Palstra, Experimental evidence for an intermediate phase in the multiferroic YMnO_3 – *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 466212-1-9
- [Nogu99] J. Nogués and I.K. Schuller, Exchange bias – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192 (1999) 203-232
- [Pab07] G.W. Pabst, L.W. Martin, Y-H. Chu, and R. Ramesh, Leakage mechanisms in BiFeO_3 thin films – *Applied Physics Letters* 90 (2007) 072902-1-3
- [Par02] J. Park, U. Kong, A. Pirogov, S.I. Choi, J.-G. Park, Y.N. Choi, C. Lee, and W. Jo, Neutron-diffraction studies of YMnO_3 – *Applied Physics A Materials Science & Processing* A74 (suppl.) (2002) S796-S798
- [Par03] J. Park, J.-G. Park, G.S. Jeon, H.-Y. Choi, C. Lee, W. Jo, R. Bewley, K.A. McEwen, and T.G. Perring, Magnetic ordering and spin-liquid state of YMnO_3 – *Physical Review B* 68 (2003) 104426-1-6
- [Pet05] M. Petit, M. Rajeswari, A. Biswas, R.L. Greene, T. Venkatesan, and L.J. Martinez-Miranda, Depth analysis of the in-plane lattice constants in compressively strained $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films – *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 093512-1-6
- [Peti07] S. Petit, F. Moussa, M. Hennion, S. Pailhès, L. Pinsard-Gaudart, and A. Ivanov, Spin phonon coupling in hexagonal multiferroic YMnO_3 – *Physical Review Letters* 99 (2007) 266604-1-4
- [Peu65] J.C. Peuzin, Propriétés ferroélectriques de YMnO_3 – *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 261 (1965) 2195-2197
- [Pim06] A. Pimenov, A.A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V.D. Travkin, A.M. Balbashov, and A. Loidl, Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites – *Nature Physics* 2 (2006) 97-100
- [Pis04] R.V. Pisarev and M. Fiebig, Impact of ferroelectric ordering on optical and magnetic properties of hexagonal manganites – *Ferroelectrics* 303 (2004) 113-118
- [Pos05] A. Posadas, J.B. Yau, C.H. Ahn, J. Han, S. Gariglio, K. Johnston, K.M. Rabe, and J.B. Neaton, Epitaxial growth of multiferroic YMnO_3 on GaN – *Applied Physics Letters* 87 (2005) 171915-1-3
- [Pos06] A. Posadas, J.-B. Yau, and C.H. Ahn, Epitaxial multiferroic hexagonal manganites thin films grown on ZnO – *Physica Status Solidi b* 243 (2006) 2085-2088
- [Pre05] W. Prellier, M.P. Singh, and P. Murugavel, The single-phase multiferroic oxides : from bulk to thin film – *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) R803-R832
- [Pre08] W. Prellier, M.P. Singh, Ch. Simon, and B. Raveau, Les matériaux multiferroïques II – Des composés massifs aux couches minces – *Reflets de la Physique* 8 (2008) 14-16
- [Pri98] G.A. Prinz, Magnetoelectronics – *Science* 282 (1998) 1660-1663
- [Prz99] R. Przenioslo, I. Sosnowska, M. Zoltek, T. Wroblewski, M. Shiojiri, D. Hohlwein, and I.O. Troyanchuk, Domain size effects in neutron and SR powder diffraction studies of some oxides – *Journal of Alloys and Compounds* 286 (1999) 180-183
- [Qia00] M. Qian, J. Dong, and Q. Zheng, Electronic structure of the ferroelectromagnet YMnO_3 – *Physics Letters A* 270 (2000) 96-101
- [Qia01] M. Qian, J. Dong, and D.Y. Xing, Optical properties of the ferroelectromagnet YMnO_3 studied from first principles – *Physical Review B* 63 (2001) 155101-1-6
- [Qian02] Q. Qian, T.A. Tyson, C. Dubourdieu, A. Bossak, J.P. Sénateur, M. Deleon, J. Bai, and G. Bonfait, Structural studies of annealed ultrathin $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ films – *Applied Physics Letters* 80 (2002) 2663-2665
- [Que74] S. Quezel, J. Rossat-Mignod, and E.F. Bertaut, Magnetic structure of rare earth orthomanganites I. YMnO_3 – *Solid State Communications* 14 (10) (1974) 941-945
- [Ram07] R. Ramesh and N.A. Spaldin, Multiferroics: progress and prospects in thin films – *Nature Materials* 6 (2007) 21-29
- [Ran02] L. Ranno, A. Llobet, R. Tiron, E. Favre-Nicolin, Strain-induced magnetic anisotropy in epitaxial manganite films – *Applied Surface Science* 188 (2002) 170-175
- [Rok00] E. Rokuta, Y. Hotta, H. Tabata, H. Kobayashi, and T. Kawai, Low leakage current characteristics of YMnO_3 on Si(111) using an ultrathin buffer layer of silicon oxynitride – *Journal of Applied Physics* 88 (2000) 6598-6604
- [Rön1888] W.C. Röntgen *et al.* – *Annales de Physiques* 35 (1888) 264

- [Ros02] Milan Rosina, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Université de la STU : Elaboration par MOCVD à injection et caractérisation structurale et physique de superréseaux $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3)_n$, soutenue le 6 septembre 2002
- [SAF] société SAFC Hitech : <http://www.sigmaaldrich.com/SAFC/Global.html>
- [Sai08] N. Sai, C.J. Fennie, and A.A. Demkov, Absence of critical thickness in an ultrathin improper ferroelectric film – arXiv:0809.1453v1 (2008)
- [Sak01] T. Iizuka-Sakano, E. Hanamura, and Y. Tanabe, Second-harmonic-generation spectra of the hexagonal manganites RMnO_3 – *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (13) (2001) 3031-3055
- [Sal07] Olivier Salicio, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble : Elaboration par MOCVD et caractérisation de couches minces de SrTiO_3 : diélectrique à très forte permittivité pour applications en microélectronique, soutenue le 20 décembre 2007
- [Sat03] T.J. Sato, S.-H. Lee, T. Katsufuji, M. Masaki, S.Park, J.R.D. Copley, and H. Takagi, Unconventional spin fluctuations in the hexagonal antiferromagnet YMnO_3 – *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics* 68 (1) (2003) 14432-1-5
- [Sato95] H. Satoh, T. Shoji, J. Iwasaki, and N. Kamegashira, High-temperature enthalpy and heat capacity of ErMnO_3 – *Thermochimica Acta* 261 (1995) 47-58
- [Sato98] H. Satoh, J.-I. Iwasaki, K. Kawase, and N. Kamegashira, High temperature enthalpies and heat capacities of YbMnO_3 and YMnO_3 – *Journal of Alloys and Compounds* 268 (1998) 42-46
- [Sch94] H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics – *Ferroelectrics* 162 (1) (1994) 317-338
- [Scho00] A. Scholl, J. Stöhr, J. Lüning, J.W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegwart, J.-P. Locquet, F. Nolting, S. Anders, E.E. Fullerton, M.R. Scheinfein, H.A. Padmore, Observation of antiferromagnetic domains in epitaxial thin films – *Science* 287 (2000) 1014-1016
- [Sén93] J. P. Sénateur, R. Madar, F. Weiss, O. Thomas, and A. Abrutis – Brevet français FR 2707671 (1993), Brevet européen EP 730671 (1994), Brevet américain US 945162 (1999)
- [Sha04] P.A. Sharma, J.S. Ahn, N. Hur, S. Park, S.B. Kim, S. Lee, J.-G. Park, S. Guha, and S.-W. Cheong, Thermal conductivity of geometrically frustrated, ferroelectric YMnO_3 : extraordinary spin-phonon interactions – *Physical Review Letters* 93 (17) (2004) 177202-1-4
- [Shi04] N. Shigemitsu, H. Sakata, D. Ito, T. Yoshimura, A. Ashida, and N. Fujimura, Pulsed-laser deposited YMnO_3 epitaxial films with square polarization-electric field hysteresis loop and low-temperature growth – *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (9B) (2004) 6613-6616
- [Shin08] D. Shindo, T. Yoshimura, and N. Fujimura, Dielectric properties of ferroelectric/DMS heterointerface using YMnO_3 and Ce doped Si – *Applied Surface Science* 254 (2008) 6218-6221
- [Shu49] C.G. Shull, and J.S. Smart, Detection of antiferromagnetism by neutron diffraction – *Physical Review* 76 (1949) 1256-1257
- [Sik86] W. Sikora and V.N. Syromyatnikov, Symmetry analysis of magnetic structure in hexagonal manganites LMnO_3 ($\text{L}=\text{Er, Ho, Lu, Sc, Tm, Y}$) – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 60 (1986) 199-203
- [Sik88] W. Sikora, O.V. Gurin, and V.N. Syromyatnikov, Colour groups and spin waves. Symmetry analysis of the spin wave spectrum in hexagonal manganites LMnO_3 ($\text{L} = \text{Er, Ho, Lu, Sc, Tm, Y}$) – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 71 (1988) 225-234
- [Sin05] M.P. Singh, W. Prellier, Ch. Simon, and B. Raveau, Magnetocapacitance effect in perovskite-superlattice based multiferroics – *Applied Physics Letters* 87 (2005) 022505-1-3
- [Sin07a] M.P. Singh and W. Prellier, Oxide superlattices for multiferroics: opportunities, issues, and challenges – *Philosophical Magazine Letters* 87 (3-4) (2007) 211-222
- [Sin07b] M.P. Singh, W. Prellier, L. Mechin, Ch. Simon, and B. Raveau, Can multiferroics be synthesised by superlattice approach? – *Thin Solid Films* 515 (2007) 6526-6531
- [Smo64] G.A. Smolenskii and V.A. Bokov, Coexistence of magnetic and electric ordering in crystals – *Journal of Applied Physics* 35 (3) part. 2 (1964) 915-918
- [Spa05] N.A. Spaldin and M. Fiebig, The renaissance of magnetoelectric multiferroics – *Science* 309 (2005) 391-392
- [Sri83] G. Srinivasan, and M.S. Seehra, Magnetic properties of Mn_3O_4 and a solution of the canted-spin problem – *Physical Review B Condensed Matter* 28 (1) (1983) 28-1-7
- [Sug02] H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn, Magnetic ordering of rare earth ions and magnetic-electric interaction of hexagonal RMnO_3 ($\text{R}=\text{Ho, Er, Yb, or Lu}$) – *Journal of the Physical Society of Japan* 71 (6) (2002) 1558-1564

- [Suz02a] K. Suzuki, K. Nishizawa, T. Miki, and K. Kato, Effects of annealing conditions on crystallization of hexagonal manganites films – *Ferroelectrics* 270 (2002) 99-104
- [Suz02b] K. Suzuki, K. Nishizawa, T. Miki, and K. Kato, Preparation and orientation control of RMnO₃ (R = Y, Yb) thin film by chemical solution deposition – *Journal of Crystal Growth* 237-239 (1) (2002) 482-486
- [Sza69] G. Szabo, Contribution à l'étude des aluminates, manganites et ferrites de terres rares et d'yttrium – *Thèse de l'université de Lyon, France, soutenue en 1969*
- [Tac05] M. Tachibana, J. Yamazaki, H. Kawaji, and T. Atake, Heat capacity and critical behavior of hexagonal YMnO₃ – *Physical Review B* 725 (2005) 064434-1-5
- [Tad98] K. Tadanaga, H. Kitahata, T. Minami, N. Fujimura, and T. Ito, Preparation and dielectric properties of YMnO₃ thin films by sol-gel method – *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998) 903-907
- [Tak02a] J.-I. Takahashi, K. Hagita, K. Kohn, Y. Tanabe, and E. Hanamura, Anomalously broad raman scattering spectrum due to two-magnon excitation in hexagonal YMnO₃ – *Physical Review Letters* 89 (7) (2002) 076404-1-4
- [Tak02b] J.-I. Takahashi, K. Kohn, and E. Hanamura, Luminescence spectrum from hexagonal YMnO₃ – *Journal of Luminescence* 100 (2002) 141-145
- [Teo98] G. Teowee, K.C. McCarthy, F.S. McCarthy, T.J. Bukowski, D.G. Davis, JR. and D.R. Uhlmann, Dielectric and ferroelectric properties of sol-gel derived YMnO₃ films – *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998) 899-902
- [The06] Jessica Thery, Thèse de l'Université de Grenoble : Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxyde de fer et d'oxydes de fer-bismuth, soutenue le 15 mai 2006
- [Tok07] Y. Tokura, Multiferroics-toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid – *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 1145-1150
- [Tom01] D.G. Tomuta, S. Ramakrishnan, G.J. Nieuwenhuys, and J.A. Mydosh, The magnetic susceptibility, specific heat and dielectric constant of hexagonal YMnO₃, LuMnO₃, ScMnO₃ – *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001) 4543-4552
- [Tou75] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, and P.D. Desai, Thermophysical Properties of Matter, The TPRC data series, Vol. 12, Thermal Expansion metallic elements and alloys, IFI/Plenum, New York, 1975
- [Ued98] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Ferromagnetism in LaFeO₃-LaCrO₃ superlattices – *Science* 280 (1998) 1064-1066
- [Vaj05] O.P. Vajk, M. Kenzelmann, J.W. Lynn, S.B. Kim, and S.W. Cheong, Magnetic order and spin dynamics in ferroelectric HoMnO₃ – *Physical Review Letters* 94 (2005) 087601-1-4
- [Vaj06] O.P. Vajk, M. Kenzelmann, J.W. Lynn, S.B. Kim, and S.-W. Cheong, Neutron-scattering studies of magnetism in multiferroic HoMnO₃ – *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 08E301-1-6
- [Van01a] B.B. Van Aken, A. Meetsma, and T.T.M. Palstra, Hexagonal ErMnO₃ – *Acta Crystallographica, Section E Structure Report Online* E57 pt. 6 (2001) i38-i40
- [Van01b] B.B. Van Aken, A. Meetsma, and T.T.M. Palstra, Hexagonal YbMnO₃ revisited – *Acta Crystallographica, Section E Structure Report Online* E57 pt.10 (2001) i87-i89
- [Van01c] B.B. Van Aken, A. Meetsma, and T.T.M. Palstra, Hexagonal LuMnO₃ revisited – *Acta Crystallographica, Section E Structure Report Online*. E57 pt. 11 (2001) i101-i103
- [Van01d] B.B. Van Aken, A. Meetsma, and T.T.M. Palstra, Hexagonal YMnO₃ – *Acta Crystallographica, Section C Crystal Structure Communications* C57 pt. 3 (2001) 230-232
- [Van01e] B.B. Van Aken, J.-W. G. Bos, R.A. de Groot, and T.M. Palstra, Asymmetry of electron and hole doping in YMnO₃ – *Physical Review B* 63 (2001) 125127-1-4
- [Van01f] B.B. Van Aken, Structural response to electronic transitions in hexagonal and ortho-manganites, Proefschrift 8 oktober 2001, Rijksuniversiteit Groningen
- [Van04a] B.B. Van Aken and T.T.M. Palstra, Influence of magnetic on ferroelectric ordering in LuMnO₃ – *Physical Review B* 69 (2004) 134113-1-6
- [Van04b] B.B. Van Aken, T.T.M. Palstra, A. Filippetti, and N.A. Spaldin, The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃ – *Nature Materials* 3 (2004) 164-170
- [Van07] B.B. Van Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, Observation of ferrotoroidic domains – *Nature* 449 (2007) 702-705
- [Vau] E. Vauthey, Petite introduction à la spectroscopie optique non-linéaire, <http://www.unige.ch/sciences/chifi/Vauthey/courses/pdf/NLO07.pdf>

- [Wai66] A. Waintal, J.J. Capponi, and E.F. Bertaut, Transformation sous haute pression de la forme ferroélectrique de MnHoO_3 en une forme perovskite paraélectrique – *Solid State Communications* 4 (1966) 125-127
- [Wai67a] A. Waintal and J. Chenavas, Transformation sous haute pression de la forme hexagonale de $\text{MnT}'\text{O}_3$ ($\text{T}'=\text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) en une forme perovskite – *Material Research Bulletin* 2 (1967) 819
- [Wai67b] A. Waintal and J. Chenavas, Une forme haute pression de MnYO_3 – *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris série B* 264 (1967) 168-170
- [Wan03] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures – *Science* 299 (2003) 1719-1722
- [Wil1905] H.A. Wilson *et al.* – *Phil. Trans. R. Soc. A* 204 (1905) 129
- [Woo74] Van E. Wood and E. Austin, Possible applications for magnetoelectric materials – *International Journal of Magnetism* 5 (1974) 303-315
- [Wu03] C.T. Wu, Y.Y. Hsu, B.N. Lin, and H.C. Ku, Mn K-edge XANES of hexagonal manganites RMnO_3 ($\text{R} = \text{Sc, Y}$) – *Physica B* 329-333 pt. 2 (2003) 709-710
- [Xu95] H.W. Xu, J. Iwasaki, T. Shimizu, H. Satoh, and N. Kamegashira, Structure, magnetic susceptibility and heat capacity of ScMnO_3 – *Journal of Alloys and Compounds* 221 (1995) 274-279
- [Yak63] H.L. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaut, and E.F. Forrat, On the crystal structure of the manganese(III) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium – *Acta Crystallographica* 16 (1963) 957-962
- [Yan07] F. Yang, M.H. Tang, Z. Ye, Y.C. Zhou, X.J. Zheng, J.X. Tang, J.J. Zhang, and J. He, Eight logic states of tunnelling magnetoresistance in multiferroic tunnel junctions – *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 044504-1-5
- [Yen05] F. Yen, C.R. Dela Cruz, Y.Y. Sun, Y.Q. Wang, M.M. Gospodinov, and C.W. Chu, Low-temperature dielectric anomalies in HoMnO_3 : the complex phase diagram – *Physical Review B* 71 (2005) 180407-1-4
- [Yi00a] W.-C. Yi, S.I. Kwun, and J.G. Yoon, Study on the electronic structure of hexagonal and orthorhombic YMnO_3 – *Journal of the Physical Society of Japan* 69 (8) (2000) 2706-2707
- [Yi00b] W.-C. Yi, C.-S. Seo, S.-I. Kwun, and J.-G. Yoon, Temperature dependence of capacitance/current-voltage characteristics of highly (0001)-oriented YMnO_3 thin films on Si – *Applied Physics Letters* 77 (7) (2000) 1044-1046
- [Yi98] W.-C. Yi, J.-S. Choe, C.-R. Moon, and S.-I. Kwun, Ferroelectric characterization of highly (0001)-oriented YMnO_3 thin films grown by chemical solution deposition – *Applied Physics Letters* 73 (7) (1998) 903-905
- [Yoo01] D.C. Yoo, J.Y. Lee, I.S. Kim, and Y.T. Kim, Effects of post-annealing on the microstructure and ferroelectric properties of YMnO_3 thin films on Si – *Journal of Crystal Growth* 233 (2001) 243-247
- [Yoo02] D.C. Yoo, J.Y. Lee, I.S. Kim, Y.T. Kim, Microstructure control of YMnO_3 thin films on Si (100) substrates – *Thin Solid Films* 416 (2002) 62-65
- [Yos00] T. Yoshimura, N. Fujimura, D. Ito, and T. Ito, Characterization of ferroelectricity in metal/ferroelectric/insulator/semiconductor structure by pulsed C-V measurement; Ferroelectricity in $\text{YMnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ structure – *Journal of Applied Physics* 87 (7) (2000) 3444-3449
- [Yos98] T. Yoshimura, N. Fujimura, and T. Ito, Ferroelectric properties of c-oriented YMnO_3 films deposited on Si substrates – *Applied Physics Letters* 73 (3) (1998) 414-416
- [Zho04] L. Zhou, Y.P. Wang, Z.G. Liu, W.Q. Zou, and Y.W. Du, Structure and ferroelectric properties of ferromagnetic YMnO_3 thin films prepared by pulsed laser deposition – *Physica Status Solidi a* 201 (3) (2004) 497-501

Liste des abréviations utilisées

Voici un récapitulatif de toutes les abréviations qui sont utilisées dans ce mémoire de thèse, classées par ordre alphabétique :

AFM : *Atomic Force Microscopy* – microscopie à force atomique, ou antiferromagnétique selon le contexte

ALD : *Atomic Layer Deposition* – épitaxie par couches atomiques

C(T) : mesure de la capacité en fonction de la température

C(V) : mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée

CVD : *Chemical Vapour Deposition* – dépôt chimique en phase vapeur

ϵ : déformation

E : champ électrique

E_C : champ coercitif

EDX ou **EDS** : *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* – spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie

EOT : *Equivalent Oxide Thickness* - épaisseur équivalente d'oxyde

FC : *Field Cooled* - refroidissement sous champ magnétique

FE : ferroélectrique

FeRAM : *Ferroelectric Random Access Memory* – mémoire ferroélectrique à accès aléatoire

FM : ferromagnétique

FWHM : *Full Width at Half Maximum* – largeur à mi-hauteur

H : champ magnétique

H_C : champ coercitif

HRTEM : *High Resolution Transmission Electron Microscopy* – microscopie électronique en transmission en haute résolution

I(V) : mesure de l'intensité en fonction de la tension appliquée

J(V) : mesure de la densité de courant en fonction de la tension appliquée

Λ : période des superréseaux

LMGP : Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (UMR 5628 CNRS/Grenoble INP)

MBE : *Molecular Beam Epitaxy* - épitaxie par jets moléculaires

ME : magnétoélectrique

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MERAM : *Magnetolectric Random Access Memory* – mémoire magnétoélectrique à accès aléatoire

MIM : structure Métal-Isolant-Métal

MOCVD : *Metal Organic Chemical Vapour Deposition* – dépôt chimique en phase vapeur à base de précurseurs organométalliques

M_R : aimantation rémanente

MRAM : *Magnetic (Magnetoresistive) Random Access Memory* – mémoire magnétique (magnétorésistive) à accès aléatoire

M_S : aimantation spontanée

P(E) : mesure de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué

PLD : *Pulsed Laser Deposition* – dépôt par évaporation laser pulsée

P : polarisation électrique

P_R : polarisation rémanente

P_S : polarisation à saturation

Pt/Si : substrat de Pt (111)/TiO₂/SiO₂/Si (100)

PVD : *Physical Vapour Deposition* – dépôt par voie physique en phase vapeur

RBS : *Rutherford Backscattered Spectroscopy* – spectrométrie d'ions rétrodiffusés

rms : *root mean square* – racine carrée de la valeur quadratique moyenne (ici de la rugosité)

σ : contrainte

SHG : *Second Harmonic Generation* – méthode de spectroscopie optique par génération de second harmonique

τ : taux de croissance des films

T_C : température de Curie ferroélectrique, ou ferromagnétique selon le contexte

θ_{CW} : température de Curie-Weiss

TEM : *Transmission Electron Microscopy* – microscopie électronique en transmission

tmhd : 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptane-dionate

T_N : température de Néel antiferromagnétique

T_{SR} : température de réorientation des spins

u.a. : unité arbitraire

u.c. : *unit cell* – nombre de mailles cristallographiques (ex : YMnO₃ 5 u.c. = 5 mailles d'YMnO₃)

uem : unité électromagnétique

χ : susceptibilité magnétique ou électrique

YSZ : *Ytria Stabilised Zirconia* - substrat de ZrO₂(Y₂O₃) ici clivé dans le plan (111)

WDS : *Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy* – spectroscopie des rayons X à dispersion de longueur d'onde

ZFC : *Zero Field Cooled* - refroidissement sous champ nul

Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO₃ - Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques

Les manganites de terres rares hexagonaux RMnO₃ sont multiferroïques à basse température : ils sont simultanément ferroélectriques ($T_C \sim 900$ K) et antiferromagnétiques ($T_N \sim 80$ K) sous forme massive. Nous avons élaboré par MOCVD des hétérostructures RMnO₃ et (RMnO₃/R'MnO₃)_n, avec R = Y, Ho, Er, Dy et Tb, sur des substrats de ZrO₂(Y₂O₃) (111) et Pt (111)/Si. L'axe c est perpendiculaire au substrat dans tous les cas. Les effets de l'épaisseur et de la composition des films sur leur structure ont été étudiés. La diffraction neutronique a mis en évidence une transition antiferromagnétique dans les films, dont la température T_N diminue avec l'épaisseur. La taille des domaines magnétiques est de l'ordre de 20 à 50 nm. Des mesures optiques par génération de second harmonique ont montré que les films sont ferroélectriques à la température ambiante. Un effet magnétocapacitif géant, d'origine extrinsèque, a été observé sur une multicouche (YMnO₃/HoMnO₃)₁₅.

Mots-clés : MOCVD, manganite de terre rare, RMnO₃, oxydes, couches minces, multicouches, superréseaux, stabilisation épitaxiale, multiferroïque, antiferromagnétisme, ferroélectricité, domaines

Heterostructures of multiferroic hexagonal rare-earth manganites oxide RMnO₃ - Synthesis by liquid injection MOCVD and structural and physical characterisations

Bulk hexagonal rare-earth manganites RMnO₃ are multiferroic at low temperature: they are simultaneously ferroelectric ($T_C \sim 900$ K) and antiferromagnetic ($T_N \sim 80$ K). We grew RMnO₃ and (RMnO₃/R'MnO₃)_n heterostructures, with R = Y, Ho, Er, Dy and Tb, on ZrO₂(Y₂O₃) (111) and Pt (111)/Si substrates, by MOCVD. The films were oriented with the c-axis perpendicular to the substrate plane. DyMnO₃ and TbMnO₃ hexagonal films were obtained by epitaxial stabilisation. Thickness and composition effects on the structure of the films were studied. The magnetism of the films was explored by neutron diffraction. Antiferromagnetism was evidenced, which order temperature T_N decreases with film thickness. The lateral size of the magnetic domains is of the order of 20 - 50 nm. Optical measurements by second harmonic generation showed that the films are ferroelectric at room temperature. A giant magnetocapacitive effect, explained by extrinsic origins, was observed in a (YMnO₃/HoMnO₃)₁₅ superlattice.

Keywords: MOCVD, rare-earth manganite, RMnO₃, oxide, thin films, multilayers, superlattices, epitaxial stabilisation, multiferroic, antiferromagnetism, ferroelectricity, domains
