HAL
open science

Couplages magnéto-électriques dans le système multiferroïque artificiel : BaTiO / CoFe O

Thomas Aghavnian

To cite this version:

Thomas Aghavnian. Couplages magnéto-électriques dans le système multiferroïque artificiel : BaTiO / CoFe O . Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS310 . tel-01392953

HAL Id: tel-01392953

https://theses.hal.science/tel-01392953

Submitted on 5 Nov 2016

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.

NNT : 2016SACLS310

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A L'UNIVERSITE PARIS-SUD
ET AU SEIN DE CEA-SPEC ET DE SYNCHROTRON SOLEIL

ECOLE DOCTORALE N°564
Ecole Doctorale de Physique de l'Ile de France (EDPIF)

Spécialité Physique

Par

M. Thomas Aghavnian

Couplages magnéto-électriques dans le système multiferroïque artificiel : $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$

Thèse présentée et soutenue au CEA l'Ormes des Merisiers, le 03 octobre 2016 :

Composition du Jury :

Dr JUPILLE Jacques	UPMC, INSP Paris	Président
Dr PIZZINI Stefania	Institut Néel, Grenoble	Rapporteur
Dr BEAUREPAIRE Eric	IPCMS, Strasbourg	Rapporteur
Dr BARBIER Antoine	CEA Saclay, SPEC	Directeur de thèse
Dr BELKHOU Rachid	Synchrotron SOLEIL	Directeur de thèse
Dr MOUSSY Jean-Baptiste	CEA Saclay, SPEC	Invité (co-encadrant)

Remerciements :

Trois années, c'est à la fois très long et très court. Très long, avec tout ce qu'on imagine d'apprentissage, de perfectionnement, d'expériences en laboratoire, de traitement sur les données, de rédaction, notamment du présent manuscrit. Très court, étant donné que j'ai eu la chance de travailler sur un sujet prenant, entouré de personnes qui ont tout mis en oeuvre pour me rendre l'expérience agréable, et qui, je dois bien le confesser, y sont parvenus.

Ce travail de thèse a impliqué un grand nombre de personnes, entre de nombreuses équipes et en de nombreux lieux. Remercier tout le monde est difficile, car j'ai pu trouver de l'aide autant dans les personnes qui m'ont accompagné chaque jour, que dans celles que je n'ai eu le privilège de croiser qu'une fois ou deux, pour des travaux ou simplement un bonjour échangé dans les couloirs. J'essayerai ici d'en remercier le plus grand nombre, en gardant en tête que fatalement j'en oublierai certains, mais que ceux-ci gardent tout de même mon entière reconnaissance.

Cette thèse a été réalisée en partenariat entre le SPEC du CEA de Saclay, et le synchrotron SOLEIL, dans lequel j'ai eu la chance de visiter de nombreuses lignes. Merci à toutes les personnes du LNO, croisées les vendredi matins pour un croissant ou lors de manips, voire pour certains en école d'été dans les lointains territoires de Roumanie. Ces réunions étaient l'occasion de discuter entre nous, d'échanger, de poser des questions, de se rassurer, simplement d'échanger avec des gens passionnants sur des sujets variés allant des sciences aux courses de relais.

Merci aux personnes avec qui j'ai pu intéragir au CEA sur différents appareils, et qui ont su me former efficacement et avec patience et gentillesse. Mentions spéciales à Cindy sur le PFM, et à Dominique sur le LEEM.

Merci aux groupes de Jussieu, et particulièrement à toi Nathalie pour avoir co-encadré mon premier stage de master 2 qui a mené à cette thèse, et ton soutien depuis les premières expériences synchrotron, rédactions d'article, et jusqu'au jour de ma soutenance.

Au sein de SOLEIL, il sera plus simple de faire ligne de lumière par ligne de lumière. Merci aux scientifiques de SIXS et DiffAbs qui m'ont formé aux techniques de diffraction de surface, en particulier à Alina pour ta gentillesse, et à Cristian pour ta disponibilité, ta patience et tes leçons de Python. Merci au scientifiques de DEIMOS, pour tout leur apport sur le dichroïsme circulaire, en particulier à Philippe Ohresser pour avoir toujours répondu à mes (très) nombreuses questions avec patience et pédagogie. Enfin, merci à mes amis de la ligne HERMES, qui ont accepté de m'avoir dans leurs rangs pendant ces trois années de partenariat de thèse. Merci, Sufal, pour ton sourire et nos conversations culinaires sur les particularités de la cusine Indienne. Merci Adrien, pour ton aide précieuse pour monter les manips, et nos conversations sur les jeux vidéos. Merci Stefan, pour ton humour et ta pédagogie, ainsi que ta précieuse aide de relecture pour les articles, proposals et comptes rendus divers. Merci Maxime, tu as été un ami précieux pendant

cette thèse, et un mentor inspirant. Nombre de difficultés de cette thèse ont pu être surmontées aisément grâce au fait que tu as fait face aux mêmes à un an de décalage. Et que tu ais toujours pris le temps de m'aider en cas de besoin. Je regrette de n'avoir jamais joué au basket avec toi, mais j'ai pu apprécier tes talents de boucher au foot, ce qui est suffisant. Enfin, merci à Rachid, mon co-directeur de thèse avec Antoine, pour m'avoir accepté dans tes rangs sur HERMES, et m'avoir formé au PEEM. Je retiendrai ta grande gentillesse et tes conseils éclairés pour préparer la thèse ou les différentes conférences où j'ai pu aller. Ta grande générosité aussi, pour me permettre d'aller à des écoles d'été ou de voyager en conférence, comme en Turquie par exemple. Enfin, ta compagnie agréable pendant les nombreuses expériences synchrotron, notamment en hiver en Grande-Bretagne à 4h du matin, et ton goût sûr en littérature et en musique. Merci pour tout Rachid !

J'en viens à présent à ma 'team' de l'ex-groupe oxyde de l'ex-SPCSI (aujourd'hui fusionné au LNO), avec qui j'aurai passé l'essentiel de mon temps. Merci Fred, pour ton aide indispensable sur le réglage des appareils, ta bonne humeur, et le plaisir de me faire servir du 'salut jeune homme' de façon journalière. Merci Hélène, pour toute l'aide que tu auras su m'apporter au cours de ces années de thèse. Que ce soit soit une aide scientifique, avec tes connaissances variées et toujours pertinentes, une aide humaine avec ton écoute et tes conseils, jamais impersonnels, et également une aide logistique, depuis les déplacements en voiture aux réunions jusqu'aux courses à quelques jours du pot de thèse. Honnêtement, je ne pense pas que j'aurai pu préparer ma soutenance de façon sereine sans ton aide ! Merci J-B, pour ton aide précieuse dans l'apprentissage du dépôt de ferrites, l'utilisation des appareils de magnétisme, et toutes les relectures et conseils que tu as pu me donner. En plus de l'aspect scientifique, je retiendrai également l'aspect humain, où tu m'as souvent épaulé lors des périodes de stress de la thèse, avec efficacité et décontraction. Nos conversations sur le foot et sur le tennis, jusqu'à ta présence très appréciée dans mon jury de soutenance. Merci Dana, pour toute la formation et le soutien que tu m'auras apporté au cours de ces années. Ce fut un véritable plaisir de partager un bureau ensemble, et mon apprentissage des différentes techniques, notamment de la MBE, de l'XPS et du PFM, aurait été bien plus long sans ta patience et ton investissement permanent. Tu as enlevé beaucoup de la pression de cette thèse, car je savais pouvoir compter sur toi en cas de besoin, et tu as répondu présente à chaque fois. Enfin, un énorme merci à Antoine, mon directeur de thèse. Merci de m'avoir fait confiance avec un sujet aussi pointu et intéressant. Merci pour ton très, très grand investissement dans cette thèse. Tu ne t'es pas contenté de suivre l'avancement de loin, tu t'es impliqué de façon permanente, au quotidien, pour me former et me faire gagner en confiance et en autonomie. Tu m'as permis de me former aussi bien d'un point de vue scientifique qu'en tant que personne, et je t'en suis très reconnaissant. Je retiendrai aussi nos sujets de conversations variés, des sciences à l'économie en passant par Game of Thrones.

Un grand merci pour t'être autant engagé !

Enfin, un dernier mot pour mes amis et famille, qui m'ont encouragé de manière permanente pas seulement pendant ma thèse, mais tout au long des années qui ont précédé aussi. Merci à la Groloc, à la team Dota, aux amis d'école, à l'ancienne coloc de Vitry et affiliés, aux amis du Sud, à la famille Ambrienne (merci de m'avoir épaulé les jours autour de la soutenance Pierre et Nathou), et la famille de sang (grand merci à ma grand mère qui a tout suivi à distance, ainsi que le reste de la famille, et ma mère qui a su se libérer pour venir en personne).

Enfin, merci à toi, cher lecteur, si tu t'es égaré dans la partie remerciements avant de lire le contenu de ce manuscrit. Sache que l'esprit des personnes citées ci-dessus accompagnera de façon bienveillante ta lecture, car si j'ai tapé ces lignes, c'est leur âme à tous qui s'est mélangée à mes mots.

Contents

1 Introduction aux multiferroïques **5**

1.1 Définitions et historique . . . 5

1.1.1 Définitions . . . 6

1.1.2 Historique . . . 10

1.2 Etat de l'art sur les multiferroïques . . . 11

1.2.1 Types de multiferroïques et natures de couplages . . . 11

1.2.2 Applications actuelles . . . 14

1.3 Le système $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ . . . 17

1.3.1 La pérovskite ferroélectrique $BaTiO_3$ . . . 17

1.3.2 Le ferrite ferrimagnétique $CoFe_2O_4$ . . . 19

1.3.3 Motivation de l'association $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ en couches minces . . . 23

2 Techniques expérimentales **25**

2.1 Synthèse et caractérisation des échantillons . . . 25

2.1.1 Epitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'oxygène atomique (AO-MBE) . . . 25

2.1.2 RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) . . . 27

2.1.3 Spectroscopie Auger . . . 29

2.1.4 Spectroscopie de photoélectrons . . . 30

2.2 Techniques pour la détermination de la structure . . . 32

2.2.1 Techniques de diffraction . . . 32

2.2.2 Microscopie à Force Atomique (AFM) . . . 39

2.2.3 Microscopie d'électrons lents (Low Energy Electron Microscopy) . . . 40

2.3 Techniques pour la détermination du magnétisme . . . 42

2.3.1 Magnétométrie VSM (Vibrating Sample Magnetometer) . . . 42

2.3.2 Microscopie à Force Electrique / Magnétique (EFM/MFM) . . . 42

2.3.3 Dichroïsme magnétique des rayons X . . . 43

2.4 Techniques pour la détermination de la ferroélectricité . . . 47

2.4.1 Microscopie à Force Piézoélectrique : PFM . . . 47

2.4.2 Microscopie d'émission de photoélectrons X (X-PEEM) . . . 49

3 Propriétés individuelles des couches du système $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$ **53**

3.1 Chimie de l'échantillon . . . 54

3.1.1 Les conditions de réalisation de l'échantillon . . . 54

3.1.2 La répartition des cations au sein du ferrite $CoFe_2O_4$ . . . 57

3.1.3 Conclusion 64
3.2 Propriétés structurales 65
3.2.1 Evolution des contraintes avec l'épaisseur des films 65
3.2.2 Détermination de la mosaïcité et des tailles de domaines 72
3.2.3 Conclusion 75
3.3 Propriétés magnétiques 77
3.3.1 Approche macroscopique : hystérèse magnétique à température ambiante 77
3.3.2 Approche microscopique : mesures de dichroïsme magnétique 80
3.3.3 Effet des domaines magnétiques 84
3.3.4 Conclusions 85
3.4 Propriétés ferroélectriques 86
3.4.1 Polarisation intrinsèque 86
3.4.2 Tenue de la polarisation électrique en PFM 90
3.4.3 Suivi de la transition ferroélectrique en LEEM 96
3.4.4 Conclusions 101

4 Couplages **103**
4.1 Influence de l'épaisseur sur les autres propriétés 104
4.1.1 Interaction de structure entre les couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ 104
4.1.2 Influence de l'épaisseur sur les propriétés magnétiques 106
4.1.3 Influence de l'épaisseur sur la ferroélectricité des couches 108
4.2 Tentatives de mesures directes du couplage magnétoélectrique 113
4.2.1 Mesure des spectres d'absorption au seuil du Ti sous champ magnétique 113
4.2.2 Mesure de l'asymétrie magnétique de spin sous potentiel électrique 114
4.3 Influence d'un champ magnétique 118
4.3.1 Etude d'un matériau relaxé 118
4.3.2 Etude d'un matériau contraint 121
4.4 Influence d'une polarisation électrique locale 125
4.4.1 Stratégie : étude en PEEM de domaines ferroélectriques écrits en PFM . 125
4.4.2 Ecriture des domaines ferroélectriques en PFM 125
4.4.3 Conditions d'observations des domaines en X-PEEM. 126
4.4.4 Contrastes observés en X-PEEM 130
4.4.5 Mesures spectroscopiques 133
4.4.6 Mesures complémentaires 136
4.4.7 Conclusions 139
4.5 Influence d'une polarisation électrique globale 140

4.5.1 Montage expérimental 140
4.5.2 Résultats 142
4.5.3 Discussion 144
4.5.4 Résultats complémentaires en PF-TUNA 147
4.5.5 Conclusion 149

Introduction générale

L'électronique est omniprésente dans notre quotidien. Elle a trouvé une place incontournable dans les objets les plus courants (téléphones, ordinateurs, tablettes ...) jusque dans des applications à grande échelle (avions, voitures, data center, etc ...). De plus, en bonne adéquation avec la fameuse loi de Moore, la puissance des ordinateurs et la complexité du matériel informatique ne cesse d'augmenter d'année en année, et leur importance dans le monde moderne suit cette évolution. Ce phénomène a créé de nouveaux défis pour notre société, qui est devenue profondément dépendante de l'électronique. Parmi ces défis, la part de consommation énergétique de ces dispositifs représente un enjeu majeur en termes d'économie, d'écologie, et de manière plus générale en gestion des ressources. De plus, l'augmentation de la puissance des composants électroniques passe par une miniaturisation de plus en plus poussée, réduisant la surface utile pour le stockage et le traitement de l'information. A mesure que cette surface s'approche de la taille atomique, de nouveaux phénomènes, en particulier quantiques, apparaissent et deviennent des verrous importants. De nouvelles stratégies deviennent nécessaires pour dépasser ces limites physiques.

Dans ce contexte, un domaine en pleine expansion est celui de l'électronique de spin, ou spintronique. C'est une électronique basée sur le spin des électrons, elle permet d'ajouter une information magnétique à une information électrique. Une des découvertes les plus spectaculaires dans ce domaine a été la mise en évidence de la Magnéto-Résistance Géante (GMR) par Albert Fert et Peter Grünberg, qui est utilisée massivement aujourd'hui dans le stockage magnétique et pour laquelle le prix Nobel leur a été décerné en 2007. Outre la GMR, les applications potentielles en spintronique sont pléthores, et de nombreuses recherches ont lieu notamment dans l'intention de contrôler les propriétés magnétiques d'un matériau à partir d'un champ ou d'un courant électrique car ces derniers sont plus faciles et bien moins onéreux à mettre en oeuvre.

L'essor de la spintronique a renouvelé l'intérêt pour les matériaux dits multiferroïques, qui couplent simultanément deux ordres ferroïques, tels que la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferroélectricité ... L'idée de combiner plusieurs ordres ferroïques en un seul matériau est en effet séduisante. Il devient possible de stocker des informations liées à plusieurs ordres, magnétiques et électriques par exemple, en une même zone, ce qui permet d'augmenter la densité d'information en électronique de spin, et ainsi de limiter la quantité de matière utilisée et aussi les déchets en fin de vie des dispositifs. Grâce aux avancées récentes en élaboration de matériaux 'sur mesure', et une demande croissante pour des matériaux fonctionnels, le nombre d'études sur le sujet a considérablement augmenté ces dernières années. En particulier, les multiferroïques magnétoélectriques (dont les ordres magnétiques et électriques sont couplés)

sont particulièrement intéressants pour la perspective de contrôler l'aimantation d'un matériau à partir d'un champ électrique. Une telle application apporterait de grands gains en consommation d'énergie pour le stockage des disques durs ou les mémoires permanentes par exemple.

En l'état actuel, le nombre de multiferroïques dits intrinsèques (dont $BiFeO_3$ est le représentant le plus connu) est très faible, même en étendant la définition de matériaux magnétoélectriques à des composés antiferromagnétiques, et leurs valeurs de couplage magnétoélectrique sont peu élevées. Les multiferroïques dits artificiels, où les phases ferroélectriques et ferromagnétiques sont séparées au sein d'un même matériau, sont une alternative en plein essor. Cette approche permet davantage de latitude en termes du choix des matériaux et de leurs propriétés, et permet d'obtenir des valeurs de couplages éventuellement plus élevées. Les oxydes sont particulièrement intéressants pour ces applications pour les nombreux effets d'interfaces qu'ils présentent mais aussi pour leur stabilité en conditions atmosphériques normales.

Si l'on considère des composés en couches minces, un système particulièrement représentatif de cette thématique est $CoFe_2O_4$ sur $BaTiO_3$. $BaTiO_3$ est un des matériaux ferroélectriques les plus connus, il est bien référencé, ferroélectrique et piézoélectrique à température ambiante. Le ferrite $CoFe_2O_4$ est ferrimagnétique à température ambiante, et possède de forts coefficients de magnétostriction. Le choix d'utiliser des oxydes de cette nature est également économique et environnemental. Les matériaux utilisés dans le ferrite sont abondants et peu chers, contrairement à de nombreuses terres rares plus difficiles d'accès sur le marché. Le PZT $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ possède quant à lui de meilleurs propriétés ferroélectriques que $BaTiO_3$, mais comporte du plomb, matériau nocif que l'on cherche à limiter en Europe. L'inclusion de colonnes de $CoFe_2O_4$ au sein d'une matrice de $BaTiO_3$ a mis en évidence un possible couplage magnétoélectrique (H. Zheng et al, Science 2004). En revanche, les mécanismes en jeu dans le couplage ne sont à ce jour pas très bien compris.

Cette thèse a été réalisée en co-direction et collaboration entre le Service de Physique de l'Etat Condensé (CEA / SPEC) et la ligne Hermès (Synchrotron SOLEIL). La stratégie adoptée a été de partir d'un système modèle de couches minces (typiquement entre 3 et 20 nm) de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$, et d'étudier en détails leurs propriétés individuelles, et la manière dont les couches et leurs propriétés interagissent. L'objectif est donc de comprendre les mécanismes fondamentaux de couplage magnétoélectrique dans le système artificiel $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ pour des échantillons monocristallins parfaitement maîtrisés en exploitant en particulier les techniques de rayonnement synchrotron les plus avancées.

Ce manuscrit se décompose en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente les multiferroïques dans leur généralité et notre système en particulier. Dans une première partie sont définies l'ensemble des notions utiles à la définition d'un multiferroïque, notamment celles de ferromagnétisme et de ferroélectricité. La définition

des matériaux multiferroïques a évolué au cours du temps, ainsi un historique de leur étude est présenté, des débuts jusqu'à nos jours. Dans une seconde partie, un état de l'art des multiferroïques est présenté. Celui-ci comprend une présentation de différents types de multiferroïques (intrinsèques et artificiels), des différents types de couplages magnétoélectriques observés ou attendus, ainsi que la plupart des applications actuelles ou espérées de ces matériaux. Dans une troisième partie, le système associant les films minces du ferroélectrique $BaTiO_3$ et du ferrimagnétique $CoFe_2O_4$ est présenté. L'intérêt des couches individuelles est justifié, ainsi que celui de leur association en couches minces afin d'obtenir un système modèle dont l'étude s'ancre parfaitement dans les thématiques d'aujourd'hui.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques utilisées lors de cette thèse qui est à dominante expérimentale. Après avoir décrit la réalisation des échantillons par épitaxie par jets moléculaires assistée d'un plasma d'oxygène atomique, je décrirai un ensemble de techniques de laboratoires en portant l'accent sur les techniques les plus récentes et / ou les plus utilisées. Un second volet regroupe les techniques de synchrotron qui ont largement été utilisées dans ce travail de thèse. Le chapitre est découpé en quatre sous parties, présentant les techniques associées aux quatre propriétés individuelles qu'elles permettent d'élucider : chimie, structure, magnétisme et ferroélectricité.

Le troisième chapitre présente une étude des quatre propriétés individuelles des films minces de notre système. La particularité de ce chapitre est de présenter l'étude de ces propriétés indépendamment les unes des autres, et indépendamment pour les couches de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$, sans tenir compte des possibles interactions entre les films et entre les propriétés. On montrera en particulier dans une première partie les propriétés de chimie du système, avec la réalisation des films minces, et une étude détaillée de la répartition des cations dans le ferrite $CoFe_2O_4$ dont dépendent les propriétés magnétiques. Dans une seconde partie, une étude structurale est proposée. En particulier, des mesures de diffraction de surface permettent de remonter aux contraintes dans les différents films, et les tailles de domaines structuraux et la mosaïcité permettent de faire le lien avec la qualité cristalline et la possibilité d'observation de domaines électriques et magnétiques. Une troisième partie est consacrée aux propriétés magnétiques de l'échantillon, aussi bien à l'échelle macroscopique qu'atomique. Une attention particulière est portée à la distinction des différents comportements selon l'épaisseur de la couche du ferrite. Tous les cas étudiés permettent de conclure à l'aspect ferrimagnétique à température ambiante du système. Enfin, dans une quatrième et dernière partie, les propriétés électriques sont étudiées de manière à mettre en évidence la ferroélectricité à température ambiante du système. L'écriture et la lecture de domaines ferroélectriques est présentées, ainsi que la stabilité de cette écriture avec ou sans la surcouche du ferrite, ainsi qu'une étude de la transition ferroélectrique-paraélectrique avec la température.

Le quatrième et dernier chapitre, en cinq parties, présente les couplages entre les propriétés individuelles et entre les films de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$, avec pour objectif d'expliciter les mécanismes du couplage magnétoélectrique. Les interactions structurales entre les couches de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$ et leurs conséquences sur les autres propriétés individuelles sont présentées dans une première partie. Dans la deuxième partie, des tentatives de mesures directes de couplage magnétoélectrique sont montrées, par des techniques de spectroscopie d'absorption et par des mesures d'anisotropie magnétique de spin sous neutrons polarisés. La troisième partie s'attarde sur l'effet d'un champ magnétique sur la polarisation électrique et les modifications de structure de $BaTiO_3$. Les quatrièmes et cinquièmes parties montrent l'effet d'une polarisation électrique respectivement locale et globale sur le magnétisme de l'échantillon, en étudiant particulièrement les mécanismes de répartition de cations dans le ferrite en fonction de la polarisation appliquée. Outre les effets magnétoélectriques, ces mécanismes permettent également des montrer des propriétés résistives intéressantes.

Enfin, dans un dernier chapitre succinct, je détaillerai les conclusions que l'on peut établir à partir de ce travail ainsi que les perspectives à court et moyen terme pour compléter l'étude.

1 Introduction aux multiferroïques

L'électronique est omniprésente dans les sociétés modernes. Dans ce contexte, un domaine en pleine expansion est celui de la spintronique, une électronique basée sur le spin des électrons qui permet d'ajouter une information magnétique à une information électrique. Au-delà de la Magnéto-Résistance Géante (Albert Fert et Peter Grünberg, Prix Nobel 2007), les applications potentielles sont nombreuses. La possibilité de contrôler les propriétés magnétiques d'un matériau à partir d'un champ électrique permet d'étendre encore le champ d'application de la spintronique.

Les matériaux dits multiferroïques, qui possèdent au moins deux ordres ferroïques simultanément (par exemple ferroélectrique et ferromagnétique) peuvent permettre de relever ce défi. Si les propriétés magnétiques et électriques sont indépendantes, il est possible d'utiliser le matériau comme mémoire multiétats. En un même matériau, il serait possible de stocker une information magnétique selon l'orientation de l'aimantation, et une information électrique selon l'orientation de la polarisation électrique, en une même zone. Selon cette technique, il serait possible d'augmenter au carré la quantité d'information stockable sans avoir à réduire les surfaces de stockage. Si les propriétés magnétiques et électriques sont couplées, on parle alors de multiferroïque magnétoélectrique. Pour de tels matériaux, il est possible de modifier les propriétés magnétiques à partir d'un courant électrique et vice versa. Les perspectives sont très intéressantes d'un point de vue énergétique, en effet l'alimentation des aimants servant à l'écriture des domaines magnétiques est bien plus couteuse que l'utilisation d'un courant électrique qui retournerait l'aimantation par effet magnétoélectrique.

Les multiferroïques sont donc des matériaux qui permettent d'imaginer des applications très nombreuses. Ils permettraient d'augmenter les puissances de calculs des dispositifs électroniques, de réduire la consommation énergétique, et de limiter les déchets en combinant les propriétés électriques et magnétiques en un matériau unique. D'un point de vue purement scientifique, les multiferroïques sont également un sujet passionnant par le grand nombre de matériaux utilisables, et les tailles nanométriques de travail qui ouvrent les portes à des comportements physiques nouveaux et originaux.

L'objectif de ce chapitre est de définir ce que sont les matériaux multiferroïques, d'en faire un historique et un état de l'art, puis de présenter l'intérêt du système artificiel $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ dans ce cadre d'étude.

1.1 Définitions et historique

Cette section a pour but de donner quelques définitions clés pour la compréhension de ce qu'est un matériau multiferroïque, et de présenter un historique de leur développement.

1.1.1 Définitions

Un **ferroïque** est un matériau qui possède une orientation spontanée de son paramètre d'ordre, stable, et qui présente un cycle d'hysérèse de ce paramètre d'ordre lorsqu'il est soumis à une sollicitation cyclique du champ associé.

Parmi d'autres, les ordres ferroïques principaux sont la **ferroélasticité** (hystérèse de la déformation sous contrainte cyclique), le **ferromagnétisme** (hystérèse de l'aimantation sous un champ magnétique cyclique), et la **ferroélectricité** (hystérèse de la polarisation électrique sous un champ électrique cyclique).

Un matériau est dit **multiferroïque** s'il possède simultanément au moins deux ordres ferroïques. C'est la définition originale, mais qui a quelque peu évolué ces dernières années [1]. En effet, suite à la découverte de constantes de couplage élevées ferroélectrique-antiferromagnétique dans $BiFeO_3$ [2], la définition de multiferroïque englobe aujourd'hui les ordres antiferromagnétiques et antiferroélectriques. En toute rigueur, $BiFeO_3$ dispose d'un ordre antiferromagnétique non compensé laissant donc apparaitre une faible composante ferromagnétique non compensée. De plus, de par l'intérêt lié aux couplages magnétoélectriques en spintronique, aujourd'hui on sous-entend souvent pour un multiferroïque qu'il soit également magnétoélectrique, même si ce n'est pas un prérequis dans la définition première.

Les matériaux ferromagnétiques Un matériau ferromagnétique possède une aimantation spontanée et stable qui peut être retournée par l'application d'un champ magnétique.

Dans un matériau magnétique, chaque atome porte un moment magnétique $\overrightarrow{\mu}$. Les moments magnétiques peuvent être ordonnés (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme...) ou désordonnés (paramagnétisme et diamagnétisme). Un matériau magnétique est caractérisé par : - son aimantation $\overrightarrow{M} = \Sigma\overrightarrow{\mu}$, somme des moments magnétiques des atomes sur un volume unité - sa susceptibilité magnétique $\chi = \frac{M}{H}$, réponse du matériau au champ magnétique appliqué H.

Dans un matériau ferromagnétique, l'aimantation spontanée est non nulle, et les moments magnétiques s'alignent si un champ magnétique extérieur est appliqué. La courbe d'aimantation sous l'effet d'un champ magnétique extérieur forme une courbe d'hystérèse (figure 1). Cette courbe d'aimantation possède les paramètres suivants :

- Une aimantation à saturation M_S, soit la valeur d'aimantation maximale du matériau pour laquelle tous les moments magnétiques des atomes sont alignés.

- Une aimantation rémanente M_R, soit l'aimantation à champ nul après exposition à un champ extérieur saturant. Celle-ci peut être dirigée selon $+M_R$ ou $-M_R$ selon l'histoire magnétique du matériau.

- Un champ magnétique à saturation H_S, tous les moments sont alignés au champ magnétique

pour H>H_S.

- Un champ coercitif H_C, soit le champ pour lequel l'aimantation devient nulle au retour d'une situation totalement saturée.

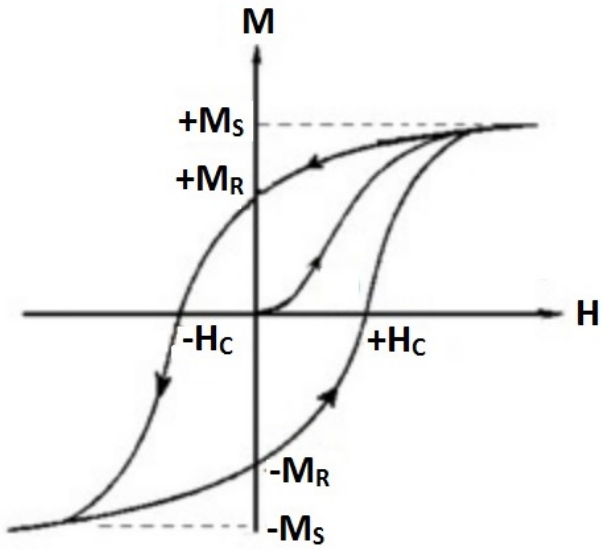

Figure 1: Cycle d'hystérèse magnétique d'un matériau ferromagnétique sous l'effet d'un champ manétique. M est l'aimantation, H le champ magnétique appliqué, M_S l'aimantation à saturation, M_R l'aimantation rémanente, H_C le champ coercitif.

Pour un aimant dit 'dur', on cherche un rapport $\frac{M_R}{M_S}$ proche de 1, et un champ coercitif H_C le plus grand possible, afin d'avoir une grande stabilité de l'aimant par rapport à un champ magnétique extérieur. Pour un aimant dit 'doux', on cherche un rapport $\frac{M_R}{M_S}$ proche de 1, et un champ coercitif H_C petit, afin que de petites variations de champ se traduisent par une grande variation d'aimantation.

La susceptibilité magnétique d'un matériau magnétique suit la loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T-T_C}$ avec T_C la température de Curie. Au-delà de cette température, le matériau devient paramagnétique. La susceptibilité devient alors inversement proportionnelle à la température.

Un matériau antiferromagnétique possède deux sous réseaux, et les moments sont parallèles au sein de chaque sous-réseau. Une interaction antiferromagnétique négative entre les deux sous réseaux tend à les orienter de manière antiparallèle, et l'aimantation se compense entre les deux sous-réseaux. Selon la répartition des sous-réseaux, on parle d'antiferromagnétique de type G, A ou C (figure 2).

Un matériau ferrimagnétique possède également deux sous réseaux d'orientation antiparallèles, mais qui ne se compensent pas totalement (de ce point de vue, l'antiferromagnétisme est un cas particulier du ferrimagnétisme). Sous la température de Curie, l'aimantation d'un ferrimagnétique se comporte de la même manière que l'aimantation d'un ferromagnétique. Au-dessus

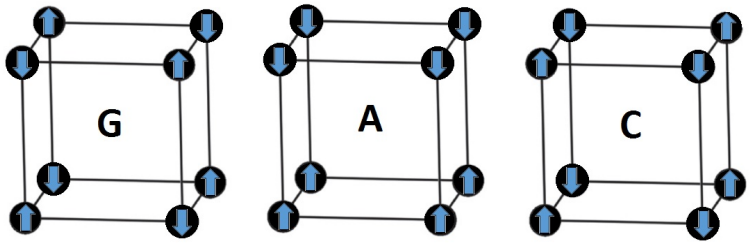

Figure 2: Types d'antiferromagnétiques (type G, type A, type C) selon la nature des sous-réseaux.

de la température de Curie en revanche, l'aimantation du ferrimagnétique n'est pas inversement proportionnelle à la température.

Au sein d'un matériau ferromagnétique, les aimantations peuvent avoir différentes orientations. Des zones de même aimantation sont appelées domaines magnétiques, et la zone de transition entre deux domaines différents est appelée paroi de domaines magnétiques. L'énergie d'échange entre deux spins voisins étant $E_{échange} = -2J\overrightarrow{S_1}\overrightarrow{S_2}$, il est énergétiquement favorable pour deux spins voisins d'avoir la même orientation. Ceci implique que les parois de domaine ne se font pas sur une unité atomique, mais en général sur une centaine avec rotation graduelle de l'orientation des spins. Selon la manière dont les spins tournent dans les parois de domaines, on parle de parois de domaines de type Ising, Bloch, ou Néel (figure 3).

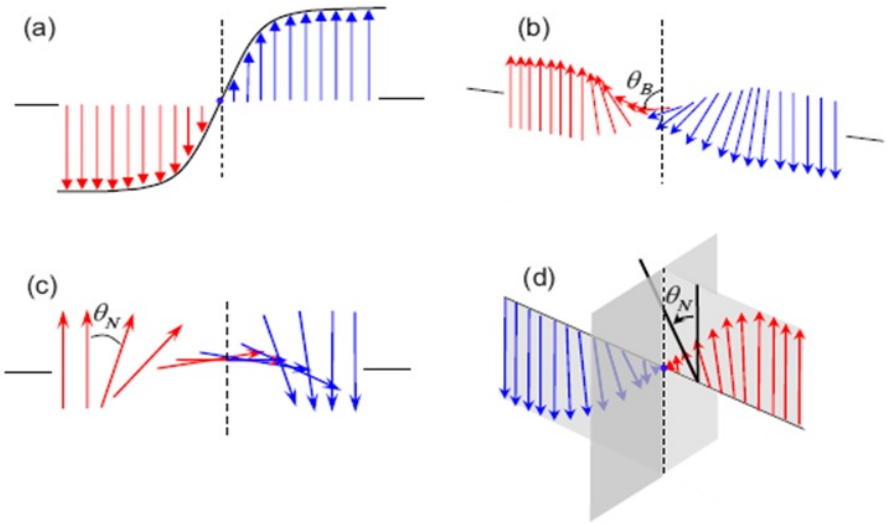

Figure 3: Différents types de parois de domaines. (a) Ising (b) Bloch (c) Néel (d) Mélange Ising-Néel. D'après [3].

Les matériaux magnétiques trouvent des applications variées, comme des capteurs (pour l'industrie automobile par exemple), comme source de champ magnétique (dans les moteurs), ou encore pour le stockage de données (bandes magnétiques, disques durs ...). L'interconnexion

entre transport et magnétisme dans des hétérostructures nanométriques est la base des applications en électronique de spin. Ainsi, la magnéto-résistance géante utilisée pour l'enregistrement magnétique utilise deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non-magnétique. Les magnétorésistances à effet tunnel, à la base des mémoires magnétiques de type MRAM (Magnetic Random Access Memory) utilisent deux couches ferromagnétiques séparées par un matériau isolant.

Les matériaux ferroélectriques Un matériau ferroélectrique possède une polarisation électrique spontanée et stable qui peut être retournée par l'application d'un champ électrique. La première mise en évidence de ce phénomène remonte aux années 1920 et a été réalisée dans le sel de Rochelle. Depuis, de nombreux matériau ferroélectriques ont été découverts, parmi lesquels les plus étudiés sont le titanate de baryum $BaTiO_3$, et le titano-zirconate de plomb PZT de formule $PbZr_xTi_{1-x}O_3$.

La ferroélectricité ne peut exister que dans certains types de structures de cristaux.

En effet, les cristaux sont classés selon leur symétrie en 230 groupes d'espaces répartis entre 32 classes cristallines (table 1). Parmi ces 32 classes, 21 sont non centrosymétriques. Parmi ces 21, 20 sont piézoélectriques, ce qui signifie qu'une contrainte mécanique y induit une tension électrique. Au sein des classes cristallines piézoélectriques, seules 10 possèdent une polarisation électrique spontanée (polaires), qui est dépendante de la température, on les qualifie de pyroélectriques. Enfin, seuls certains des cristaux pyroélectriques sont ferroélectriques.

<table>
<tr><td colspan="4">32 classes cristallines</td></tr>
<tr><td colspan="3">20 classes piézoélectriques (non-centrosymétriques)</td><td rowspan="3">non piézoélectriques</td></tr>
<tr><td colspan="2">10 classes pyroélectriques (polaires)</td><td rowspan="2">non pyroélectriques</td></tr>
<tr><td>ferroélectriques</td><td>non ferroélectriques</td></tr>
</table>

Table 1: Les 32 différentes classes cristallines, classées selon leurs propriétés électriques.

Un des prérequis pour la ferroélectricité est que la classe cristalline soit non centrosymétrique. Par exemple dans $BaTiO_3$, la ferroélectricité provient d'un décalage des barycentres des charges positives et négatives au sein du cristal. Une des conséquences est que la ferroélectricité dépend de la température. En effet, de nombreux systèmes, tels que plusieurs pérovskites, sont tétragonaux à température ambiante, et cubiques à haute température, donc centrosymétriques. On passe alors d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique. La température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, par analogie avec le ferromagnétisme, est appelée température de Curie.

Aujourd'hui, les ferroélectriques sont utilisés en microélectronique pour leurs propriétés diélectriques. Plusieurs propriétés des ferroélectriques sont pourtant aussi intéressantes dans

l'optique d'une application en électronique de spin, notamment en raison de leurs parois de domaines ferroélectriques.

Les domaines ferroélectriques sont des zones où tous les moments dipolaires possèdent la même orientation. Deux domaines voisins dont la polarisation électrique est inversée sont séparés par ce que l'on appelle une paroi de domaines ferroélectriques. Contrairement aux parois de domaines magnétiques qui peuvent s'étendre sur plusieurs centaines d'unités atomiques (quelques centaines de nanomètres à quelques microns), les parois de domaines ferroélectrique sont petites, typiquement une unité atomique (quelques nanomètres) [4]. Cette dernière propriété rend les ferroélectriques très intéressants pour le stockage de données, avec une haute densité d'information possible. De plus, ces parois sont contrôlables, déplaçables, et possèdent des propriétés de conduction électrique particulières, les rendant intéressantes pour des mesures de transport [5].

Que ce soit pour leurs propriétés individuelles, ou en combinaison de matériaux magnétiques et/ou multiferroïques, les ferroélectriques sont de plus en plus étudiés, et avec succès, dans le domaine de l'électronique de spin.

1.1.2 Historique

Les matériaux multiferroïques, et particulièrement les magnétoélectriques, ont été d'abord étudiés dans les années 1960 suite à la prédiction [6] et aux premières mesures expérimentales [7] de couplage magnétoélectrique dans Cr_2O_3.

De nombreux systèmes possédant plusieurs ordres ferroïques simultanés (multiferroïques) ont ensuite été découverts et étudiés (dont $BiFeO_3$). Mais, malheureusement, les valeurs de couplage magnétoélectrique des multiferroïques monophasés sont restés très faibles [8, 9], et la thématique est tombée en désuétude.

Entretemps, de grands progrès ont été réalisés dans l'élaboration de matériaux multifonctionnels, avec une grande précision. Notamment, des techniques telles que l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou la PLD (Pulsed Laser Deposition) permettent d'obtenir des hétérostructures de grande qualité cristalline avec une précision à la couche atomique près. La physique des oxydes s'est considérablement développée, avec l'étude de comportements nouveaux aux interfaces. De plus, de grands progrès en puissance de calcul permettent une étude facilitée des structures électroniques, comme en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ainsi, le sujet connait un renouveau depuis une dizaine d'années [10], avec la découverte de valeurs de couplage magnétoélectrique bien plus importantes. C'est le cas notamment dans des matériaux de grande qualité cristalline en films minces [2], ou dans des associations de matériaux pour former des multiferroïques artificiels [11].

Ce renouveau prend davantage d'importance d'année en année, avec le développement

d'applications potentielles en spintronique. Si beaucoup de l'intérêt initial se portait sur les mémoires à plusieurs états [12], la plupart des études se portent aujourd'hui sur la quête de matériaux multiferroïques à forts couplages magnétoélectriques. Les objectifs étant par exemple de contrôler l'aimantation des matériaux à l'aide d'un courant électrique, ou en général de trouver une panoplie de nouvelles applications dans le domaine de l'électronique de spin.

C'est l'objet de la partie suivante de faire un état de l'art des matériaux multiferroïques et de leurs applications.

1.2 Etat de l'art sur les multiferroïques

De nombreux articles de revue existent sur le sujet des multiferroïques [13, 9, 1]. L'objectif de cette partie n'est pas d'établir un inventaire des systèmes existants, mais des présenter plusieurs catégories de multiferroïques, avec quelques exemples significatifs de systèmes et de natures de couplages. Plusieurs domaines d'application des multiferroïques et thématiques de recherches sont également présentés.

1.2.1 Types de multiferroïques et natures de couplages

Multiferroïques intrinsèques Les premiers exemples recensés de multiferroïques magnétoélectriques, et les premiers à être étudiés de manière intensive, sont les multiferroïques magnétoélectriques dits **intrinsèques**. Ils sont constitués d'une phase unique dans laquelle coexistent un ordre électrique et un ordre magnétique.

Il en existe de plusieurs classes.

Une des classes les plus étudiées est celle des pérovskites, surtout par le biais de son représentant phare $BiFeO_3$ [2]. $BiFeO_3$ possède une structure pérovskite déformée, et est rhomboédrique. Il est ferroélectrique à température ambiante, et possède également un ordre antiferromagnétique. Les liaisons pendantes des ions Bi^{3+} s'alignent et sont à l'origine de la ferroélectricité. L'ordre magnétique est antiferromagnétique de type G, et chaque cation Fe^{3+} est entouré de 6 spins antiparallèles. C'est le couplage entre ces ordres ferroélectriques et magnétiques qui est à l'origine du caractère magnétoélectrique du cristal. Outre ces propriétés, $BiFeO_3$ aussi étudié pour ses propriétés photovoltaïques.

Une autre classe particulièrement étudiée est celle des manganites, soit les composés de la forme $RMnO_3$ où R est une terre rare. Un exemple représentatif de manganite est $YMnO_3$. La ferroélectricité provient du déplacement des ions Y^{3+} alors que les ions de Mn restent fixes, ce qui créé un dipole au niveau des liaisons Y-Mn. Ce matériau est également un antiferromagnétique de type A. L'interaction entre ces ordres ferroélectriques et magnétiques est à l'origine du couplage magnétoélectrique.

Nous pouvons aussi citer la magnétite Fe_3O_4 en phase orthorhombique comme exemple de multiferroïque intrinsèque.

Il existe plusieurs autres exemples de multiferroïques magnétoélectriques, et les origines du couplage sont variées. En effet, elles proviennent du couplage d'un ordre magnétique (en général des interactions d'échange entre spins célibataires) et d'un ordre ferroélectrique, les origines de ce dernier pouvant beaucoup varier. Nous avons cité l'existence de liaisons pendantes ordonnées dans $BiFeO_3$, le déplacement d'un cation vis à vis de son entourage chimique dans $YMnO_3$, l'organisation des charges (*charge ordering*) sous la température de transition de Verwey dans Fe_3O_4, ou encore des origines géométriques [1].

Le grand inconvénient des multiferroïques intrinsèques, est l'opposition naturelle, dans une même phase, entre l'existence du magnétisme et de la ferroélectricité. En effet, les ferroélectriques nécessitent une phase diélectrique isolante, ce qui est en opposition à la nécessité d'électrons célibataires pour le magnétisme. L'origine de la ferroélectricité est en général décorrélée de l'ordre magnétique dans le multiferroïque, ce qui mène à des valeurs de couplage magnétoélectrique faibles. La plupart des couplages d'interactions sont dus à des interactions électrostrictives ou magnétostrictives, un changement des énergies d'échange suite à des changements de densité de charge, ou d'interactions spin-orbites.

Multiferroïques artificiels La solution pour obtenir des valeurs de couplage plus élevées est de séparer les phases magnétiques et électriques, dans des matériaux multiferroïques magnétoélectriques dits **artificiels** ou **composites**. Ces matériaux ont de nombreux avantages vis à vis des intrinsèques. D'une part, en séparant les phases, il est possible d'atteindre des valeurs de couplage bien plus élevées. De plus, le nombre d'intrinsèques est limité, mais le choix de matériaux ferroélectriques et magnétiques disponibles est très important. Ainsi, il est possible de choisir les phases de manière à optimiser leurs propriétés individuelles, puis de chercher à les associer pour former le multiferroïque artificiel.

L'origine du couplage a lieu à l'interface entre les phases électriques et magnétiques. La plupart des mécanismes de couplages mise à jours sont - des couplages élastiques aux interfaces, via des effets piézoélectriques et magnétostrictifs - un couplage d'échange entre un ferroélectrique antiferromagnétique (comme $BiFeO_3$) et un ferromagnétique - la modification de la densité des porteurs de charge dans un ferromagnétique en utilisant des champs électriques [14].

Mais les mécanismes exacts sont parfois difficiles à mettre en évidence, du fait du nombre de paramètres indépendants pouvant être modifié par un champ électrique ou magnétique, à cause du couplage entre les phases.

De plus, il existe plusieurs manières de mettre en contact une phase ferroélectrique et ferromagnétique. Il est possible de superposer des couches minces (par épitaxie par jets moléculaires,

par PLD), de réaliser des inclusions d'une phase dans l'autre (en général du matériau magnétique dans une phase ferroélectrique), que ce soit sous forme de colonnes [11], de nanoparticules [15] ... (figure 4).

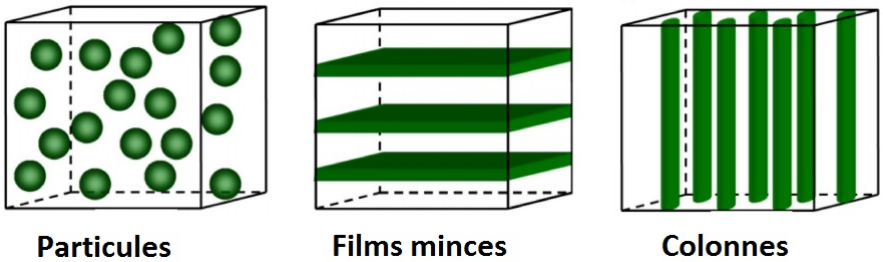

Figure 4: Exemples d'inclusions d'une phase ferromagnétique au sein d'une matrice ferroélectrique (d'après [16]).

Chaque façon de faire a ses avantages et ses inconvénients. L'inclusion de nanoparticules ou de colonnes magnétiques dans une matrice ferroélectrique permet d'obtenir des valeurs de couplage élevées en maximisant la surface utile. En revanche il est difficile d'obtenir des matériaux de manière reproductible de cette manière. Les valeurs de couplages pour des dépôts de films minces limitent la surface utile et annoncent des valeurs de couplage en principe plus faibles. Mais comme les films peuvent aujourd'hui être contrôlés à la couche atomique près, c'est une méthode de choix pour la réalisation de matériaux modèles pour une étude physique poussée. Il est aujourd'hui également facile d'utiliser des techniques de lithographie pour nanostructurer des couches minces, ou d'incorporer un dopage d'un autre élément chimique [17] lors d'un dépôt, ce qui renforce l'intérêt des multiferroïques artificiels intrinsèques déposés en films minces les uns sur les autres.

Approche thermodynamique du couplage magnétoélectrique Le couplage magnétoélectrique peut être modélisé par une approche thermodynamique [9] en exprimant l'énergie libre F en fonction des principaux paramètres d'ordre.

En unités du système international, l'énergie libre peut s'exprimer

$dF = -SdT - \overrightarrow{P}.d\overrightarrow{E_0} - \overrightarrow{M}.d\overrightarrow{B_0}$

où S est l'entropie, T la température, $\overrightarrow{P}$ le moment électrique, $\overrightarrow{M}$ le moment magnétique, $\overrightarrow{E_0}$ un champ électrique externe, $\overrightarrow{B_0} = \mu_0\overrightarrow{H_0}$ un champ magnétique externe, et $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} VsA^{-1}m^{-1}$ la perméabilité du vide.

Pour un multiferroïque monophasé, à température constante, l'énergie libre s'exprime de la manière suivante jusqu'au second ordre :

$-F(\overrightarrow{E_0}, \overrightarrow{B_0}) = \overrightarrow{P_S}.\overrightarrow{E_0} + \overrightarrow{M_S}\overrightarrow{B_0} + \frac{\varepsilon_0}{2}\sum_{ij}\chi^e_{ij}E_{0i}E_{0j} + \frac{1}{2\mu_0}\sum_{ij}\chi^m_{ij}B_{0i}B_{0j} + \frac{1}{\mu_0}\sum_{ij}\alpha_{ij}E_{0i}B_{0j} + ...$

avec $\overrightarrow{P_S}$ la polarisation électrique spontanée, $\overrightarrow{M_S}$ aimantation spontanée, χ^e et χ^m les tenseurs des susceptibilités électriques et magnétiques, ε_0 la permittivité du vide, et α le tenseur de couplage magnétoélectrique linéaire.

Ces équations sont basées sur des réponses linéaires du système aux effets électriques et magnétiques, et ne tiennent pas en compte de possibles effets de contraintes, tels que la piézoélectricité ou la magnétostriction.

α est un marqueur du couplage magnétoélectrique qui peut être interprété en analogie avec la permittivité électrique d'un matériau polarisé électriquement ou la perméabilité magnétique d'un matériau aimanté.

A partir des deux équations précédentes, il est possible d'exprimer les polarisations électriques et aimantations :

$P_i = -(\frac{\delta F}{\delta E_{0i}})_{\overrightarrow{B_0}} = P_{Si} + \varepsilon_0 \sum_j \chi^e_{ij} E_{0j} + \frac{1}{\mu_0} \sum_j \alpha_{ij} B_{0j} + ...$

et

$M_i = -(\frac{\delta F}{\delta B_{0i}})_{\overrightarrow{E_0}} = M_{Si} + \frac{1}{\mu_0} \sum_j \chi^m_{ij} B_{0j} + \frac{1}{\mu_0} \sum_j \alpha_{ij} E_{0j} + ...$

On en déduit une expression des composantes du tenseur de couplage magnétoélectrique :

$\alpha_{ij} = (\frac{\delta P_i}{\delta B_{0j}})_{\overrightarrow{E_0}=\overrightarrow{B_0}=\overrightarrow{0}} = \mu_0 (\frac{\delta M_i}{\delta E_{0j}})_{\overrightarrow{E_0}=\overrightarrow{B_0}=\overrightarrow{0}}$ soit pour un matériau isotrope $\alpha^2 = \varepsilon_0 \mu_0 \chi^e \chi^m$.

Ce résultat montre que les plus grandes valeurs de couplage magnétoélectriques seront observées pour des matériaux comportant de fortes valeurs de permittivité électrique et de perméabilité magnétique simultanément, donc les multiferroïques sont des candidats tout trouvés.

La valeur du coefficient α peut être estimée théoriquement à partir des formules précédentes, ou calculée par des méthodes expérimentales. La méthode la plus courante consiste à mesurer la réponse en charge ou en tension induite du matériau dans un montage capacitif en fonction d'un champ magnétique extérieur appliqué.

Les valeurs de α des premiers multiferroïques intrinsèques étudiés étaient très faibles. Par exemple, pour Cr_2O_3, $\alpha = 28\ mV.cm^{-1}.Oe^{-1}$ [9]. En revanche, pour $BiFeO_3$ en films minces épitaxiés, grâce aux effets de contrainte, Wang et *al.* trouvent un coefficient magnétoélectrique de 3 $V.cm^{-1}.Oe^{-1}$ à champ extérieur nul [2]. Ces valeurs illustrent l'importance des contraintes pour l'obtention de fortes valeurs de couplage magnétoélectrique.

1.2.2 Applications actuelles

Le grand essor des études sur les matériaux multiferroïques magnétoélectriques n'est pas seulement une conséquence des progrès en élaboration de nanostructures; il répond également à un besoin croissant de matériaux multifonctionnels en électronique, et notamment en électronique de spin. Les oxydes sont des matériaux de choix pour ces études, vu le grand nombre de propriétés particulières aux interfaces qu'ils présentent (jonctions tunnel, gaz d'électrons bi-dimensionnels, supraconductivité, etc ...) [18].

Un des intérêts d'avoir simultanément un ordre électrique et magnétique est de superposer une information de chaque ordre sur une même zone d'un échantillon, ce qui ouvre la porte aux mémoires multi-états [12]. En théorie, l'utilisation de telles mémoires permettrait de multiplier la quantité d'informations stockables sur une surface donnée. De telles fonctionnalités sont réalisables même avec une complète indépendance des ordres électriques et magnétiques. On peut aller plus loin et c'est pourquoi la plupart des recherches actuelles s'intéressent aussi à leur couplage.

De nombreux travaux en spintronique visent actuellement à contrôler le magnétisme via un courant électrique [19, 20], comme par exemple sur le schéma de principe en figure 5. Des études réalisées dans le laboratoire CNRS/Thalès mettent en évidence des cycles magnétiques et électriques à température ambiante à l'interface entre $BaTiO_3$ et des films minces de Fe ou Co [21]. Enfin, des efforts sont également faits afin de déplacer les parois de domaines magnétiques à partir d'un courant électrique [22].

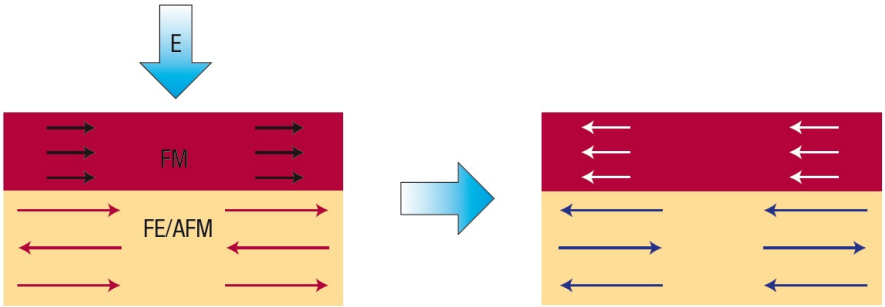

Figure 5: Exemple de concept d'un dispositif magnétique contrôlable par un champ électrique, avec l'association d'un ferroélectrique antiferromagnétique (FE/AFM) et d'un ferromagnétique (FM). L'application d'un champ électrique **E** retourne la polarisation du ferroélectrique, qui par couplage entre la ferroélectricité et l'antiferromagnétisme change l'ordre antiferromagnétique. Par couplage d'échange, ce changement de l'ordre antiferromagnétique retourne l'aimantation du ferromagnétique. D'après [23].

Les études récentes montrent aussi un intérêt croissant pour les parois de domaines ferroélectriques. En effet, celles-ci possèdent des propriétés de conduction particulières qui les rendent très intéressantes pour des mesures de transport. Il a été montré que les parois de domaines dans des oxydes multiferroïques possèdent une conductivité électrique accrue [5]. Ces propriétés de contrôle de parois de domaines permettent d'envisager la création de portes logiques magnétiques dans des hétérostructures ferromagnétiques-ferroélectriques [24], ou pour le stockage de données [25].

Les multiferroïques, comme on l'a vu, sont particulièrement intéressants dans ce contexte. En effet, le contrôle des propriétés magnétiques à partir d'un champ électriques est censé apporter

un grand gain en énergie et une simplification des dispositifs. Cela est particulièrement vrai dans le domaine des mémoires magnétiques, avec le développement de MERAM (*Magneto-Electric Random Access Memories*) [26].

Les matériaux multiferroïques sont donc intéressants s'ils sont non magnétoélectriques pour les mémoires multi-états, ou s'ils sont magnétoélectriques pour le contrôle des propriétés magnétiques via un champ électrique. Ces matériaux permettent d'obtenir de nouvelles fonctionnalités, notamment grâce aux propriétés de conduction aux parois de domaines ferroélectriques, ou par la formation de portes logiques et de nouveaux types de mémoires magnétoélectriques. De plus, réunir les propriétés de magnétisme et d'électricité en un matériau unique permet de réduire les déchets, et le contrôle de l'aimantation par un courant permet de réduire la consommation énergétique. Outre l'aspect scientifique et fonctionnel, les multiferroïques sont donc également utiles d'un point de vue énergétique et écologique.

1.3 Le système $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$

Dans le contexte d'étude présenté, les systèmes multiferroïques magnétoélectriques artificiels possèdent les plus grandes valeurs de couplages magnétoélectriques, et offrent un plus grand choix de matériaux utilisables que les multiferroïques intrinsèques. Le choix des matériaux $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ est détaillé dans cette partie. Puis est expliqué l'intérêt de leur association en couches minces pour former un système modèle multiferroïque, ainsi que la raison de cette étude dans le contexte actuel de la spintronique.

1.3.1 La pérovskite ferroélectrique $BaTiO_3$

Alors que la ferroélectricité fut découverte en 1921, $BaTiO_3$ est le premier oxyde ferroélectrique simple découvert (dans les années 1940), et est un des matériaux modèles les plus étudiés pour la ferroélectricité. De par sa haute permittivité diélectrique, il est particulièrement utilisé dans des composant électroniques tels que des condensateurs. Avec ses propriétés piézoélectriques il est aussi utilisé pour des composant électromécaniques tels que des des actionneurs ou encore des capteurs. Il peut également servir comme ferroélectrique dans les FeRAM (*ferroelectric random access memories*), ou par analogie avec $LiTaO_3$ [25] être utilisé pour le stockage de données à haute densité.

Structure, phases et ferroélectricité Le titanate de baryum est un cristal iono-covalent de structure pérovskite (figure 6).

Il présente une succession de transitions de phase avec l'évolution de la température. Sa structure est rhomboédrique en dessous de 183K, orthorhombique de 183K à 278K, tétragonale de 278K à 393K et cubique au-delà de 393K [27]. $BaTiO_3$ est paraélectrique en structure cubique, et ferroélectrique dans toutes les autres structures. L'origine de la ferroélectricité dans $BaTiO_3$ provient d'un décalage par rapport au centre de la maille du cation de Ti^{4+} dans la maille (figure 7) ce qui créé un décalage entre le barycentre des charges positives et négatives dans la maille, donc une polarisation électrique. Comme pour tous les ferroélectriques, cette polarisation est réversiblement retournable à l'aide d'un champ électrique externe. A température ambiante, un cristal de $BaTiO_3$ est donc en structure tétragonale, et est ferroélectrique avec une polarisation électrique dans la direction 001. Ses paramètres de maille sont alors 3.992 Å dans le plan et 4.036 Å hors plan.

Propriétés mécaniques et électriques On peut définir des coefficients piézoélectriques comme $d_{ij} = (\frac{\delta S_j}{\delta E_i})_T = (\frac{\delta D_i}{\delta T_j})_E$ et $e_{ij} = (\frac{\delta D_i}{\delta S_j})_E = -(\frac{\delta T_j}{\delta E_i})_S$, où S est l'élongation, E est le champ électrique, D est déplacement électrique et T est la contrainte.

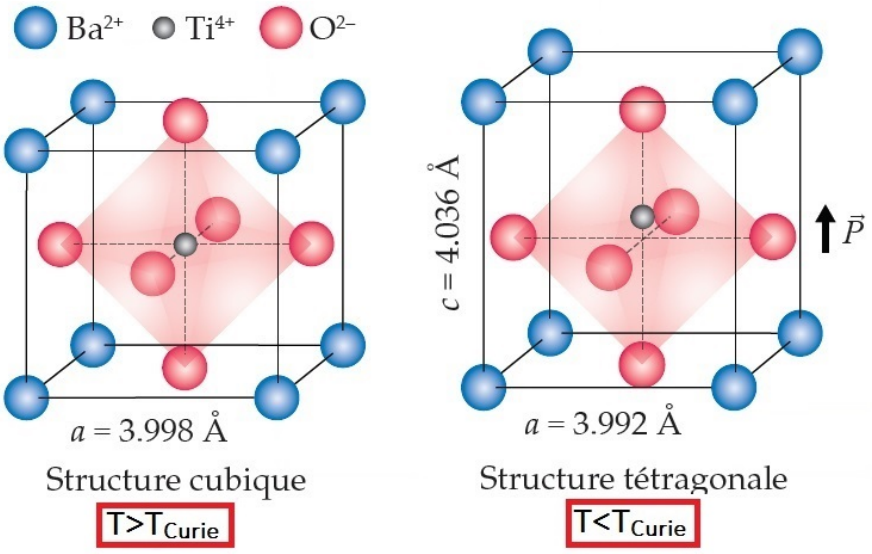

Figure 6: Maille de $BaTiO_3$ de type pérovskite. Réseau cubique à face centrées avec les ions Ba^{2+} aux sommets, les ions O^{2-} aux centres des faces, et un ion Ti^{4+} au centre du cube. D'après [27].

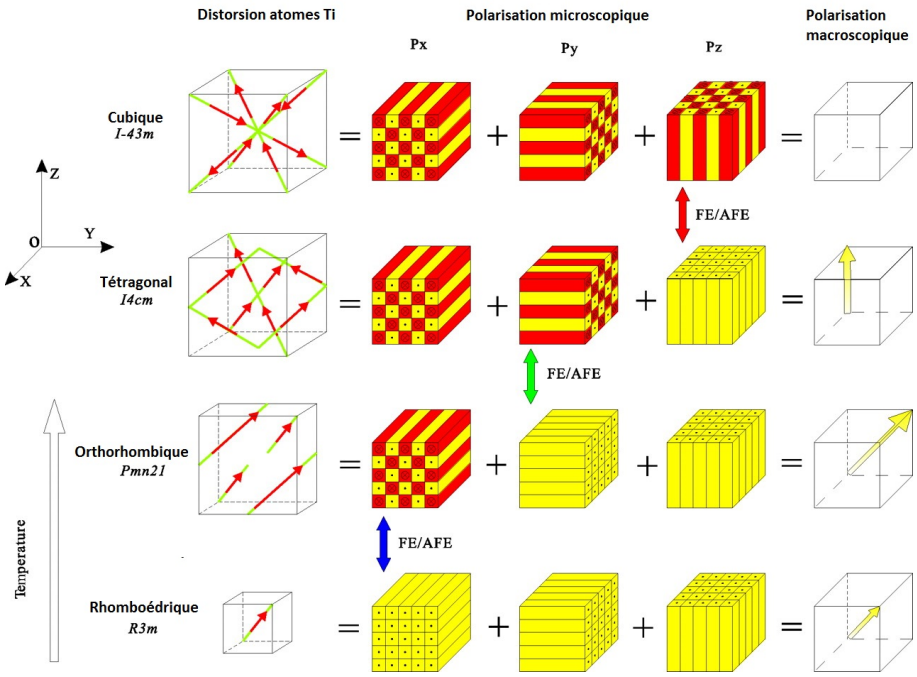

Figure 7: Distorsion des atomes de Ti et polarisations déterminées par des calculs de mécanique quantique, en fonction de la phase adoptée. D'après [28].

Pour $BaTiO_3$, on trouve des valeurs de coefficients e_{33} entre 1.94 C/m^2 et 5.48 C/m^2, et d_{33} entre 68.6 pC/N et 106 pC/N [29].

Ces valeurs, relativement importantes, expliquent l'intérêt porté à $BaTiO_3$ dans des applications électromécaniques. Cela le rend intéressant également pour des propriétés de couplages magnétoélectrique transitant par la contrainte, en association avec un ferroélectrique magnétostrictif.

Association à un substrat $SrTiO_3$ et couches minces $SrTiO_3$ est un bon substrat pour $BaTiO_3$, car ils partagent la même structure pérovskite et leurs paramètres de maille sont proches (3.905 Å dans le plan à température ambiante pour $SrTiO_3$ contre 3.992 Å pour $BaTiO_3$). Ceci permet d'obtenir une bonne épitaxie de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$ en épitaxie par jets moléculaires pour obtenir des films minces de bonne qualité [30]. Le désaccord de paramètre de maille entraîne cependant une compression dans le plan de $BaTiO_3$, ce qui aura pour effet de le rendre davantage tétragonal avec pour conséquence une amélioration de ses propriétés ferroélectriques. En particulier, sa température de Curie s'en trouvera augmentée [31].

Les dépôts en films minces de $BaTiO_3$ doivent avoir une épaisseur minimum de 3 - 5 nm afin de conserver des propriétés ferroélectriques [27]. Ainsi le choix du substrat, et de l'épaisseur déposée, influe grandement sur les propriétés des films de $BaTiO_3$, et sont des paramètres à considérer avec précaution.

$BaTiO_3$ est donc ferroélectrique à température ambiante et il possède de bonnes propriétés piézoélectriques, ce qui le rend intéressant en association avec un matériau magnétostrictif pour obtenir un couplage magnétoélectrique. Un substrat de $SrTiO_3$ est favorable à la croissance de films minces avec des propriétés ferroélectriques améliorées. Enfin, il est probablement possible de moduler ses propriétés ferroélectriques à partir de ses états de contraintes.

1.3.2 Le ferrite ferrimagnétique $CoFe_2O_4$

Le fer ou le cobalt possèdent de bonnes propriétés magnétiques en tant que métaux individuels, mais ont l'inconvénient de s'oxyder à l'air. Malgré des aimantations plus modestes, ce problème n'existe pas avec $CoFe_2O_4$ qui a en plus pour lui quelques propriétés non négligeables, que je présente ici.

Structure cristallographique Le ferrite $CoFe_2O_4$ adopte une structure spinelle de la forme AB_2O_4, dans une structure cubique à faces centrées des anions d'oxygène O^{2-}, avec occupation par Fe^{3+} et Co^{2+} d'un certain nombre de sites tétraèdriques A et octaèdriques B.

$CoFe_2O_4$ (comme un de ses cousins le ferrite de nickel $NiFe_2O_4$) adopte une structure spinelle inverse, au contraire d'un autre ferrite $MnFe_2O_4$ qui adopte une structure spinelle normale.

La différence tient dans la répartition des cations au sein des différents sites (figure 8). On peut caractériser la répartition des cations dans les sites tétraédriques A et octaédriques B par le paramètres d'inversion de la structure spinelle XFe_2O_4 (X atome métallique), noté y et compris entre 0 et 1, dans la formule $[Fe_yX_{1-y}]_A[Fe_{2-y}X_y]_BO_4$. Le cas du spinelle direct s'obtient par y=0 et celui du spinelle inverse par y=1.

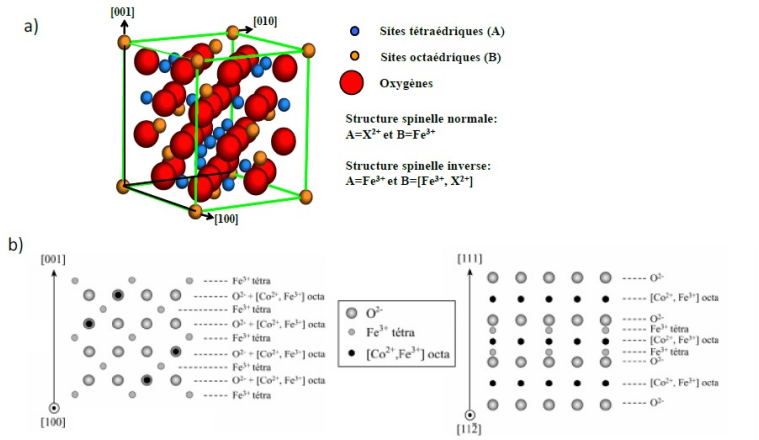

Figure 8: (a) Cellule unité pour le ferrite $CoFe_2O_4$. (b) Schémas des empilements pour les deux directions cristallographiques [001] et [111], dans le cas de la structure spinelle inverse de $CoFe_2O_4$. D'après [32].

Dans une structure spinelle normale, tous les cations Fe^{3+} se placent en sites octaédriques et tous les cations X^{2+} se situent en sites tétraédriques. Dans le cas d'une structure spinelle totalement inverse, les cations X^{2+} sont en sites octaédriques, tandis que les Fe^{3+} se répartissent de façon égale entre les sites octaédriques et tétraédriques.

En pratique, le paramètre d'inversion de $CoFe_2O_4$ ne sera pas rigoureusement y=0 ou y=1, des cations Co^{2+} pouvant se retrouver dans un des sites tétraédriques. Cette répartition sera l'objet d'une étude spécifique dans le chapitre 3.

La cellule unité du réseau est constitutée de 8 cubes dont chacun a sa propre répartition des cations dans ces sites. Le paramètres de maille pour $CoFe_2O_4$ est de 8.392 Å, cette valeur étant essentiellement imposée par le réseau d'atomes oxygènes.

Propriétés magnétiques Le moment magnétique résulte de la somme des contributions de toutes les interactions magnétiques des cations au sein du ferrite. En unité de magnétons de Bohr, il est d'environ $3\mu_B$ pour $CoFe_2O_4$ dans le cas idéal d'un spinelle inverse (figure 9).

En réalité, il existe une répartition des ions Co^{2+} entre les sites A et B, ce qui implique que

le spinelle n'est pas parfaitement inverse. Selon le paramètre d'inversion de spinelle y entre 0 et 1, on parlera plutôt de tendance spinelle normale ou tendance spinelle inverse.

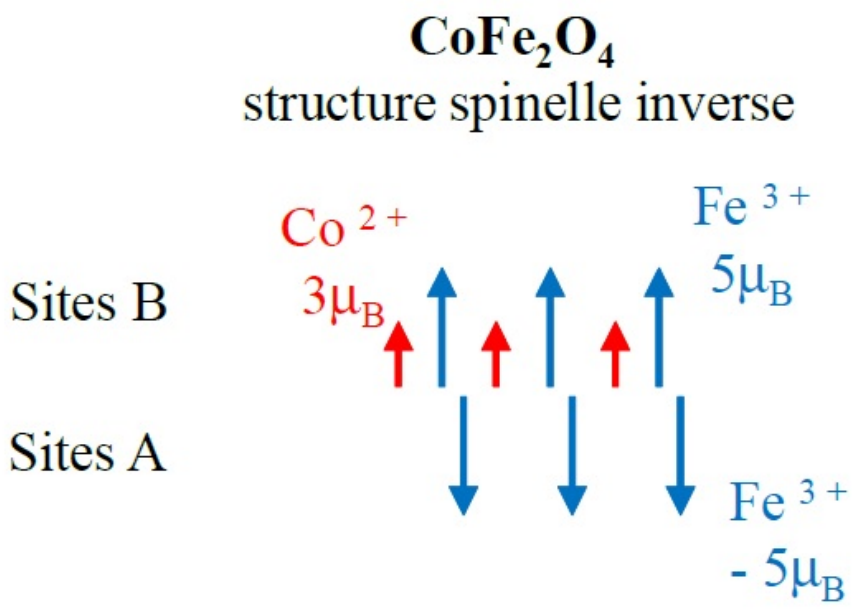

Figure 9: Distribution des moments magnétiques dans $CoFe_2O_4$ entre les sites A (tétraédriques) et sites B (octaédriques), dans le cas idéal du spinelle inverse.

De par l'existence de deux sous réseaux, dont les distributions de cations ne se compensent pas en moment magnétique, il existe une aimantation résultante. Ainsi à température ambiante, $CoFe_2O_4$ est ferrimagnétique. Sa température de Curie est de 793K (520°C), ce qui rend ses propriétés magnétiques stables en température pour la plupart des applications courantes.

La constante d'anisotropie magnéto-cristalline K_1 de $CoFe_2O_4$ vaut 2.10^6erg.cm^{-3} à température ambiante (soit 30 fois celles de $NiFe_2O_4$ et $MnFe_2O_4$), ce qui entraîne des valeurs de champs coercitifs élevées, pouvant atteindre 3000 Oe à température ambiante.

Propriétés mécaniques Sur une maille d'un cristal d'axes (1,2,3), on peut exprimer la contrainte sous la forme $\sigma_{ij} = \sum C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$, avec i la direction de la contrainte, j la face sur laquelle est appliquée la contrainte (numérotée par rapport à la direction de sa normale), C_{ijkl} les constantes élastiques et ε_{kl} la déformation (figure 10).

Les constantes les plus utilisées ont une nomenclature standardisée, soit $C_{1111} = C_{11}$, $C_{2222} = C_{22}$,$C_{3333} = C_{33}$,$C_{1122} = C_{12}$,$C_{2323} = C_{3232} = C_{44}$,$C_{1313} = C_{3131} = C_{55}$,$C_{1212} = C_{2121} = C_{66}$.

Il existe au total 21 constantes élastiques, mais qui se réduisent à 3 pour des raisons de symétrie dans un système cubique tel celui de $CoFe_2O_4$. On a alors C_{11}=C_{22}=C_{33} qui est le module de compression axiale, C_{44}=C_{55}=C_{66} le module de cisaillement, C_{12}=C_{13}=C_{23} le module

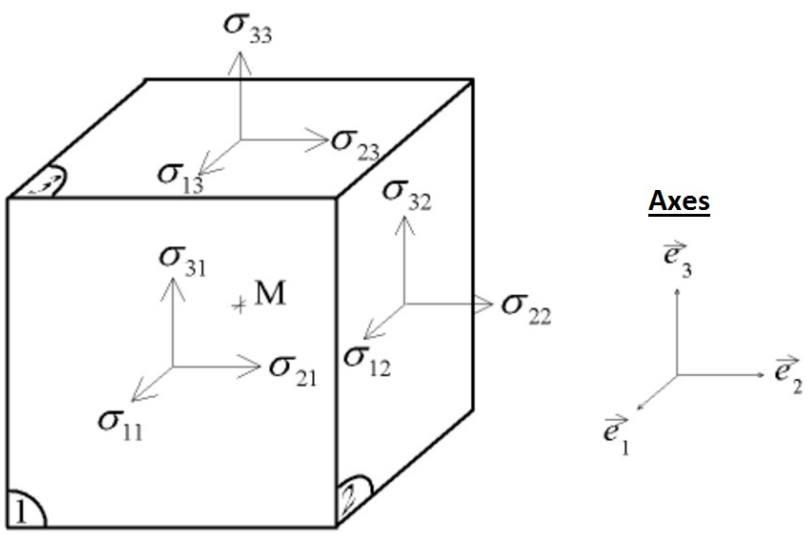

Figure 10: Indices des composantes d'un tenseurs de contraintes dans une maille.

de dilatation sur compression. Toutes les autres constantes C_{ij} sont nulles.

Pour les monocristaux, le module élastique est évalué par $C' = \frac{C_{11}-C_{12}}{2}$.

D'après Li *et al.* [33], la densité de $CoFe_2O_4$ est $\rho = 5.304\, g.cm^{-3}$, son module d'Young est de 188.4 GPa, et ses constantes élastiques sont C_{11}=257 GPa, C_{12}=150 GPa, C_{44}=85.3 GPa, avec le module élastique C'=53.5 GPa. C' représente une mesure de la résistance du réseau cubique à une distorsion élastique tétragonale. Par rapport aux autres ferrites, sa valeur est particulièrement faible, ce qui explique en partie qu'il soit davantage magnétostrictif. Ses valeurs de magnétostriction sont relativement importantes, avec un coefficient de magnétostriction λ_{100} de l'ordre de -200 ppm. Autrement dit, le signe négatif indique qu'un champ magnétique induit une compression du matériau, et l'élongation relative de $CoFe_2O_4$ entre l'état non-aimanté et l'état aimanté à saturation est de 200.10^{-6}. Ce paramètre est plus élevé que pour la plupart des ferrites, et rend le ferrite de cobalt particulièrement intéressant pour des transferts de contrainte à l'interface avec un autre matériau.

Ainsi $CoFe_2O_4$ est un spinelle inverse ferrimagnétique à température ambiante, et possède une haute température de Curie, de hautes valeurs de champs coercitifs et une forte magnétostriction. C'est un matériau magnétique idéal à utiliser dans un multiferroïque magnétoélectrique artificiel, d'autant plus si on désire favoriser un couplage magnétoélectrique transitant par la contrainte aux interfaces entre phases magnétiques et électriques.

1.3.3 Motivation de l'association $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ en couches minces

Comme présenté en introduction, les besoins en électronique pour des matériaux multifonctionnels, de haute densité de stockage d'information, rentables énergétiquement et écologiques sont grandissants. Dans ce contexte, les multiferroïques magnétoélectriques sont devenus particulièrement étudiés, car ils répondent à la plupart de ces critères.

Si l'intérêt des multiferroïques artificiels est évident, en revanche, une compréhension du système global devient plus difficile. Un des enjeux de l'avenir sera de bien comprendre les mécanismes en jeu dans celui-ci, que ce soit du point de vue des couches individuelles ou de leurs interactions. A ce jour, des études complètes de tels systèmes sont rares. La plupart des études de multiferroïques artificiels à ce jour se concentrent sur la mesure d'un couplage magnétoélectrique plutôt que sur l'origine de celui-ci.

Cette thèse a donc pour objectif d'étudier un système multiferroïque artificiel 'modèle', pour comprendre de manière la plus exhaustive possible les mécanismes physiques d'interactions entre les phases électriques et magnétiques.

Le choix de l'association du ferrite ferrimagnétique $CoFe_2O_4$ avec la pérovskite ferroélectrique $BaTiO_3$ (sur substrat $SrTiO_3$) a paru naturel. Individuellement, les phases ont toutes les propriétés recherchées. L'une est ferrimagnétique à température ambiante, avec une haute température de Curie, et est très fortement magnétostrictive. L'autre est ferroélectrique à température ambiante, et fortement piézoélectrique. De plus, chacun des matériaux des phases est bien connu et étudiés, et il n'est pas difficile de trouver des études individuelles sur chacun d'entre eux. L'association de ces deux matériaux piézoélectrique et magnétostrictif donne l'espoir de pouvoir obtenir un couplage par des effets de contrainte.

L'association de ces deux matériaux a déjà donné lieu à des mesures de couplage magnétoélectrique (pour des colonnes de $CoFe_2O_4$ dans une matrice de $BaTiO_3$ [11]) (figure 11). Pour l'étude d'un système modèle, l'inclusion de nanocolonnes pose un problème de reproductibilité, donc nous avons décidé d'étudier l'association de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$ en films minces. L'association en couches minces a également donné lieu à de nombreuses études, notamment pour chercher à les incorporer à du Si [34]. En revanche, une étude poussée des propriétés individuelles des couches de ce système modèle et de leur interaction reste peu détaillée dans la littérature, ce qui justifie le choix de cette thèse.

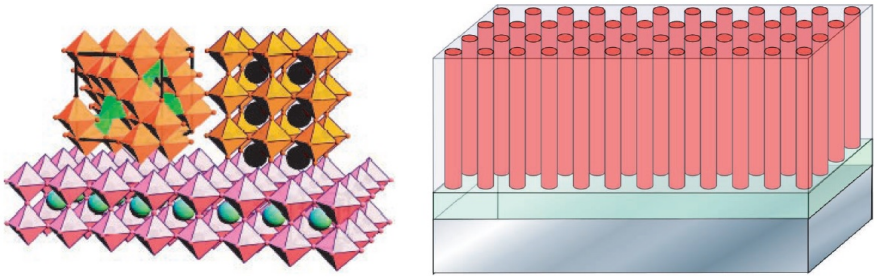

Figure 11: Inclusions de nanocolonnes de $CoFe_2O_4$ dans une matrice de $BaTiO_3$, sur substrat de $SrTiO_3$ [11].

Ainsi l'association de $CoFe_2O_4$ sur $BaTiO_3$ en films minces correspond à un bon système modèle de multiferroïque artificiel pour la compréhension des mécanismes de couplages magnétoélectriques. Cette étude s'ancre parfaitement dans les thématiques actuelles des recherches de nouveaux matériels fonctionnels, énergétiquement rentables pour l'électronique.

2 Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour vocation de décrire les principales techniques expérimentales que j'ai utilisées dans ma thèse. Une emphase sera portée en particulier sur les techniques qui, par la rareté du nombre d'appareils existant, sont peut-être moins usuelles.

L'étude de notre système met en jeu une phase de réalisation et de caractérisation des hétérostructures, puis une étude individuelle de leurs propriétés structurales, magnétiques et électriques (les couplages seront étudiés dans le chapitre 4). Je choisis de présenter les techniques selon le même schéma.

Ainsi, les quatre parties du troisième chapitre peuvent s'associer de manière parallèle aux quatre parties du présent chapitre.

2.1 Synthèse et caractérisation des échantillons

Cette première partie traite des techniques utilisées pour réaliser les hétérostructures en films minces de $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$. Seront aussi présentées les techniques *in situ* de suivi de la cristallinité et de la stoechiométrie.

2.1.1 Epitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'oxygène atomique (AO-MBE)

Le grand regain d'intérêt pour l'étude des multiferroïques, et les avancées récentes en nanostructuration de matériaux proviennent des progrès dans les modes de croissance. En effet, aujourd'hui il est possible de contrôler les vitesses de dépôt à la couche atomique près, de contrôler parfaitement la stoechiométrie, le dopage éventuel, avec une grande qualité cristalline. En laboratoire, certaines des techniques parmi les plus utilisées sont la PLD (*Pulsed Laser Deposition*) et l'épitaxie par jets moléculaire. C'est cette dernière que j'ai utilisée lors de ma thèse et que je présente ici.

Principe Tous les films minces d'oxydes qui ont été réalisés lors de cette thèse ont été obtenus par épitaxie par jets moléculaires (MBE), assistée par plasma d'oxygène atomique.

Le principe du dépôt de couches minces par MBE est le suivant. Des matériaux solides (ex : Ba, Ti) disposés dans des cellules de Knudsen portées à haute température vont s'évaporer, et générer un flux continu d'atomes, que l'on qualifie de jet atomique. Ces différents jets atomiques vont se condenser sur un substrat cristallin et former des films minces cristallins, éventuellement couche atomique par couche atomique. On parle d'épitaxie cohérente entre les réseaux cristallins du film et du substrat pour une épaisseur déposée telle qu'il y a accord de maille. Au-dessus d'une épaisseur dite critique, il peut y avoir perte de l'accord de maille donc de la cohérence,

alors il peut y avoir une relaxation élastique avec formation de nanostructures ou une relaxation plastique avec formation de dislocations.

Les creusets associés aux cellules de Knudsen sont choisis de sorte à ne pas interagir avec le matériau qu'ils contiennent. Par exemple, si le creuset formait un eutectique avec l'évaporant, les conséquences pour la cellule d'évaporation seraient désastreuses, en effet le creuset pourrait fondre.

Notons que pour une bonne épitaxie, il est nécessaire d'avoir la bonne stoechiométrie lors du dépôt, ce qui impose la contrainte de bien contrôler à tout instant le flux des sources atomiques, et donc leur température. A cette fin, des méthodes *in situ* permettent de suivre la croissance, telles que le RHEED qui sera détaillé plus loin dans cette partie. D'autres méthodes *in situ* permettent de vérifier la stoechiométrie des couches déposées, comme l'XPS ou la spectroscopie Auger.

Dans l'enceinte de la MBE on réalise des conditions d'ultra-vide, afin d'éviter toute contamination par des molécules parasites. Pour réaliser ce vide, de nombreux types de pompes à vide sont utilisées (turbo-moléculaires, ionique ou encore à sublimation titane). La pression de base dans l'enceinte est de l'ordre de 1.10^{-10} mbar, et lors d'un dépôt sous plasma d'oxygène il est plutôt de l'ordre de 1.10^{-8} mbar ce qui reste un vide acceptable étant donné que le vide résiduel est constitué de molécules d'oxygène. L'intérêt du plasma d'oxygène est de permettre un dosage fin de l'oxydation pour produire des oxydes qui ne sont pas forcément dans leur phase la plus oxydée, ou de contrôler le degré d'oxydation. Dans le cadre de cette thèse, dans la mesure où l'on considère les phases les plus oxydées de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$ on préfèrera travailler avec un excès d'oxygène. L'oxygène atomique a en outre l'avantage d'être plus réactif que l'oxygène moléculaire, ce qui permet de doser l'oxydation et d'en introduire moins dans l'enceinte de la MBE, et donc de garder de bonnes conditions d'ultravide. L'échantillon est mis en rotation autour de sa normale lors de la phase de croissance afin d'homogénéiser le dépôt.

Matériel utilisé La source plasma est une source radiofréquence commercialisée par la société Addon. Un plasma, produit au sein d'une cavité en quartz, permet de générer le flux d'oxygène atomique qui quitte la cavité par un trou d'effusion conique de 10 µm de diamètre. La quantité d'oxygène atomique introduite dans la chambre MBE est contrôlée par deux paramètres : la puissance fournie par l'alimentation radiofréquence ou RF (typiquement fixée à 350W) et la pression dans la cavité, que l'on peut contrôler à l'aide d'une électrovanne de type baratron (de 0.1 à 0.5 Torr). Cette quantité d'oxygène introduite détermine les conditions d'oxydation lors de la croissance.

Il est possible de contrôler la température des cellules de Knudsen, et donc la vitesse d'évaporation des métaux. Notons que celle-ci est mesurable avant le dépôt grâce à l'existence

d'une balance à quartz, qu'il est possible de placer grâce à une translation rétractable à l'emplacement occupé d'habitude par l'échantillon pendant le dépôt.

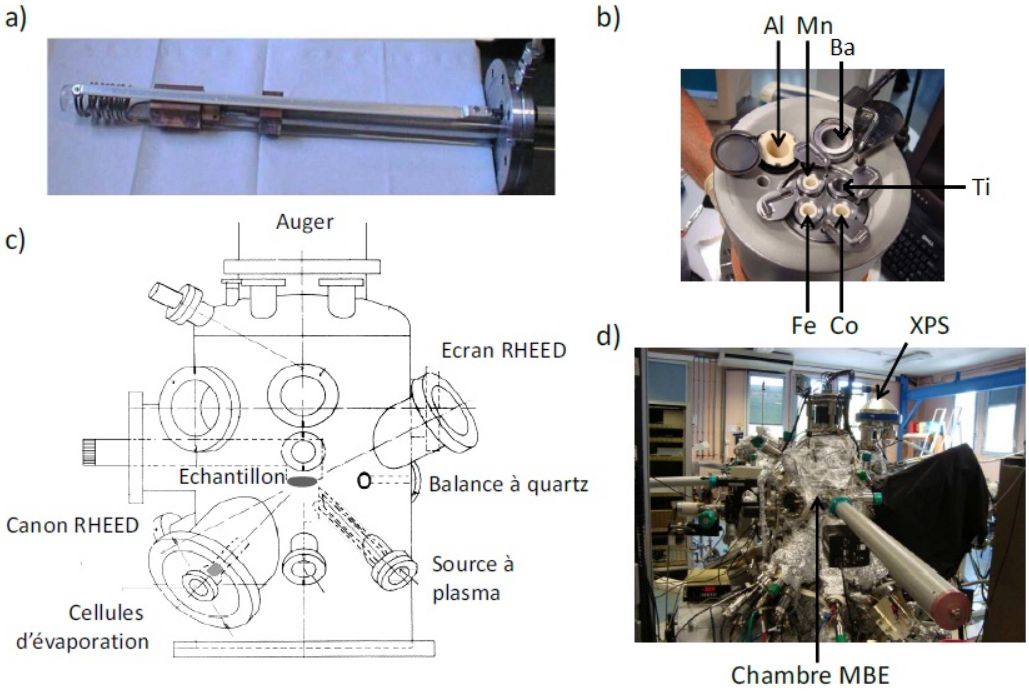

Figure 12: a) Source plasma oxygène utilisée - à l'extrémité du tube en quartz se trouve la cavité RF en quartz qui contient un trou d'effusion qui permet de libérer le flux d'oxygène atomique dans la chambre MBE b) Cluster des cellules de Knudsen c) Schéma du dispositif MBE utilisé d) Photo de l'ensemble MBE

Cette technique a été l'outil indispensable pour réaliser chacun des échantillons, de manière propre, contrôlée et reproductible.

2.1.2 RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)

Il s'agit d'une technique d'étude de la surface d'un échantillon cristallin, qui permet de sonder son ordre cristallin sur une épaisseur d'environ 0.5 nm. Elle permet de caractériser à la fois la structure cristalline et la morphologie de surface des films. L'avantage des images RHEED est qu'elles peuvent être réalisées in situ et pendant la phase de croissance.

Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons de haute énergie (30 keV pour le dispositif du laboratoire) sur l'échantillon en incidence rasante (selon un angle compris typiquement entre 1° et 4°). Les électrons diffractés par la surface selon un azimut particulier sont recueillis sur un écran fluorescent et le cliché de diffraction résultant est numérisé par une caméra CCD.

La figure de diffraction résultante correspond à l'intersection du réseau réciproque et de la surface avec la sphère d'Ewald.

Si le matériau est polycristallin, le RHEED donne lieu à des anneaux.

Si la surface du cristal est lisse et de bonne qualité cristalline, on s'attend à observer les tiges du réseau de diffraction.

En effet, d'après la théorie de la diffraction à deux dimensions, pour une surface cristalline parfaite, le cliché de diffraction correspond à l'intersection des tiges infiniment fines du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald, ainsi on s'attend à obtenir des points sur les clichés de diffraction correspondant.

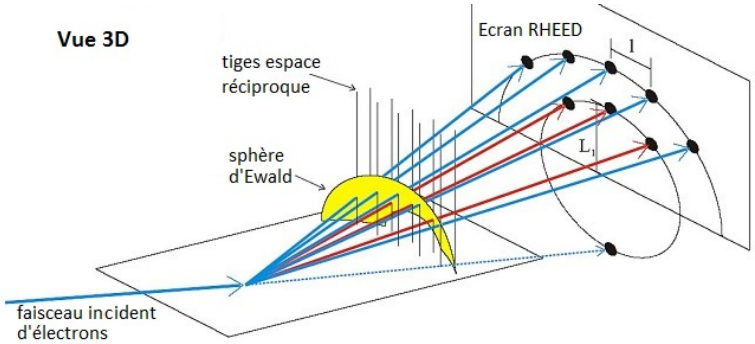

Figure 13: Observation du réseau réciproque par diffraction RHEED

Mais en réalité le faisceau d'électrons incidents n'est pas rigoureusement monocinétique et l'ordre en surface n'est pas parfait, si bien que la construction d'Ewald mène à une sphère de faible épaisseur et à des tiges étendues. De plus, compte tenu des grandes énergies incidentes utilisées, le rayon de la sphère d'Ewald est très grand permettant de l'assimiler quasiment à un plan.

Le cliché de diffraction d'une surface ordonnée fournira donc des tiges et non pas des points.

La distance entre tiges de diffraction renseigne sur le paramètre de maille du réseau. Plus ces tiges sont espacées dans l'espace réciproque, plus le paramètre de maille est petit dans l'espace direct. Il est possible de faire une étude quantitative des distances si les clichés sont assez nets.

L'apparition de taches de diffraction sur les clichés RHEED correspond à l'apparition d'îlots de matière sur la surface. Lors de la croissance de nos films, nous cherchons à éviter ce cas de figure et à conserver des couches aussi planes que possible dans la perspective de réaliser des échantillons modèles. En général si ce cas de figure se produit, la croissance est arrêtée pour faire une mesure Auger, afin de comprendre d'où vient le problème et de le rectifier avant que les dommages soient irrémédiables.

Cette technique a été utilisée systématiquement pendant les dépôts pour contrôler la cristallinité du cristal, et que celui-ci est bien resté bi-dimensionnel tout au long du dépôt.

2.1.3 Spectroscopie Auger

Les spectroscopies d'électroniques consistent en l'étude des transitions entre les états électroniques d'atomes ou de molécules, que ce soit en absorption ou en émission.

Parmi elles, la spectroscopie d'électrons Auger (AES pour *Auger Electron Spectroscopy*) est une technique d'analyse de la chimie des surfaces. Elle est utile afin de détecter et de quantifier la présence d'éléments chimiques en surface, leurs proportions, ou encore l'état d'oxydation d'éléments légers. L'ordre de grandeur de la profondeur d'échappement des électrons Auger, soit la profondeur au-delà les électrons ne peuvent s'échapper de la matière, est le nanomètre.

Le principe du phénomène physique est le suivant. Une excitation extérieure, photon ou électron de haute énergie, va arracher un électron d'une sous-couche atomique de coeur. L'atome sera alors dans un état d'instabilité, et se stabilisera par une désexcitation.

Un électron d'un niveau atomique plus élevé va combler ce trou et le reste de l'énergie va être dissipée par un processus de désexcitation. Cette désexcitation peut s'effectuer selon deux processus principaux : l'un, de type radiatif, est la fluorescence, soit l'émission de photons dont l'énergie est caractéristique de l'atome ; l'autre, de type non radiatif, consiste en l'émission d'électrons secondaires dits électrons Auger, eux aussi caractéristiques des niveaux électroniques de l'atome concerné. L'énergie cinétique de ces derniers dépend de l'écart énergétique des niveaux d'énergie impliqués lors du phénomène de désexcitation.

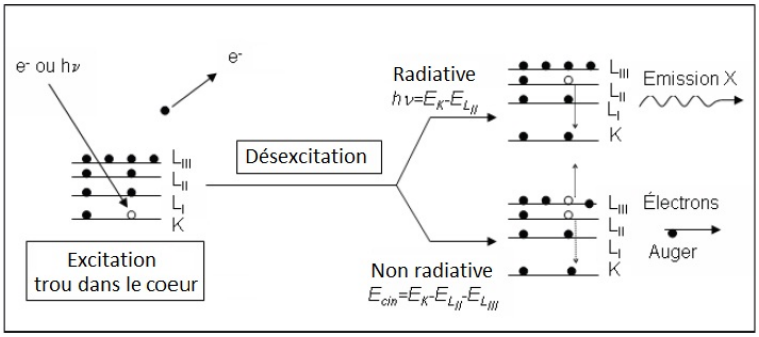

Figure 14: Principe de l'effet Auger, pour une raie KLL

Au laboratoire, l'enceinte de croissance sous ultravide est équipée d'un analyseur Auger. L'énergie du faisceau d'électrons utilisée pour l'excitation peut varier de 1 à 5 keV, la section efficace étant optimale pour 3 keV pour nos études (trois fois l'énergie cinétique maximale de la gamme de transitions 0 - 1000 eV). Les électrons émis sont filtrés par un analyseur cylindrique (Cylindrical Mirror Analyser ou CMA) et multipliés par un channeltron. L'ensemble fournit un signal proportionnel à N(E) où E désigne l'énergie et N(E) le nombre d'électrons émis. Les spectres sont ensuite dérivés numériquement en dN/dE afin d'augmenter la sensibilité de détection des espèces.

Cette technique a été utilisée principalement pour vérifier l'absence de contaminants en surface de l'échantillon lors des dépôts, et comme information sur la stoechiométrie en complément de la spectroscopie de photoélectrons présentée ci-après.

2.1.4 Spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons consiste en l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monoénergétique de photons dans la gamme d'énergie des rayons X ou UV, puis en l'analyse en énergie cinétique des électrons photoémis. Elle s'effectue sous ultra-vide car elle est basée sur la détection d'électrons.

Si E_l est l'énergie de liaison caractérisant un électron de niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la relation de conservation de l'énergie : $h\nu = E_c + E_l + \Phi$ où $h\nu$ est l'énergie excitatrice fixée, E_c l'énergie cinétique du photoélectrons émis et Φ le travail de sortie de l'analyseur.

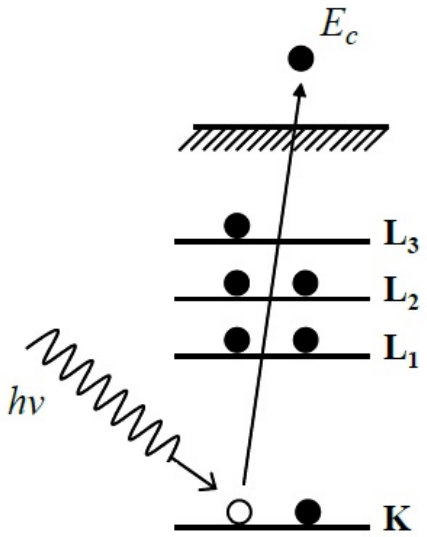

Figure 15: Effet photoélectrique à la base de la spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Il est plus commode de représenter les spectres en fonction de l'énergie de liaison. En effet, si on réalise un spectre XPS en énergie de liaison, les pics de photoémission seront à la même énergie quelle que soit la source utilisée, et les pics Auger seront décalés si on change de source. En revanche si un spectre XPS est tracé en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons, les pics Auger seront inchangés quelle que soit la source, et la position des pics XPS sera affectée.

Chaque élément chimique dans un matériau est donc caractérisé par un spectre présentant

des énergies de liaison et des formes de pics particulières. L'aire relative des pics, corrigée par les facteurs de sensibilités relatives du matériau considéré, permet de réaliser une analyse quantitative de la composition chimique des échantillons.

Notons qu'il est nécessaire en général de travailler sur des matériaux conducteurs en XPS. En effet, lors de la mesure d'échantillons isolants, les charges positives résultant de la photo-ionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon. L'énergie cinétique des photoélectrons est ainsi diminuée. Ces effets de charge sont à prendre en compte lors de l'analyse du spectre, en général en ayant un pic de photoémission de référence (l'oxygène 1s par exemple) et de décaler le spectre selon cette référence, ce qui reste une approximation.

La spectroscopie de photoélectrons est une technique limitée à l'analyse de matériaux en surface, en raison de la faible profondeur d'échappement des photoélectrons, typiquement de l'ordre de quelques nanomètres (ex : 3 nm pour la raie Fe 2p) dans nos conditions expérimentales.

Les mesures ont été effectuées à partir de deux sources de rayons X monochromatiques selon le type de dépôt considéré. Une anode d'aluminium a été utilisée pour caractériser les dépôts de $BaTiO_3$ (Al - Kα d'énergie 1486.6 eV) et une anode de magnésium pour ceux de $CoFe_2O_4$ (Mg - Kα d'énergie 1253.6 eV).

La résolution de l'appareil utilisé pour les mesures est de l'ordre de 0.1 eV. Le logiciel utilisé sur notre appareil est "Avantage Data Spectrum Processing"^{TM} avec lequel tous les spectres ont été traités.

Cette technique permet ainsi de contrôler la bonne stoechiométrie des dépôts, la bonne oxydation des films, et l'environnement chimique des atomes au sein des couches.

2.2 Techniques pour la détermination de la structure

Dans cette deuxième partie sont présentées les techniques permettant une détermination de la structure cristalline des échantillons. Les résultats présentés dans la partie 3.2) s'appuient notamment sur celles-ci. La majorité des techniques abordées sont des techniques de surface spécialement adaptées pour l'étude de nos films minces.

2.2.1 Techniques de diffraction

Structure cristalline, conditions géométriques de diffraction Les méthodes de diffraction sont utilisées pour décrire la structure cristalline, en particulier pour des matériaux monocristallins.

La structure cristalline correspond à l'arrangement des atomes dans un cristal. Elle est complétement décrite par : ses paramètres de maille (distances et angles), son réseau de Bravais, son groupe d'espace, et la position des atomes dans la maille primitive (la plus petite région de l'espace qui, sous l'action de toutes les opérations du groupe d'espace, permet de reconstruire la structure cristalline).

La position des atomes dans le réseau cristallin peur être décrit sous forme vectorielle : $\overrightarrow{OM} = n_1\overrightarrow{a} + n_2\overrightarrow{b} + n_3\overrightarrow{c}$ avec n_1, n_2, n_3 entiers. Le réseau réciproque est la transformée de Fourier du réseau cristallin et est observé grâce à des méthodes de diffraction. Un vecteur du réseau réciproque est défini par $\overrightarrow{r^*_{hkl}} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*}$, avec *h, k, l* entiers. Pour $\overrightarrow{e_i}$, $\overrightarrow{e^*_j}$ 2 vecteurs de base du réseau direct et réciproque respectivement, on observe la relation $\overrightarrow{e_i}.\overrightarrow{e^*_j} = 2\pi\delta_{i,j}$.

Il existe trois manières principales pour déterminer les conditions géométriques de diffraction :

- Condition de Laue. Soit une onde incidente plane monochromatique de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_0} = \frac{2\pi}{\lambda}\overrightarrow{s_0}$ et une onde diffusée de vecteur d'onde $\overrightarrow{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\overrightarrow{s}$, avec $\overrightarrow{s_0}$ et $\overrightarrow{s}$ deux vecteurs unitaires. La différence d'angle entre les deux est 2θ. La différence de phase en un point donnée $\overrightarrow{r}$ est $\varphi = \frac{2\pi\overrightarrow{r}.(\overrightarrow{s}-\overrightarrow{s_0})}{\lambda} = 2\pi\overrightarrow{r}.\overrightarrow{q}$ avec $\overrightarrow{q}$ le vecteur de diffusion. La phase doit être un multiple de 2π d'où la condition de Laue : les seules directions de diffractions permises sont celles où le vecteur de diffusion coïncide avec un vecteur du réseau réciproque, soit $\overrightarrow{q} = \overrightarrow{a^*_{hkl}}$.

- Sphère d'Ewald. Cette représentation place le cristal au sein d'une sphère de centre O de rayon $\frac{1}{\lambda}$ (figure 16). Le faisceau incident traverse la sphère d'Ewald en I. Si OM est une direction de diffraction, alors le vecteur $\overrightarrow{IM} = \overrightarrow{q}$ est un vecteur du réseau réciproque. En ce cas, M est un noeud du réseau réciproque, et le point I(0,0,0) son origine.

- Loi de Bragg. Tout vecteur $\overrightarrow{r^*_{HKL}}$ du réseau réciproque est un multiple entier n d'un vecteur plus petit $\overrightarrow{r^*_{hkl}}$ avec *h,k,l* entiers entre eux. Ainsi sa norme est $|\overrightarrow{r^*_{HKL}}| = \frac{2sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{HKL}} = \frac{n}{d_{hkl}}$, avec d_{hkl} représentant la distance interéticulaire de famille *hkl*. D'où l'énoncé de la fameuse loi de Bragg : $2d_{hkl}sin\theta = n\lambda$.

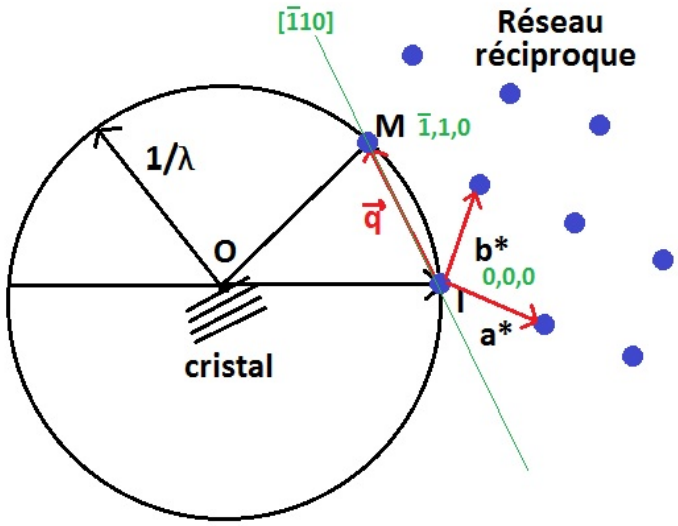

Figure 16: Sphère d'Ewald

Ces trois représentations sont équivalentes, et indiquent que les directions de diffraction du réseau sont déterminées par son réseau réciproque.

Diffraction des électrons Les électrons interagissent fortement avec la matière, leur libre parcours moyen est faible (de l'ordre du nanomètre). Les techniques de diffraction électronique ne sont possibles qu'en ultravide, et en considérant une surface cristalline ordonnée.

Les électrons émis seront rétrodiffusés élastiquement sur les atomes de surface, et leur distribution angulaire spatiale permet d'établir le réseau réciproque.

Pour l'étude des premiers plans de la surface, sans pénétration profonde, il est nécessaire d'avoir une composante perpendiculaire du vecteur d'onde la plus faible possible. Ceci peut se faire par deux méthodes en particulier :

- utiliser un faisceau d'électrons d'énergie suffisamment faible (10 eV à 300 eV). Cette méthode a l'avantage d'être indépendante de l'angle d'incidence, et de permettre une étude en incidence normale. C'est en particulier le cas de la technique de diffraction d'électrons lents (LEED), dont la transformée de Fourier inverse donne une image réelle des zones de surface en microscopie d'électrons lents (technique présentée en partie 2.2.3).

- avoir une incidence très rasante. Dans ce cas la pénétration énergétique est grande mais rapporté à une incidence très faible on reste sensible à la surface. C'est ce concept qui est utilisé en RHEED (présenté en partie 2.1.2).

Génération de rayons X Ceux-ci ont été découverts par Röntgen en 1895. Les premières expériences de diffraction ont été réalisées en 1913 par Von Laue.

Les rayons X ont une énergie dans la gamme 5 à 120 keV (longueur d'onde de 0.1 Å et 2.5 Å). On distingue les rayons X dits 'mous' d'énergie inférieure à 10 keV, et les rayons X dits 'durs' d'énergie supérieure à 10 keV. Dans ma thèse, je considère des rayons X d'une longueur d'onde adaptée à la diffraction cristalline, soit dans la gamme 5-20 keV donc plutôt dans la gamme des rayons X durs.

Les rayons X sont en général produits par l'arrachement d'électrons des niveaux de coeur d'un métal par un faisceau d'électrons de haute énergie. La relaxation des électrons des couches externes vers les niveaux vacants créé un rayonnement X de fluorescence qui est caractéristique de la transition entre ces deux niveaux. En général, on travaille avec les raies les plus intenses de la série K_α (transition $2p_{1/2}$-$1s_{1/2}$ et transition $2p_{3/2}$-$1s_{1/2}$). Un tube de rayons X possède en revanche un rendement faible, ce qui peut poser problème pour certaines applications nécessitant un très grand nombre de photons (comme en diffraction de surface présentée ci-après, où le rapport typique $I_{surface}/I_{volume}$ est de l'ordre de 10^{-6}).

En ce cas, on utilise des sources de très haute brillance grâce au rayonnement synchrotron, qui permettent un flux de l'ordre de 10^{11} photons par seconde.

L'interaction des rayons X durs avec la matière est faible, leur libre parcours moyen est grand (du micromètre au centimètre selon l'énergie), ce qui permet de sonder des échantillons plus en profondeur. Il est toutefois possible de se limiter à l'étude des premiers plans atomiques grâce à l'incidence rasante, la réflexion totale des photons X permettant d'amplifier la sensibilité à la surface.

Diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD) L'indice optique des rayons X durs est très proche de 1 et peut s'écrire : $n = 1 - \delta - i\beta$. δ est caractéristique de la densité électronique, est de l'ordre de 10^{-5} dans un solide cristallin. β est caractéristique de l'absorption, et est de l'ordre de 10^{-6}. Leurs formules exactes sont $\delta = \frac{\lambda^2 e^2 N_A \rho}{2\pi mc^2} . \frac{\sum_{j\epsilon maille}(Z_j - f_j^{'})}{\sum_{j\epsilon maille} A_j}$ et $\beta = \frac{\lambda^2 e^2 N_A \rho}{2\pi mc^2} . \frac{\sum_{j\epsilon maille} f_j^{''}}{\sum_{j\epsilon maille} A_j} = \frac{\lambda\mu}{4\pi}$ où la somme s'effectue sur l'ensemble des espèces atomiques j présentes dans la maille unitaire. N_A, $(Z_j - f_j^{'})$, $f_j^{''}$, A_j, ρ, μ et λ, sont respectivement : le nombre d'Avogadro, le facteur de diffusion, la partie imaginaire du terme de dispersion (facteur de diffusion) anomale, le poids atomique de l'espèce j, la densité, le coefficient d'absorption photoélectrique et la longueur d'onde. La partie réelle de cet indice est caractéristique de la densité électronique alors que sa partie imaginaire est caractéristique de l'absorption.

Comme l'indice optique est proche de 1, mais inférieur à 1, il découle de la loi de Snell-Descartes qu'il existe un angle critique α_C tel que le faisceau de rayons X incident soit totalement réfléchi vers l'extérieur. En ce cas, des ondes évanescentes se propagent parallèlement

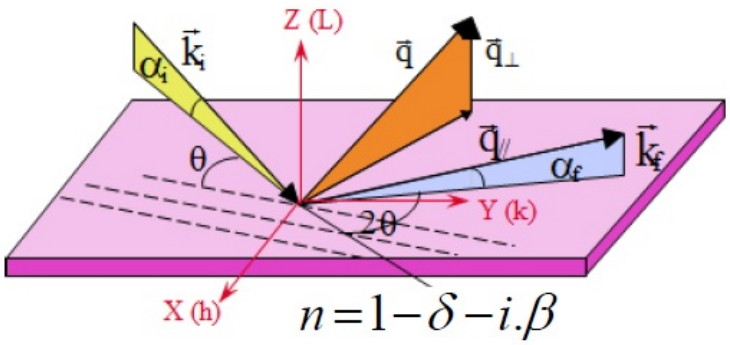

Figure 17: Diffraction de surface - réflection totale en incidence rasante

à la surface, et sont amorties exponentiellement perpendiculairement à la surface, avec une profondeur de pénétration de $\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi Im(\sqrt{{\alpha_i}^2 - {\alpha_C}^2 - 2i\beta})}$.

Typiquement, pour une énergie de photons X entre 5 et 30 keV, $\alpha_C \approx \sqrt{2\pi} \approx 0.1 - 0.5°$ et la profondeur de pénétration en incidence rasante est de l'ordre de $\Lambda \approx 10\,nm$.

L'intensité diffractée par une surface cristalline nous permet de remonter à des informations cristallographiques. En particulier, d'après la loi de Friedel, l'intensité est proportionnelle au carré du facteur de structure F_{hkl}. Ce facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique de la maille, elle-même la superposition des densités électroniques de chaque atome d'une maille. La figure de diffraction en facteur de structure possède la même symétrie d'orientation que le cristal.

Mais l'intensité diffractée par une surface cristalline est aussi proportionnelle au carré du facteur de transmission, qui est maximal pour un angle d'incidence égal à l'angle critique. Le rapport signal sur bruit, bruit principalement dû aux contributions du volume, est maximal pour cette valeur. Travailler à l'angle critique présente cependant un inconvénient majeur, qui est la forte sensibilité du facteur de transmission, donc de l'intensité, à l'angle d'incidence autour de l'angle critique. Si le faisceau ou l'échantillon n'est pas parfaitement stable, la moindre variation d'angle entrainera des grandes variations d'intensité. Si le bruit le permet, il est en général préférable de travailler à un angle d'incidence égale à deux ou trois fois l'angle critique.

Diffractomètres utilisés Au cours de ma thèse, j'ai réalisé les mesures de diffraction de surface sur deux lignes différentes du synchrotron Soleil, DiffAbs (*Diffraction et Absorption pour la science des matériaux*) et SIXS (*Surfaces Interfaces X-ray Scattering*), possédant chacune des diffractomètres différents. Les monochromateurs, pour les deux lignes, permettent d'accéder à la gamme d'énergie des rayons X durs, entre 3 et 23 keV pour DiffAbs, entre 5 et 20 keV pour SIXS, et les deux lignes ont une résolution spectrale $\frac{\Delta E}{E}$ de l'ordre de 10^{-4}.

La ligne DiffAbs offre la possibilité de combiner trois techniques d'analyse : la diffraction

des rayons X, la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie de fluorescence. Sa source de rayons X est un aimant de courbure de l'anneau du synchrotron, ce qui permet de capter un nombre de photons peu important par rapport à celui de SIXS, entre 10^{11} et 10^{12} photons par seconde, et occasionne une plus grande dispersion spatiale, avec en mode 'standard' une taille de faisceau de l'ordre de 300 μm^2. La ligne permet de faire de la diffraction, et grâce au spectre continu et au monochromateur adapté il est également possible de balayer l'énergie des photons et de faire de l'EXAFS.

Le diffractomètre utilisé sur DiffAbs est à 6 cercles (figure 18), 4 pour l'orientation de l'échantillon, deux pour la détection. Après les trois degrés de liberté de déplacement dans l'espace réciproque et les deux de l'alignement, il reste un degré de liberté libre. Celui-ci peut être utilisé pour imposer une condition supplémentaire, comme maintenir l'angle d'incidence ou l'angle d'émergence à une valeur fixe.

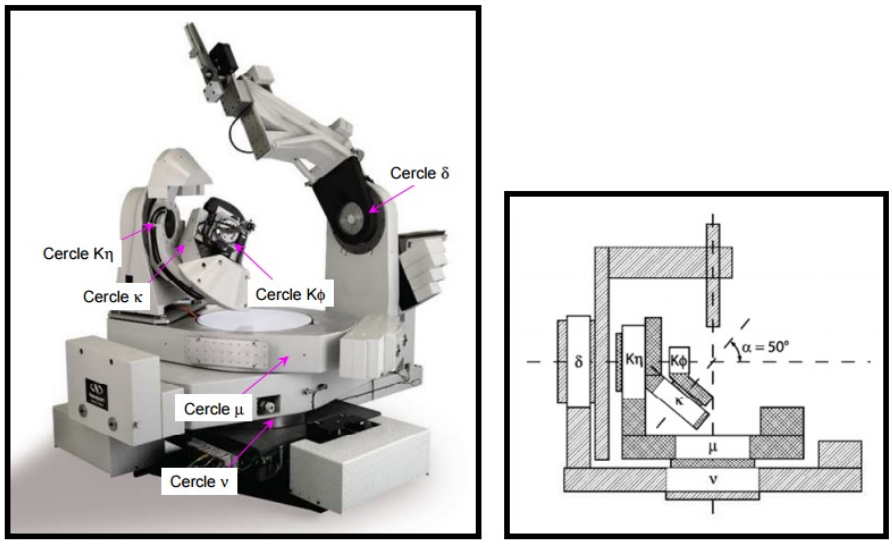

Figure 18: Vue du diffractomètre à six-cercles en géométrie kappa de la ligne DiffAbs du synchrotron Soleil (gauche); représentation schématique du diffractomètre avec les axes de rotation s'étendant dans le plan de la page (Kη=90°, κ=0°, Kφ=arbitraire, μ=0°, ν=0°, δ=90°), α étant l'angle entre les axes Kη et κ. D'après [35].

La ligne SIXS permet l'étude des surfaces, des interfaces et des nano-objets par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD pour Grazing Incidence X-ray Diffraction), diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS pour Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering), et réflectivité de rayons X (XRR pour X Ray Reflectivity). Sa source de rayons X est un ondulateur, soit un aimant fournissant un champ magnétique alternatif permettant d'accélérer par successions les électrons et entraînant un rayonnement synchrotron plus fin mais plus intense et brillant que sur un simple aimant de courbure comme sur la ligne

DiffAbs. Le flux est de l'ordre de quelques 10^{13} photons par seconde. Cette source permet aussi d'avoir une dispersion spatiale plus faible, avec une taille de faisceau de l'ordre de 30 µm^2. Ces propriétés permettent de faire de la diffraction de surface avec une meilleure précision que sur DiffAbs. En revanche, comme le rayonnement est capté sur une gamme d'énergie plus restreinte à cause de l'ondulateur, des applications comme l'EXAFS qui nécessitent une modification de l'énergie des photons pendant la mesure sont exclues sur SIXS.

Le diffractomètre utilisé sur SIXS est à 4 cercles (figure 19). Mais il contient un héxapode au niveau du support d'échantillon, correspondant à 2 berceaux et 3 translations permettant 6 mouvements couplés, ce qui permet d'obtenir autant de degrés de liberté que pour un 6-cercles. Ce support permet de porter des charges bien plus importantes que sur DiffAbs. En revanche, il est nécessaire de le démonter et le remonter si l'on veut passer d'une configuration à l'échantillon vertical à horizontal, ou l'inverse, alors qu'une simple commande de changement d'angle permet de le faire sur DiffAbs.

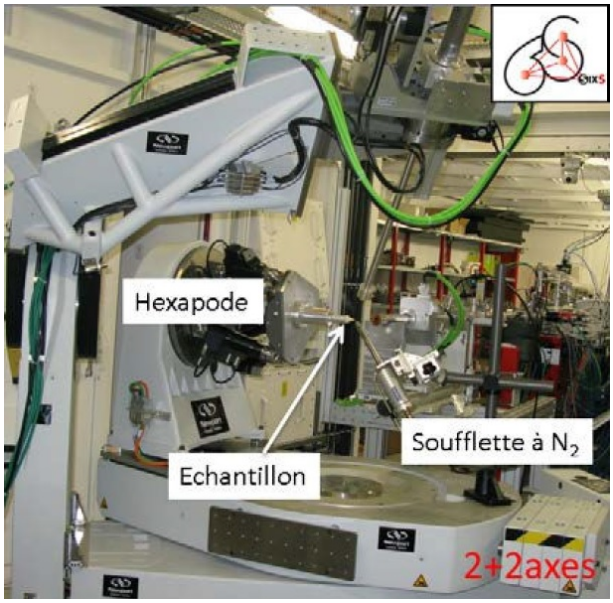

Figure 19: Diffractomètre installé sur la ligne SIXS (configuration 2+2 axes), spécialisé dans la diffraction de surface et très bien adapté aux couches minces. D'après [36].

Les dispositifs des deux lignes sont donc bien différents, et permettent de faire des mesures différentes avec des résolutions différentes. Cependant, ces diffractomètres ont des similitudes qui nous ont permis de faire des mesures de nature similaire sur les deux lignes.

Dans chaque cas, la détection se fait à l'aide d'un scintillateur et parfois d'une caméra CCD. Le faisceau de rayons X est fixe, ainsi l'angle d'incidence θ avec l'échantillon est contrôlé par des mouvements portant l'échantillon, l'angle μ sur la figure 18. La position du détecteur est contrôlée de manière indépendante.

Il est possible de faire des mesures de réflectivité en $\theta - 2\theta$, avec ces angles représentant l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon et la position du détecteur. Ces mesures de réflectivité permettent notamment, via la période des oscillations, de remonter à l'épaisseur des couches alors que les mesures à grands angles permettent, quant à eux, d'obtenir les paramètres de maille hors du plan du système.

Pour des valeurs d'angle d'incidence proches de l'angle critique, il est possible de faire des mesures de GIXD, comme défini précédemment. C'est l'usage principal que nous avons fait des lignes lors de ma thèse, avec notamment des mesures de cartes dans l'espace réciproque.

Mesures dans l'espace réciproque Les mesures de GIXD donnent accès aux paramètres de maille dans le plan, et permettent aussi l'acquisition de carte asymétrique dans l'espace réciproque. Un diffractomètre (voir ci-dessus) est utilisé pour se déplacer dans l'espace réciproque. Pour cela, il est nécessaire de pouvoir convertir les angles des différents cercles du diffractomètres en coordonnées *hkl*. En pratique, une matrice d'orientation est créée à partir de deux pics de Bragg du substrat au moins.

En effet, aux valeurs d'angles correspondant aux différents ordres du réseau du substrat, des pics très intenses, appelés pics de Bragg, sont visibles sur le détecteur. Même si le GIXD est une technique de surface, le faisceau pénètre dans le substrat produisant un signal important. En particulier, les pics de Bragg d'un substrat de $SrTiO_3$ est très fin et intense par rapport à ceux des films minces le recouvrant, ce qui les rend très faciles à identifier. Leur position est utilisée comme calibration de la matrice d'orientation, car ils correspondent à des valeurs entières de *hkl* dans le réseau réciproque. Nous avons par exemple utilisé la 220 et la $2\bar{2}0$ du substrat, mais il y a plein d'autres possibilités.

Il est possible de faire des mesures dans le plan, par exemple selon la direction *h00* ou *hh0*, afin d'obtenir des informations sur les ordres cristallins des films, dans le plan de surface. Par exemple, la position des pics donne des informations sur le paramètre de maille. La largeur à mi-hauteur combinée au vecteur de diffusion du pic permet de déterminer la mosaïcité et la taille des domaines structuraux de manière quantitative. L'intensité du pic permet de remonter entre autres aux facteurs de structures.

Pour une mesure exclusive hors du plan, on peut par exemple utiliser la direction *00l*.

En quadrillant régulièrement les valeurs d'intensité en fonction de *h,k,l* il est possible de représenter sous forme de carte une section donnée de l'espace réciproque. Ces cartes sont une mesure commode de l'espace réciproque : elles permettent de visualiser simultanément l'évolution des paramètres de maille dans le plan et hors du plan, de plusieurs films simultanément, et des directions de contrainte, sur une seule et même figure.

2.2.2 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Introduction sur les Microscopies à Sonde Locale (SPM) Les techniques de Microscopie à Sonde Locale (Scanning Probe Microscopy SPM) permettent d'obtenir des informations en trois dimensions sur une surface par la mesure des interactions entre une sonde et cette surface. Ainsi de nombreux types d'interactions peuvent être cartographiés pour générer des images topographiques, électriques et/ou magnétiques, piézoélectriques, etc. Dans ce manuscrit de thèse on s'intéresse à 3 types de microscopies; en champ proche : la microscopie à force atomique (partie 2.2.2); à force électrique/magnétique (partie 2.3.2); et à force piézo-électrique (partie 2.4.1). Les expériences ont été toutes réalisées au CEA de l'Ormes des Merisiers, sur le microscope en champ proche de Brüker en utilisant les têtes de balayage : FASTSCAN pour les mesures de topographie et ICON pour les mesures électriques / magnétiques et piézoélectriques.

Il existe plusieurs modes de mesure en SPM. Parmi eux, nous avons utilisé le mode 'peak force tapping' pour les mesures de topographie avec FastScan, le mode 'tapping' pour les mesures électriques / magnétiques (EFM / MFM) et le mode contact pour les mesures piézoélectriques (PFM) avec ICON.

Le mode 'peak force tapping' permet de mesurer de très faibles interactions (de l'ordre du pico-Newton) entre la pointe et la surface de l'échantillon en maintenant une force constante. Ce mode fonctionne à une fréquence inférieure à celle de la fréquence de résonance du cantilever, et nécessite un contact pointe-échantillon.

En mode 'tapping' le cantilever vibre à sa propre fréquence de résonance avec une amplitude fixée. Ce mode ne nécessite pas de contact pointe-échantillon. En effet, lorsque la pointe interagit avec la surface, on ne mesure plus la force en contact direct, mais les variations de la fréquence de résonance du cantilever. Les forces mesurées sont de l'ordre de quelques nano-Newtons, la résolution latérale est en général de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

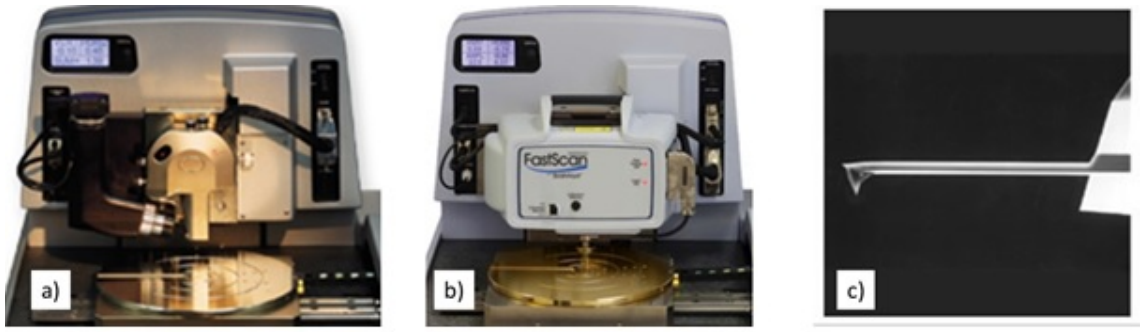

Figure 20: Microscopie à sonde locale Brüker, ICON (a) et FastScan (b). Pointe et cantilever SCM-PIT (c).

Microscopie à Force Atomique La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy AFM) est un cas particulier de SPM, où on mesure la topographie de la surface scannée. La technique de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe nanométrique se trouvant à l'extrémité d'un cantilever flexible (figure 20c). L'infléchissement du cantilever est représentatif des forces d'attraction ou de répulsion entre la pointe et la surface.

Sa déformation est suivie via la réflexion d'un faisceau laser par le cantilever sur un quadrant de photodiodes.

Nous avons utilisé FastScan pour mesurer la rugosité des films d'oxydes après dépôt ou induite par une écriture en PFM sur un film ferroélectrique. La pointe utilisée FastScan-A (en SiN) n'est pas conductrice et cela nous a permis d'affirmer le caractère topographique d'un motif écrit en microscopie à force piézo-électrique dans une couche ferroélectrique.

Un mode dérivé de l'AFM utilisant le mode tapping et une pointe conductrice, le PF-TUNA (PiezoForce Tunneling AFM) permet également de mesurer le courant entre la pointe polarisée et la surface de l'échantillon. L'utilisateur choisit le potentiel appliqué à la pointe, et le courant tunnel résultant mesuré permet de remonter à la résistance électrique des différentes zones de la surface de l'échantillon. Les ordres de grandeur sont de quelques fA à quelques µA.

2.2.3 Microscopie d'électrons lents (Low Energy Electron Microscopy)

Le LEEM est une technique d'imagerie basée sur l'interaction entre un rayonnement incident et une surface qui produit en conséquence des d'électrons de basse énergie (dits lents). Deux régimes principaux peuvent être distingués : le réfléchi (mode miroir, où les électrons incidents sont réfléchis élastiquement par la surface,) et le rétro-diffusé (le mode LEEM, où les électrons incidents sont rétro-diffusés) par une la surface.

Un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons polarisés à U = - 20 kV est dirigé, par le biais d'un jeu de bobines (équivalent magnétique de la lentille en optique) sur la surface de l'échantillon à analyser. L'échantillon est porté à la tension U+e, où e permet de contrôler l'énergie cinétique des électrons arrivant sur la surface.

Lorsque les électrons incidents ont une énergie cinétique inférieure au travail de sortie de l'échantillon (typiquement autour de 1 eV), ils sont réfléchis élastiquement en surface de l'échantillon, sans la pénétrer. Ils interagissent alors avec le potentiel électrostatique au-dessus de la surface. Ensuite, ils vont passer par un jeu de bobines de la colonne image afin d'arriver à un écran phosphorescent faisant office de détecteur. Ceci forme une image topographique de la surface de l'échantillon. Ce mode est appelé mode miroir (Mirror Electron Microscopy MEM). Celui-ci est particulièrement intéressant pour notre étude car les électrons réfléchis sont directement sensibles au potentiel de surface de l'échantillon [37], auquel contribuent les domaines ferroélectriques.

Lorsque les électrons incidents ont une énergie cinétique supérieure au travail de sortie de l'échantillon, ils commencent à pénétrer dans l'échantillon. Leur interaction avec l'échantillon va dépendre de plusieurs paramètres, et on peut observer des modifications du contraste liée à des changements de travail de sortie ou à des structures cristallines différentes. Ce mode est appelé mode LEEM.

Si l'énergie des électrons est encore augmentée, l'interaction va se faire avec la 2ème couche atomique de l'échantillon, puis la 3ème, etc. Ceci se traduira par des fluctuations du contraste observé en sortie, avec des minimas d'intensité à chaque nouvelle couche absorbant des électrons.

Un cas particulier est la gamme de tensions appliquées marquant la transition entre la réflexion des électrons sur la surface (mode MEM), et leur rétrodiffusion élastique (LEEM). Cette transition est appelée transition MEM-LEEM. Elle permet d'évaluer la distribution relative du potentiel électrostatique à la surface de l'échantillon.

Le LEEM s'utilise exclusivement dans des environnements ultravide (pressions inférieures à 10^{-9} mbar). En effet, à 20 kV, la moindre impureté entre l'échantillon et la source de tension peut créer un arc électrique et endommager notamment l'échantillon, la lentille objectif ou d'autres composants du microscope. De plus, pour que le signal des électrons incidents et réfléchis/rétrodiffusés soit suffisamment grand, il faut limiter au maximum les collisions avec des molécules de l'atmosphère de la chambre, synonymes de perte d'intensité.

La taille de champ de vue varie entre 10 µm et 50 µm. Ainsi cette technique permet une grande précision de mesure, mais nécessite une stratégie précise si l'on désire retrouver une zone donnée sur l'échantillon qui lui est de taille centimétrique. Une manière efficace pour repérer une zone précise d'étude en LEEM est de lithographier des repères en or sur la surface de l'échantillon.

2.3 Techniques pour la détermination du magnétisme

Les techniques présentées dans cette section sont celles permettant une détermination des propriétés magnétiques des échantillons étudiés. Les résultats présentés dans la partie 3.3) s'appuient notamment sur celles-ci. Nous présenterons aussi bien des techniques sensibles au magnétisme à l'échelle macroscopique (sensible à des valeurs moyennes sur l'échantillon) que atomique (magnétisme de l'atome).

2.3.1 Magnétométrie VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

La technique de magnétométrie VSM permet de sonder le magnétisme total de l'échantillon, sur une échelle macroscopique.

Un magnétomètre génère un champ magnétique H (à l'aide d'un électroaimant ou d'une bobine supraconductrice). L'échantillon magnétique à analyser est placé au centre du bobinage de mesure, et vibre à fréquence f et amplitude constantes. En vibrant périodiquement dans l'entrefer, l'échantillon de moment magnétique μ crée une tension induite V qui est liée au flux magnétique φ produit par la loi de Lenz : $V = -\frac{d\varphi}{dt}$. Cette tension induite est mesurée par des bobines de détection.

Le flux φ est lié au champ magnétique B créé par un courant fictif I circulant dans les bobines de détection par la relation : $\varphi = BI\mu$ (théorème de réciprocité). A partir de la tension V mesurée, on accède donc au moment magnétique μ de l'échantillon en fonction du champ magnétique B.

Cette technique permet ainsi de tracer les cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué aux échantillons.

2.3.2 Microscopie à Force Electrique / Magnétique (EFM/MFM)

La technique EFM/MFM est une autre technique de microscopie à sonde locale, et permet de mesurer les contributions électriques / magnétiques d'un échantillon. Elle utilise une pointe magnétique en CoCr.

Cette technique est sensible aux champs de fuite électriques / magnétiques perpendiculaires entre les domaines électriques / magnétiques de la zone sondée. Une des limites provient du fait que les forces électriques et magnétiques s'ajoutent, il est donc difficile de les distinguer. De plus, il existe de surcroit une contribution du contraste topographique, mais décroissant rapidement avec la distance entre la pointe et l'échantillon et dont on peut s'affranchir en variant le 'lift height' lors d'une mesure.

Pour cette raison, une mesure MFM se fait en deux temps. Tout d'abord, une ligne de la surface de l'échantillon est mesurée en mode 'tapping' comme référence de la topographie de

surface. Puis la pointe est reculée d'une hauteur h ('lift height', dans la gamme 20-100nm) avant de remesurer la zone. La différence de phase entre les deux images provient des forces créées par les différents domaines magnétiques.

Une difficulté provient du fait qu'une absence de signal MFM ne provient pas toujours d'une absence de magnétisme, mais simplement d'une résolution spatiale trop faible pour observer les domaines magnétiques, en particulier sur des films magnétiques très minces.

Matériel utilisé Les images ont été acquises grâce à une tête ICON du microscope Brüker™, avec un pilotage utilisant Nanoscope V. Le cantilever utilisé est de modèle MESP. Sa hauteur est de 28 µm de long, sa fréquence de résonance est de 75 kHz, et sa constante de raideur de 2.8 N/m. Elle est recouverte d'un mélange conducteur et surtout magnétique de cobalt-chrome CoCr.

2.3.3 Dichroïsme magnétique des rayons X

Les rayons X ont une longueur d'onde du même ordre de grandeur que les énergies de liaison des atomes, ce qui les rend particulièrement adaptées pour les techniques de spectroscopie.

Spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) permet de mesurer le coefficient d'absorption d'un matériau en fonction de l'énergie des photons. Ces photons constituent le rayonnement synchrotron, et leur énergie est choisie à l'aide d'un monochromateur.

A une longueur d'onde donnée, l'intensité transmise à travers un échantillon est proportionnelle à l'intensité incidente du faisceau, et inversement proportionnelle à l'exponentielle du produit de l'épaisseur de l'échantillon par le coefficient d'absorption (loi de Beer-Lambert). Ce signal décroissant rapidement avec l'épaisseur de l'échantillon, il est souvent préférable de travailler avec d'autres méthodes de détection. En effet, la géométrie en transmission impose des échantillons minces qui s'obtiennent par des méthodes de préparation lourdes et pas pleinement adaptées aux mesures que l'on souhaite réaliser. Nous avons favorisé le rendement total d'électrons (mode TEY).

Le mode TEY s'appuie sur le fait que l'éjection de tous les électrons émis par l'échantillon (photoélectrons, électrons Auger, électrons secondaires) créé un courant électrique qui est proportionnel à un signal d'absorption.

Dans les cas où l'on travaille avec un échantillon qui se charge électriquement ce qui risque de parasiter le signal TEY, mais qui est trop épais pour une mesure en transmission, il peut être préférable de travailler en fluorescence. Ce signal est produit par la désexcitation non radiative du niveau excité de l'élément chimique, via la formation d'électron Auger. Ce mode nécessite

cependant une isolation complète de la lumière extérieure, surtout pour des signaux faibles, qui risquent de créé un bruit supérieur au signal à mesurer. Le signal du mode fluorescence provient de plus d'une épaisseur bien supérieure à celle du mode TEY, ce qui est à tenir en compte selon les mesures que l'on souhaite réaliser.

Le spectre d'absorption X correspond à la signature chimique d'un élément donné de l'échantillon. En particulier, ce spectre est sensible au seuil d'absorption entre différentes bandes de valence. Les règles de sélection imposent que ces transition doivent s'accompagner d'un changement de moment orbital ($\Delta l = \pm 1$). Ainsi, la bande d des métaux de transition est particulièrement bien étudiée au seuil $L_{2,3}$ (2p->3d), par exemple du Fe ou du Co.

Cette spectroscopie présente donc à la fois une **sélectivité chimique** et une **sélectivité orbitale**. Elle est également sensible à la structure électronique locale (degré d'oxydation, état de valence) et la structure locale (symétrie).

Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) Ce signal correspond à la différence de deux spectres XAS de polarisation circulaire droite et gauche. Il permet notamment de mesurer des quantités vectorielles, comme la taille et la direction du moment angulaire ou du moment de spin de l'électron.

Son principe physique, initialement introduit par Schütz [38], est détaillé de la manière suivante (figure 21) :

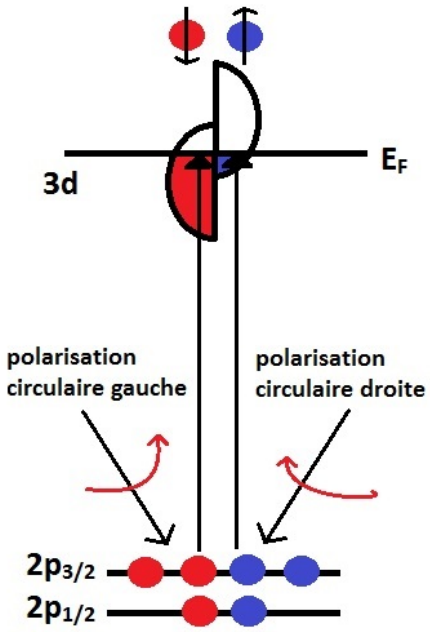

Figure 21: Principe du dichroïsme magnétique circulaire à rayons X

Dans un matériau métallique magnétique dont les spins up et down ne se compensent pas

dans la bande d, soumis à une polarisation circulaire gauche, ce sont principalement les photoélectrons de spin up qui vont être excités au seuil L_3, et down au seuil L_2 (le couplage spin-orbite de $p_{3/2}(L_3)$ étant inversé par rapport à $p_{1/2}(L_2)$, avec l+s et l-s respectivement). Le signal résultant sera proportionnel au nombre de transitions possibles vers la bande de valence, soit au nombre d'états vides de la bande de valence.

La réciproque est vraie pour une polarisation circulaire droite excitant principalement les spins down du seuil L_3. Ainsi le signal résultant au seuil L_3 sera plus important en polarisation circulaire droite dans notre exemple, car le nombre d'états accessibles est plus important. La différence entre les spectres XAS des deux configurations sera ainsi non nulle.

L'amplitude du signal à un seuil donnée L_3 ou L_2 sera extrémale si le spin du photon est aligné avec l'axe d'aimantation de l'échantillon, que ce soit parallèle ou antiparallèle, avec une évolution en cosinus de l'angle.

La différence entre les deux configurations parallèles et antiparallèles permet de remonter quantitativement aux valeurs du moment de spin et du moment orbital via les règles de sommes [39]. Elle permet également de remonter aux anisotropies de densité de spin, et de moment orbital.

Ainsi, la spectroscopie XMCD permet de déterminer les tailles, les directions et les anisotropies des moments magnétiques atomiques.

Le signal XMCD est typiquement proportionnel à l'aimantation, et est sensible à son sens et sa direction.

Dichroïsme magnétique linéaire de rayons X (XMLD) Le principe de la spectroscopie XMLD repose sur le même principe que la spectroscopie XMCD, avec la différence notable que les deux XAS sont réalisés à des polarisations linéaires horizontales et verticales. Les résultats qu'ils permettent d'obtenir, sont eux radicalement différents.

Les spectres XAS polarisés sont sensibles à l'anisotropie de charge des états de valence, via des modifications du potentiel électrostatique. Ceci dit, il existe une anisotropie magnétique également. L'exemple le plus couramment cité est celui du matériau NiO, car sa symétrie est cubique et donc la distribution des charges autour des atomes est considérée sphérique, ce qui permet de faire abstraction de l'anisotropie de charge. Ainsi, tout signal dichroïque linéaire mesuré dans NiO provient très majoritairement d'interactions magnétiques. Ceci montre l'intérêt d'utiliser la spectroscopie XMLD pour l'étude de ces interactions.

Cette technique permet d'obtenir la structure fines des seuils L_3 et L_2 , notamment la mise en évidence de multiplets dus au couplage entre les niveaux de coeur 2p et la bande de valence d de NiO[40].

Le signal XMLD est proportionnel à l'aimantation au carré, et la technique est

donc sensible aux directions d'aimantation, mais pas à leur sens. Elle est aussi sensible aux anisotropies structurales et de charge.

2.4 Techniques pour la détermination de la ferroélectricité

Les techniques présentées dans cette section sont celles permettant une détermination des propriétés ferroélectriques des échantillons étudiés. Les résultats présentés dans la partie 3.4) s'appuient notamment sur celles-ci. Je présente ici des techniques principalement sensibles aux états de surface et des premiers plans atomiques. Les tailles caractéristiques considérées seront de l'ordre de quelques micromètres pour la taille de zones polarisée, jusqu'à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres (résolution maximale des techniques présentées) pour leur interprétation.

2.4.1 Microscopie à Force Piézoélectrique : PFM

La microscopie à force piézoélectrique (PFM) repose sur l'effet piézoélectrique inverse, où une pointe polarisée électriquement est utilisée pour sonder la déformation piézoélectrique induite.

Le PFM est devenu le premier outil pour étudier les propriétés statiques et dynamiques des matériaux ferroélectriques. En particulier, il est principalement utilisé pour imager, manipuler et étudier les mécanismes de retournement ferroélectriques.

Principe de mesure du PFM Une pointe polarisée par un potentiel AC $V_{pointe} = V_{dc} + V_{ac}cos(\omega t)$ est amenée au contact du film ferroélectrique déposé sur un substrat conducteur. Sous l'action du champ électrique ainsi créé entre la pointe et le substrat (qui est connecté à la masse), le film va se déformer par effet piézoélectrique inverse en suivant la fréquence ω. Cette déformation créé une déflection de la cantilever : $A = A_0 + A_{1\omega}cos(\omega t + \varphi)$. A_{1w} correspond à l'amplitude locale du couplage électromécanique du piézoélectrique. φ est la phase et permet de remonter à l'orientation de la polarisation électrique dans les domaines ferroélectriques. Deux domaines ferroélectriques avec les polarisations verticalement antiparallèles ont une différence de phase de 180°.

Nous pouvons illustrer de manière théorique la mesure de deux domaines antiparallèles par PFM sur la figure 22.

En théorie, on s'attend à observer les points suivants lors d'une mesure PFM :

- le contraste des domaines doit être indépendant de la fréquence ω utilisée pour polariser la pointe (tant que celle-ci reste dans la gamme du kHz et qu'elle reste éloignée de la résonance de la tige cantilever),

- l'amplitude de vibration de domaines antiparallèles caractérisée par le même module du vecteur polarisation (**P**) doit être égale dans chaque domaine, et sa valeur seulement proportionnelle au potentiel électrique de la pointe,

- la différence de phase entre deux zones (1 et 2) où les vecteurs **P1** et **P2** sont antiparallèles

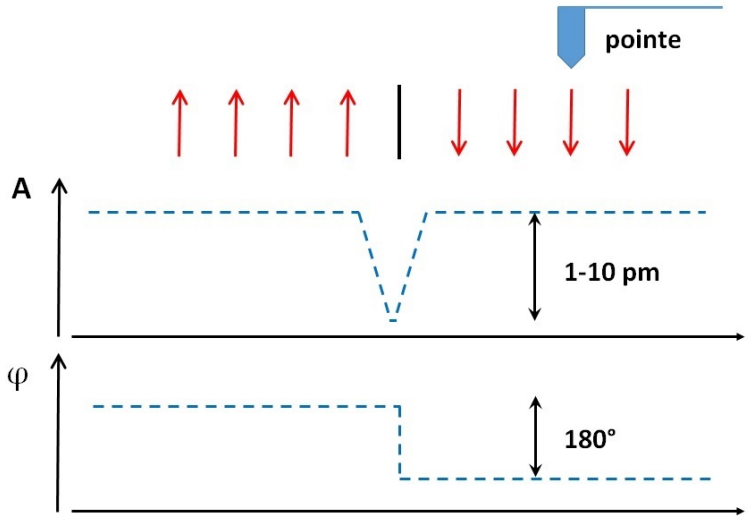

Figure 22: L'amplitude et la phase du signal PFM en fonction du déplacement de la pointe au dessus de deux domaines ferroélectriques avec les polarisations électriques verticalement antiparallèles (flèches rouges)

doit être 180°. En réalité cette valeur est toujours inférieure à 180° à cause du bruit de fond ('background') créé par les conditions expérimentales [41].

Résolution La résolution est un paramètre important dont il faut tenir compte lors de l'interprétation de résultats en PFM. En effet, les parois de domaines ferroélectriques ont typiquement une taille de une à trois unités atomiques, alors que la résolution d'un PFM est typiquement de l'ordre de 10-30 nm en lecture, limitée par l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon.

Cela fait ressortir un point vital : la résolution en écriture du PFM est différente de sa résolution en lecture [42]. Cela s'explique notamment par le fait que le signal PFM ne dépend pas de la tension appliquée sur la pointe, alors que la taille de nucléation de domaine en dépend. Ainsi, il est possible d'écrire des domaines ferroélectriques qui sont de taille inférieure à la résolution en lecture du microscope.

Ce résultat implique un corollaire qui sera utile lors de notre étude : le fait d'écrire en PFM un motif, puis de ne pas voir ce motif lors de la lecture, ne suffit pas à conclure que l'écriture n'a pas été efficace. La contribution d'autres techniques, telles que le LEEM et l'X-PEEM, est nécessaire pour aboutir à ces conclusions.

Enfin, la mesure de la hauteur de marches est également sensible aux charges de surface en PFM du fait de la pointe conductrice. Ainsi pour une vraie mesure de topographie, il est en général nécessaire de confirmer les résultats par une mesure en AFM.

Matériel utilisé Le cantilever utilisé est de modèle SCM-PIT (SCM signifiant 'Scanning Capacitance Mode'). Sa hauteur est de 28 µm de long, sa fréquence de résonance est de 75 kHz, et sa constante de raideur de 2.8 N/m. Elle est recouverte d'une couche conductrice de Pt / Ir. La pointe possède elle un rayon de 20 nm, pour une hauteur de 12.5 µm.

Pendant ma thèse, le PFM a largement été utilisé pour l'écriture, à potentiel électrique fixée, afin de polariser localement les films ferroélectriques en suivant un dessin prédéfini. Cette zone d'écriture a été ensuite :

- lue en PFM, de manière à interpréter le contraste résultant de l'écriture. Ce contraste dépend de la topographie, des charges de surface, mais aussi de la polarisation électrique qui nous intéresse particulièrement.

- étudiée en microscopie d'électrons photoémis. Technique présentée ci-dessous en partie 2.4.2.

2.4.2 Microscopie d'émission de photoélectrons X (X-PEEM)

Ces dispositifs ont été utilisés sur la ligne HERMES de SOLEIL, et la ligne I06 de Diamond.

La microscopie d'émission de photoélectrons X (X-PEEM) est une technique de microspectroscopie. C'est à dire qu'elle permet de faire la microscopie d'une petite zone à la surface d'un échantillon, à des champs de vue pouvant aller aussi bas que 5 µm, tout en ayant simultanément une information spectroscopique, grâce au contrôle de l'énergie des photons utilisés. La figure 23 présente le schéma de principe d'un montage de microscopie électronique.

Dans le cas du X-PEEM, une source de photons monochromatique d'énergie hν est utilisée pour générer des photoélectrons à la surface de l'échantillon par effet photoélectrique. On fait également une analyse en energie (avec analyseur) de facon à diminuer les aberrations chromatiques et donc améliorer la résolution. Le faisceau n'est que modérément focalisé afin de coïncider avec le champ de vue du microscope, par exemple sur quelques dizaines de microns. Les sources X peuvent être des lampes Hg, He, ou bien le rayonnement synchrotron, cas auquel nous nous intéresserons ici.

La résolution en énergie de photons est limitée par le monochromateur de la ligne de lumière du synchrotron, avec un pouvoir de résolution de l'ordre de $\frac{E}{\Delta E} \sim 5000$. La résolution optique est limitée par la partie d'optique électronique du microscope PEEM, c'est à dire la diffraction, les aberrations sphériques, et surtout les aberrations chromatiques. Les aberrations chromatiques proviennent de différentes conditions de focalisation des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique.

Les photoélectrons sont captés à l'aide d'un analyseur électronique. Leur énergie cinétique E_C est exprimée par la relation d'Einstein $E_C = h\nu - E_B - \varphi$ avec E_B l'état électronique originel des photoélectrons collectés (énergie de liaison), et φ le travail de sortie de l'échantillon.

De par le contrôle de l'énergie des photons incidents, il est possible d'obtenir une information spectroscopique du système, en étant sensible à des éléments particuliers en balayant les seuils d'absorption correspondants.

Un ensemble de lentilles électrostatiques permet de collecter les photoélectrons, d'amplifier leur nombre et de les projeter sur un détecteur à deux dimensions (écran phosphorescent), ce qui permet d'obtenir l'information spatiale.

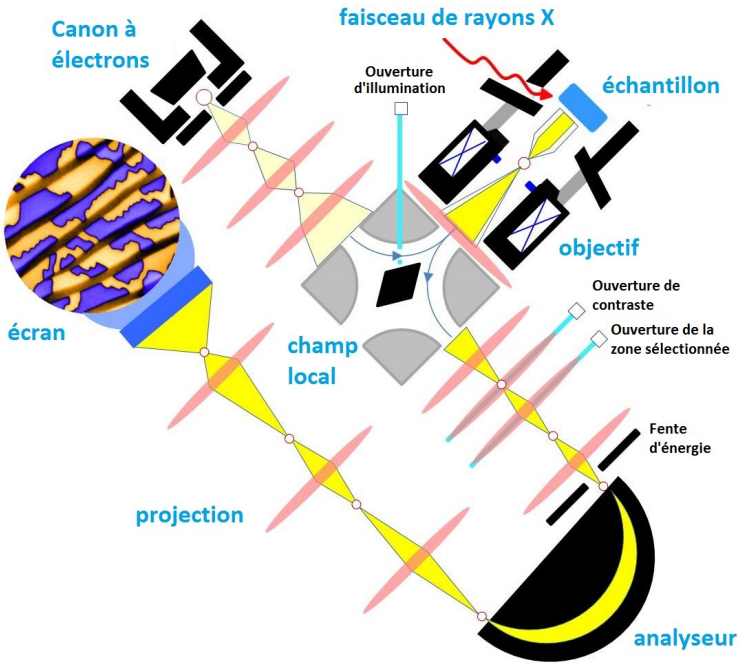

Figure 23: Schéma d'un montage de microscopie électronique. Dans le cas où la source d'électrons est utilisée pour sonder l'échantillon, on parle de microscopie d'électrons lents, ou LEEM. Dans le cas où l'échantillon est sondé par un faisceau de photons X (issu d'un rayonnement synchrotron).

Selon la gamme d'énergie des photoélectrons, il est possible d'obtenir différentes informations sur le système (figure 24). Les électrons primaires, n'ayant pas subi de collisions inélastiques, permettent de remonter aux niveaux de cœur des électrons, donnant une information chimique. Les électrons de valence permettent de remonter à la structure électronique, et à l'environnement des électrons. Les électrons secondaires, de faible énergie cinétique due au grand nombre de collisions inélastiques qu'ils ont subies, permettent de mesurer le travail de sortie de l'échantillon.

Les électrons secondaires de basse énergie, représentés sur la figure 24 en rouge, nous intéressent particulièrement pour le contraste X-PEEM, que ce soit en termes d'intensité ou de résolution. La largeur du signal inélastique (environ 5 eV pour la plupart des matériaux [40]), limitante, peut heureusement être filtrée à l'aide d'une ouverture dans le plan focal du PEEM.

Il est également possible de réaliser des spectres d'absorption X en utilisant des photons

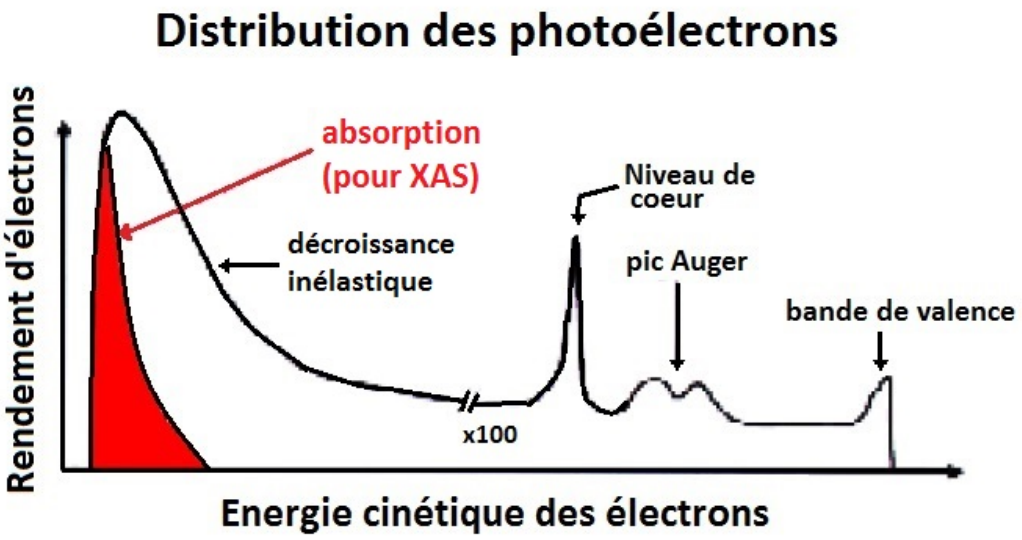

Figure 24: Nombre de photoélectrons détectés en fonction de leur énergie cinétique (d'après [40])

de polarisations linéaires (verticales ou horizontales) ou circulaires (hélicité droite ou gauche) dans le but de faire de l'imagerie en dichroïsme magnétique linéaire ou circulaire (XMCD et XMLD). Il est nécessaire de préciser quelques différences au niveau du contraste observé. Dans le cas des mesures de dichroïsme réalisées en synchrotron dans un autre environnement que le X-PEEM, le mode de détection était total electron yield (TEY), c'est à dire qu'on mesurait le courant résultant de l'ensemble des photoélectrons créés par l'absorption des photons incidents polarisés. En PEEM, le signal d'absorption était mesuré par le signal des photo-électrons émis par l'échantillon à une énergie cinétique particulière (électrons secondaires de basse énergie). De plus, de par la grande sensibilité du PEEM à la surface de l'échantillon, au travail de sortie local de l'échantillon, et à la topologie, des effets de charges ou des changements chimiques peuvent également modifier le contraste PEEM. Toutes ces données sont à prendre en compte lors de l'interprétation des images.

Le PEEM possède une très bonne résolution spatiale, pouvant aller jusqu'à la dizaine de nanomètres. Mais cette précision n'est possible que par un très fin contrôle de toute la chaîne d'optique électronique, de pression, de température. Ainsi le PEEM est très sensible aux vibrations, à la moindre anisotropie de faisceau ou à un décalage au niveau des lentilles. Un drift entre différentes images, par exemple d'origine thermique, nécessite un traitement ultérieur des images obtenues, ainsi qu'un grand nombre d'images afin d'avoir une statistique fiable. Les temps d'exposition longs sont donc à proscrire autant que possible.

C'est de plus une technique de surface, car la profondeur d'échappement des électrons est limitée à environ 5 nm de profondeur, due au libre parcours moyen inélastique des électrons

dans nos échantillons. Selon la nature des sur-couches, il est possible de sonder plus ou moins en profondeur de l'échantillon, mais avec une décroissance rapide du signal et rarement plus profond que quelques nanomètres [40]. Typiquement, il n'est possible de capter un signal d'une sous-couche qu'à trois fois l'épaisseur caractéristique associée à la longueur d'absorption. Ainsi, l'étude simultanée d'une bicouche n'est possible que si la couche supérieure est d'une épaisseur inférieure à cette valeur, ce qui est limitant pour certaines études où on désire une sur-couche plus épaisse.

Un des attraits principaux du PEEM est de permettre une observation simultanée des domaines ferroélectriques et ferromagnétiques. Combinée à sa puissance de microscopie et les informations spectroscopiques, c'est un outil idéal pour l'étude de couplages magnétoélectriques. Cependant, les épaisseurs de couches doivent être adaptées.

3 Propriétés individuelles des couches du système $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$

Le système $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$ épitaxié en couches minces est un système modèle intéressant à plusieurs titres. Bien entendu, et ce sera l'objet du chapitre 4, l'interaction entre les couches et leurs propriétés de chimie, structure, ferroélectricité et magnétisme sera au coeur de l'étude.

Cependant, l'étude des propriétés individuelles des couches indépendantes de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ est vitale pour la compréhension des mécanismes en jeu dans le système $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$, et aucun des mécanismes de couplage ne peut être efficacement compris sans ce prérequis. C'est l'objet du chapitre 3.

Dans ce chapitre, je commence par présenter la synthèse des échantillons pour obtenir le système épitaxié en couches minces $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$ / $SrTiO_3$. C'est l'occasion de caractériser *in situ* la qualité cristalline, la stoechiométrie et les propriétés chimiques de l'échantillon. Dans un second temps, je présente les résultats de l'étude structurale des couches individuelles de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$. En particulier, cette partie montre le rôle déterminant de l'épaisseur des couches sur leurs propriétés structurales. Dans un troisième temps, j'étudie les propriétés magnétiques du ferrite $CoFe_2O_4$, d'un point de vue macroscopique et microscopique. Enfin, je présente les propriétés ferroélectriques de $BaTiO_3$, notamment les conditions nécessaires pour obtenir un retournement de la polarisation électrique dans $BaTiO_3$ et les conditions pour que ce retournement soit stable dans le temps et en température.

Pour faciliter la lecture du manuscrit, chaque sous-partie de ce chapitre 3 fait appel à des techniques se trouvant dans le même numéro de sous partie que le chapitre 2. Ainsi, par exemple, pour trouver des informations sur les techniques de diffraction de surface présentées en partie 3.2, il est possible de se référer à la partie 2.2.

3.1 Chimie de l'échantillon

Cette étude repose sur l'obtention d'échantillons modèles. Ainsi, il est attendu que nos échantillons soient de la meilleure qualité structurale, cristalline, stoechiométrique et chimique possible. Leur élaboration et caractérisation *in situ* ont donc une grande importance et doivent être considérées en détail.

3.1.1 Les conditions de réalisation de l'échantillon

Nous désirons obtenir des films minces épitaxiés de $CoFe_2O_4$ sur $BaTiO_3$ sur substrat de $SrTiO_3$ (001). Les conditions de dépôt des couches minces sont détaillées ci-dessous, et également dans les références [30, 43, 44].

Substrat Le choix du substrat n'est pas anodin. $SrTiO_3$ (001) cristallise dans la structure pérovskite et possède un paramètre de maille dans le plan de 3.905 Å, en très faible désaccord de paramètre de maille avec celui de $BaTiO_3$ ce qui favorise la croissance selon la direction 100 de la pérovskite. Les dimensions du substrat sont 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1 mm. Ceux-ci sont recuits à l'air entre quelques jours et quelques semaines avant les dépôts à 900°C pendant 3h, de manière à restaurer leur stoechiométrie initiale et s'affranchir des défauts de polissage. J'ai utilisé pour cette thèse deux types de substrats : 1) substrat non-dopé transparent et isolant électrique et 2) substrat dopé au Niobium à 1% atomique $SrTiO_3$(Nb), de couleur noire et conducteur électrique. Ces échantillons dopés correspondent à la grande majorité des échantillons réalisés, et **il sera sous-entendu que $SrTiO_3$ sans mention particulière sera en fait $SrTiO_3$(Nb).** Pour chaque échantillon $SrTiO_3$ non-dopé utilisé, il sera rappelé que celui-ci est non dopé. La nature du substrat est très importante pour toutes les études électroniques qui nécessitent un écoulement correct des charges. En revanche, nous ne ferons pas de distinction particulière pour la description de la synthèse des échantillons, car nous n'avons pas noté d'influence de ce paramètre sur les propriétés des dépôts. Tout au plus y a-t-il un décalage des spectres de photoémission X pour les échantillons dopés à cause des effets de charges, mais les écarts entre pics restent identiques.

Dépôt de $BaTiO_3$ Toutes les étapes du dépôt ont lieu sous ultravide. Tout d'abord, un échantillon est transféré sur un porte échantillon doté d'un four et est chauffé à environ 700°C (mesuré par le thermocouple en contact avec le support d'échantillon). Ce chauffage a lieu sous exposition de plasma d'oxygène atomique haute brillance léger, avec un baratron réglé à 1.3 tours pour une puissance de 350W, pendant 1h. Le but est de se débarrasser des impuretés du substrat et de la couche de carbone de surface due à l'exposition à l'air. L'oxygène atomique est intrinsèquement très efficace à cette fin.

Une fois l'échantillon nettoyé par le plasma, le dépôt commence, cette fois sous un plasma d'oxygène atomique plus poussé, à 3.1 tours de baratron pour 350W. L'objectif du plasma d'oxygène atomique est ici d'oxyder complètement les atomes métalliques de manière à obtenir une couche homogène de $BaTiO_3$ sans lacunes d'oxygène. $BaTiO_3$ est la forme la plus oxydée possible du composé, donc la puissance du baratron n'a pas à être contrôlée de manière précise tant qu'elle est en position d'excès.

Les températures de dépôt sont de 385°C pour la source de baryum et de 1275°C pour la source de titane. Le four de l'échantillon est maintenu à 700°C. La pression au sein de l'enceinte d'épitaxie pendant le dépôt est typiquement de l'ordre de $P_{MBE} = 10^{-8}$ mbar.

Les dépôts auront été effectués sur des durées variables allant de 1h à 6h. Les vitesses de dépôt sont constantes à conditions similaires entre plusieurs échantillons. Une mesure de réflectivité des rayons X de quelques échantillons d'une série permet de calibrer l'épaisseur de tous les échantillons de la série. Ces mesures de réflectivité ont été généralement effectuées lors de mesures sur les lignes DiffAbs ou SIXS du synchrotron SOLEIL. En début de thèse, les vitesses de dépôt étaient de l'ordre de 6 nm / h soit environ 6 Å / min. En fin de thèse, suite à de nombreuses ouvertures et recalibrations des conditions de dépôt, le flux était plutôt de l'ordre de 3 Å / min.

La bonne déposition de $BaTiO_3$ (001) est suivie en temps réel en RHEED (figure 25). Les tiges de diffraction indiquent bien que la déposition est 2D. Pour les dépôts les plus longs (6h), sans que cela ne soit systématique, il peut arriver que le fond devienne plus diffus et que les tiges se transforment en lignes de points à mesure que des îlots 3D se forment. Dans l'ensemble, nous avons réussi à garder le caractère 2D pour tous les échantillons.

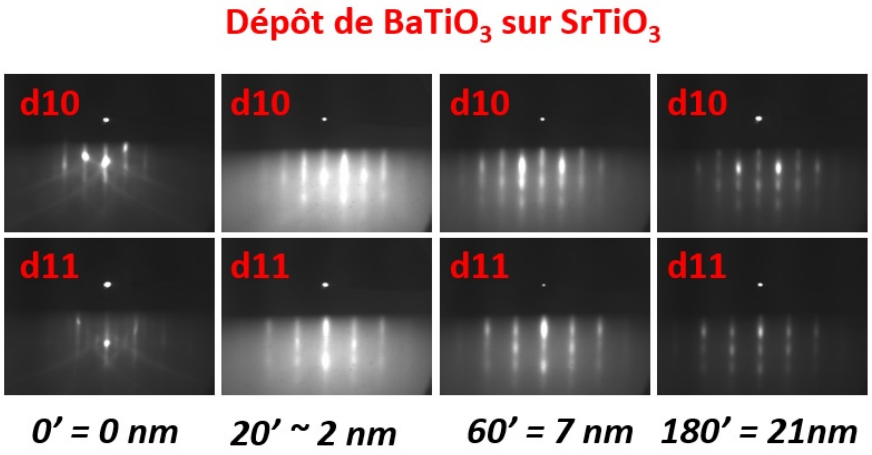

Figure 25: Clichés RHEED successifs au cours du temps lors d'un dépôt de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$.

Le spectre de spectroscopie de photoélectrons pour un échantillon de $BaTiO_3$ de 15 nm

d'épaisseur est visible sur la figure 26. Une source d'aluminium est utilisée, qui fournit des photons de la raie Kα à 1448.6 eV. Nous quantifions ensuite les pics de $Ba3d_{5/2}$, $Ti2p_{3/2}$ et O1s à partir de mesures plus précises, de manière à vérifier la bonne stoechiométrie en vérifiant les ratios Ba : 1, Ti : 1, O : 3. En pratique, le rapport Ti / Ba se trouve être inférieur à 1, suite à la formation en surface d'une couche riche en BaO [30]. Une solution pour se débarrasser de cette couche de BaO peut être de tremper l'échantillon dans un bain d'éthanol exposé aux ultrasons. En pratique cependant, le gain de stoechiométrie est compensé par une perte en qualité cristalline de surface, avec un cliché RHEED plus laiteux. Ce phénomène est tel, qu'il limite fortement la réussite ultérieure d'un dépôt de $CoFe_2O_4$, qui dépend d'un bon RHEED initial. En pratique, j'ai donc décidé de ne pas enlever la couche de BaO afin de conserver la grande qualité cristalline de la surface de la pérovskite et faciliter le dépôt du ferrite.

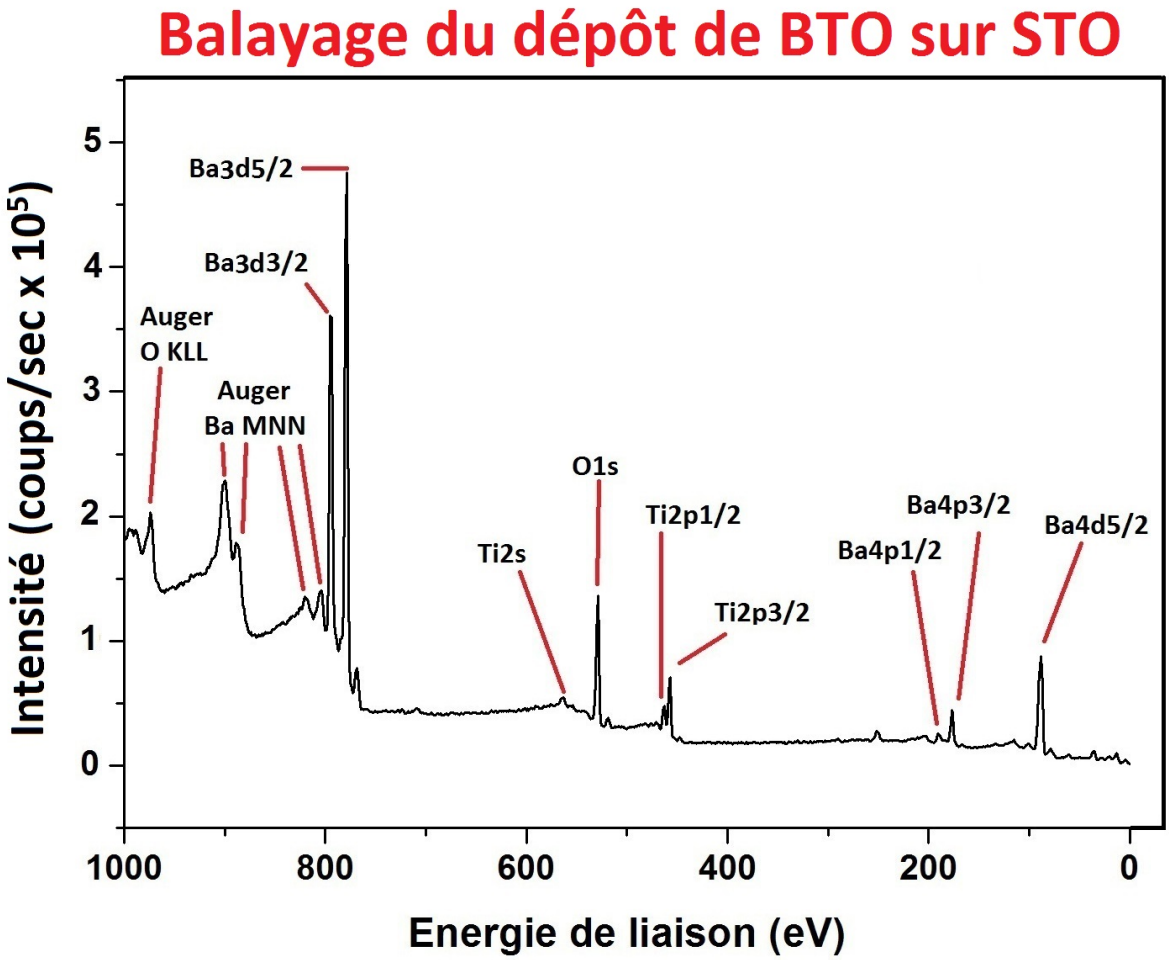

Figure 26: Spectre large de spectroscopie de photoélectrons X de la pérovskite $BaTiO_3$ en énergie de liaison, pour un dépôt de 15 nm de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$(Nb). La raie Kα de l'aluminium d'énergie 1486.6 eV est utilisée.

Dépôt de $CoFe_2O_4$ Pour avoir une plus grande isolation thermique de l'échantillon lors du dépôt de $CoFe_2O_4$, le porte échantillon utilisé pour les dépôts est différent de celui de $BaTiO_3$, ce qui implique qu'il y a une remise à l'air de l'échantillon entre les deux dépôts. Ainsi, un nettoyage par plasma d'oxygène atomique de $BaTiO_3$ est effectué de manière identique à celui du paragraphe précédent, pour enlever la couche de carbone formée en surface.

Le dépôt s'effectue toujours dans l'enceinte de MBE, sous ultravide et sous plasma d'oxygène atomique à un baratron de 4.2 tours et une puissance de 350W. Les températures de chauffage des sources métalliques sont de 1154°C pour le cobalt et 1171°C pour le fer.

Les diagrammes RHEED sont très dépendants de la qualité initiale du cliché RHEED de la pérovskite. Ainsi, le dépôt est 2D seulement si la surface initiale est aussi 2D. Il est intéressant de préciser qu'un dépôt long améliore le diagramme RHEED de $CoFe_2O_4$. Un dépôt long permet même parfois de rattraper un mauvais départ. Ainsi la stratégie générale adoptée a été de conserver les dépôts de pérovskite de meilleure qualité cristalline pour les dépôts de ferrite courts, et ceux de qualité plus moyenne pour les dépôts longs. Il faut un minimum de 15 à 35 minutes pour que les tiges spinelles apparaissent bien, soit environ 1-2 nm minimum. Dans l'ensemble, la grande majorité des ferrites obtenus sont de bonne qualité cristalline, un exemple typique est donné en figure 27.

Le spectre correspondant en spectroscopie de photoélectrons pour $CoFe_2O_4$ est reporté sur la figure 28. Pour la source de photons on privilégie une anode de magnésium, avec la raie Kα à 1253.6 eV. Afin de bien séparer les pics de photoémission des pics Auger, des mesures plus fines sont effectuées sur les pics de $Co2p_{3/2}$, $Fe2p_{3/2}$ et O1s, et permettent de confirmer la bonne stoechiométrie du dépôt. Ces spectres sont davantage détaillés dans la sous-partie suivante.

3.1.2 La répartition des cations au sein du ferrite $CoFe_2O_4$

Pour rappel, la structure de $CoFe_2O_4$ est détaillée dans la partie 1.3.2.

Objectif Le paramètre d'inversion du spinelle est un paramètre important pour l'étude de notre système. En effet, les propriétés d'un cation métallique sont différentes selon si celui-ci se trouve dans un site octaédrique *Oh* ou tétraédrique *Td*. Ce concept est largement illustré dans la référence [45] pour $MnFe_2O_4$, qui montre en particulier que pour un ion magnétique, le moment magnétique porté est différent selon le site *Oh* ou *Td*. Ceci entraîne qu'à l'échelle macroscopique, le paramètre d'inversion du spinelle change radicalement l'aimantation de l'échantillon. Ainsi, une étude qui se veut exhaustive de notre système ne peut s'affranchir de la détermination de la répartition des cations au sein des différents sites cristallins de la ferrite.

Pour rappel, la distribution des ions de la structure spinelle suit la formule :

$[Fe_yCo_{1-y}]_{Td}[Fe_{2-y}Co_y]_{Oh}O_4$, avec y le paramètre d'inversion du spinelle. Notre structure

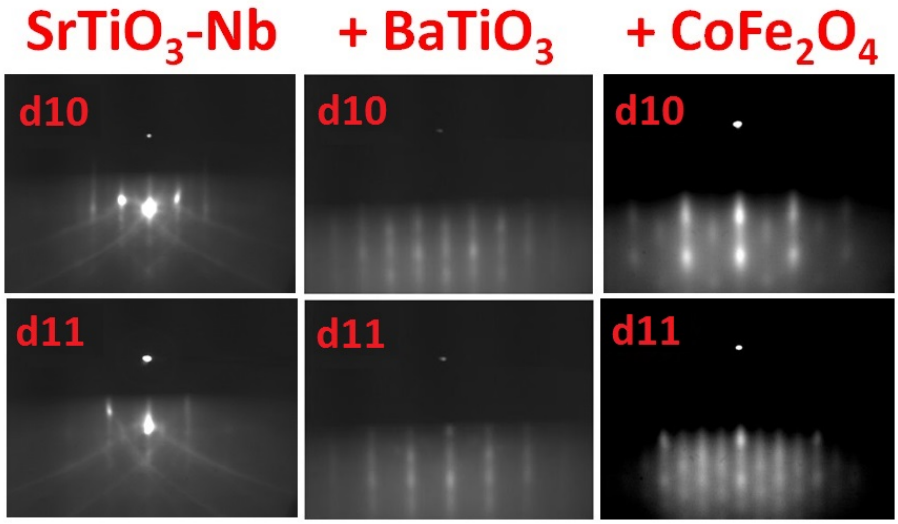

Figure 27: Clichés RHEED finaux à chaque étape de la réalisation d'un échantillon d'un échantillon de 6 nm de $CoFe_2O_4$ sur 15 nm de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$(Nb). A gauche, le substrat de $SrTiO_3$ avant dépôt. Au milieu, les clichés pour $BaTiO_3$ en fin de dépôt, qui sont ceux sur lesquels $CoFe_2O_4$ sera déposé. A droite, clichés RHEED du spinelle $CoFe_2O_4$ en fin de dépôt. Les tiges spinelles sont bien visibles.

spinelle sera considérée comme normale si les ions Co^{2+} sont tous en sites tétraédriques, et les ions Fe^{3+} tous en site octaédriques, soit $y=0$. Elle sera inverse si tous les ions Co^{2+} sont en site octaédriques, et les ions Fe^{3+} répartis de manière égale entre les sites *Oh* et *Td*, soit y=1. A partir de calculs d'énergies de réseau, il est montré que les ions Co^{2+} préfèrent les sites *Oh* dans $CoFe_2O_4$, on s'attend donc à un comportement de type spinelle inverse [46]. En pratique, y est généralement inférieur à 1, en particulier dans les films minces [32]. En effet, dans un spinelle XFe_2O_4 il peut y avoir une migration des ions X^{2+} entre les différents sites *Oh* et *Td,* menant à des structures spinelles mixtes dont le moment magnétique et la structure de bandes peuvent varier sensiblement par rapport au cas idéal.

Le paramètre d'inversion de spinelle a été déterminé selon deux méthodes pour 3 échantillons d'épaisseurs 11 à 15 nm [47], la première par dichroïsme magnétique de rayons X, la deuxième à partir des spectres XPS des cations dans $CoFe_2O_4$.

Un résumé des propriétés des 3 échantillons est consigné sur le tableau 2. La stoechiométrie et les épaisseurs ont été volontairement modifiées afin de vérifier la stabilité du paramètre d'inversion de spinelle par rapport aux conditions de dépôt.

Mesures XMCD Les spectres XMCD ont été obtenus sur la ligne DEIMOS du synchrotron SOLEIL. DEIMOS est une ligne de lumière dédiée à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques à partir de lumière polarisée. Le principal avantage de l'XMCD sur d'autres

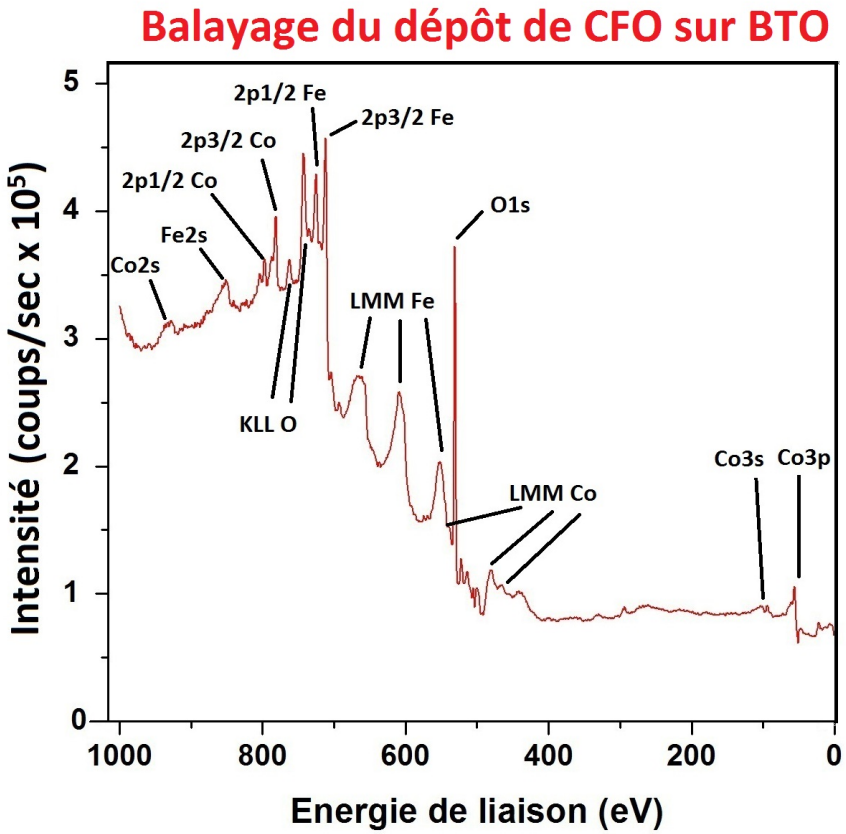

Figure 28: Spectre large de spectroscopie de photoélectrons X de la pérovskite $CoFe_2O_4$ en énergie de liaison, pour un échantillon de 6 nm de $CoFe_2O_4$ sur 15 nm de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$(Nb). La raie Kα du magnésium d'énergie 1253.6 eV est utilisée.

Echantillon	**n°1**	**n°2**	**n°3**
Epaisseur $BaTiO_3$ (nm)	15	13	11
Epaisseur $CoFe_2O_4$ (nm)	6	6	6
Substrat $SrTiO_3$ dopé Nb 1%	oui	oui	non
XPS Co/Fe	0.28	0.48	0.63
Paramètre d'inversion de spinelle y_{XMCD}	0.90	0.80	0.90
Paramètre d'inversion de spinelle y_{XPS}	0.808	0.806	0.824
% $Fe^{3+}{}_{Oh}$ en XMCD	55%	60%	55%
% $Fe^{3+}{}_{Oh}$ en XPS	59.6%	59.7%	58.8%

Table 2: Principales caractéristiques des échantillons $CoFe_2O_4/BaTiO_3/SrTiO_3$ utilisés

techniques pour investiguer le comportement magnétique d'un échantillon est sa sélectivité chimique et orbitale. La gamme d'énergie est 350 - 2500 eV, ce qui nous a permis l'étude du seuil L_3 du Fe autour de 716.7eV. La résolution en énergie E/ΔE est comprise entre 6000 et 10 000. Les caractéristiques de la ligne [48] nous ont permis d'obtenir des spectres de bonne qualité malgré la faible épaisseur de ferrite utilisée sur nos échantillons (6 nm). Les mesures ont été réalisées à 4K, avec un angle d'incidence de 30° par rapport à la surface, et un champ magnétique de 5T le long de la direction du faisceau.

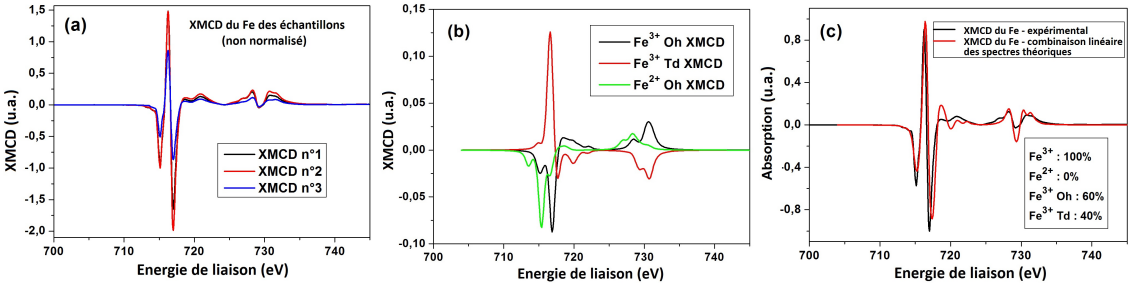

Figure 29: (a) Spectres XMCD expérimentaux autour des seuils $L_{2,3}$ du Fe dans les échantillons décrits dans le tableau 2 (b) Spectres XMCD théoriques pour Fe^{3+} *Oh*, Fe^{3+} *Td* et Fe^{2+} *Oh* (c) Spectre XMCD expérimental d'un des échantillons approché par méthode des moindres carrés à partir des spectres théoriques

Les courbes expérimentales, théoriques et ajustées pour les 3 échantillons étudiés sont reportés sur la figure 29. Nous observons que la forme des courbes expérimentales est similaire pour les 3 échantillons, signifiant que la structure électronique moyenne du Fe est similaire pour les 3 échantillons. De plus, leur comportement est plutôt conforme à celui d'un spinelle inverse. Ces courbes ont été approchées par une combinaison linéaire de spectres théoriques [44, 49] de Fe^{3+} en sites *Oh* et *Td* et de Fe^{2+} en site Oh. Fe^{2+} *Td* n'a pas été considéré car il n'existe pas en site tétraédrique [44]. Ces spectres théoriques proviennent d'une étude théorique des multiplets d'atomes dans un champ cristallin de P. Sainctavit [44, 50], en prenant en compte les configurations électroniques 3d occupées, le champ cristallin, le couplage spin-orbite et les interactions électron-électron dans le Fe, ainsi que l'hybridation des électrons 3d des autres électrons de valence.

Les courbes théoriques ont permis d'approcher les courbes expérimentales par la méthode des moindres carrés. On note l'absence (sous 1%) de Fe^{2+}, prouvant la bonne oxydation de nos ferrites. Le pourcentage de Fe^{3+} en sites *Oh* est de 55%, 60% et 55% pour les échantillons 1, 2 et 3, correspondant à des paramètres d'inversion de spinelle de y_1=0.9, y_2=0.8 et y_3=0.9 (cf table 2). La structure est donc bien majoritairement spinelle inverse.

Traitement des spectres XPS du Co et Fe dans $CoFe_2O_4$ Les spectres XPS du Co et du Fe obtenus à notre laboratoire 'bruts' (avant traitement) sont donnés en figure 30.

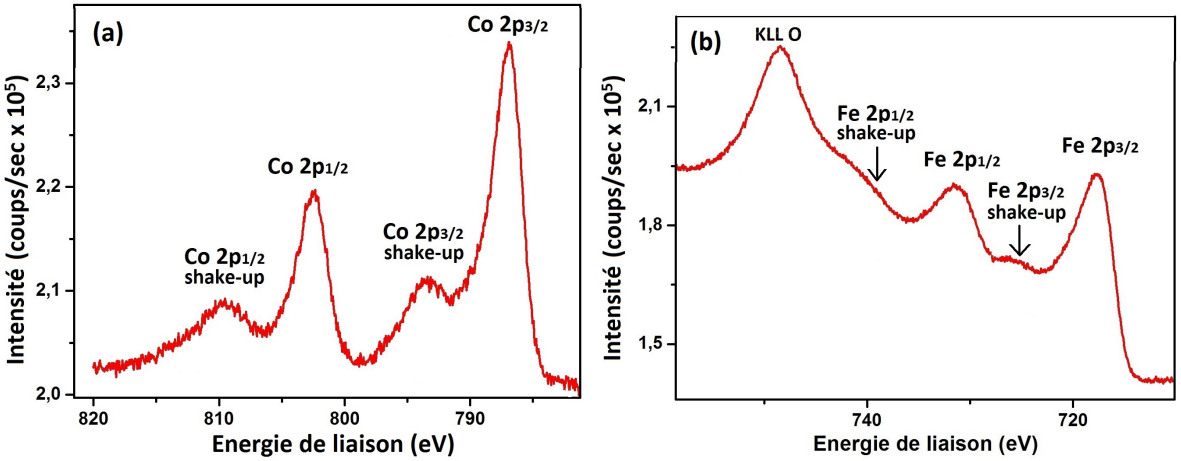

Figure 30: (a) Spectre XPS du Co dans $CoFe_2O_4$ de l'échantillon n°3 (b) Spectre XPS du Fe dans $CoFe_2O_4$ de l'échantillon n°3

Un premier traitement quantitatif des courbes peut être réalisé pour déterminer la stoechiométrie des échantillons. Pour cela, nous calculons l'aire des pics de $Co2p_{3/2}$ et de $Fe2p_{3/2}$ (soit sites *Oh*, *Td* et shake-up) au-dessus d'un fond de type Shirley (proportionnel à l'intensité du signal). Les aires relatives sont ensuite corrigées à l'aide des facteurs de Scoffield correspondants [51]. Nous avons choisi d'estimer le rapport Co/Fe via le rapport des aires des pics $Co2p_{3/2}$ et de $Fe2p_{3/2}$. Les pics $2p_{3/2}$ ont été choisis au détriment des $2p_{1/2}$ du fait d'une plus grande intensité de signal et donc d'un meilleur rapport signal sur bruit. Cette décomposition en pics *Oh* et *Td* est habituelle dans le Fe [52], et nous avons procédé de même pour le Co.

Pour déterminer la répartition des cations dans les différents sites *Oh* et *Td*, il est nécessaire d'adopter une méthode reproductible, basée sur les propriétés physiques du matériau en termes de structure électronique. Nous avons traité séparément le Co et le Fe.

Une décomposition raisonnable des spectres XPS doit s'appuyer sur un nombre limité de contributions et un ensemble de contraintes permettant un résultat reproductible en accord avec les principes physiques. Pour le Co, nous avons ainsi adopté les contraintes suivantes. Le fond utilisé a toujours été de type Shirley, couvrant la gamme d'énergie $Co2p_{3/2}$ et $Co2p_{1/2}$. Ensuite, nous avons imposé la nécessité d'obtenir le même paramètre d'inversion entre $Co2p_{3/2}$ et $Co2p_{1/2}$. Cette contrainte est relâchée en fin de fit pour permettre la convergence si l'écart est inférieur à 2% de la valeur centrale. La troisième contrainte provient de l'approximation des bandes rigides vis à vis de la continuité de l'environnement perçu pour les différents sites. Elle impose de conserver la différence d'énergie $E_{Co\text{-}Oh}$-$E_{Co\text{-}Td}$ pour chaque configuration électronique $Co2p_{3/2}$ et $Co2p_{1/2}$. Cette contrainte est relachée à la fin et acceptée s'il n'y a pas d'écart de

plus de 0.1eV à la valeur centrale. Le shake-up est large et contient un ensemble de différents pics, et sera approché de manière fiable par un pic unique. Pour la même raison, nous ne fixons aucunes contraintes sur sa position en énergie.

A partir de ces contraintes, nous obtenons un fit unique et reproductible, indépendant de la configuration initiale des paramètres du logiciel pour approcher les spectres expérimentaux, comme observé sur la figure 31 et le tableau 3. Les spectres du Co sont donc une bonne référence pour cette étude.

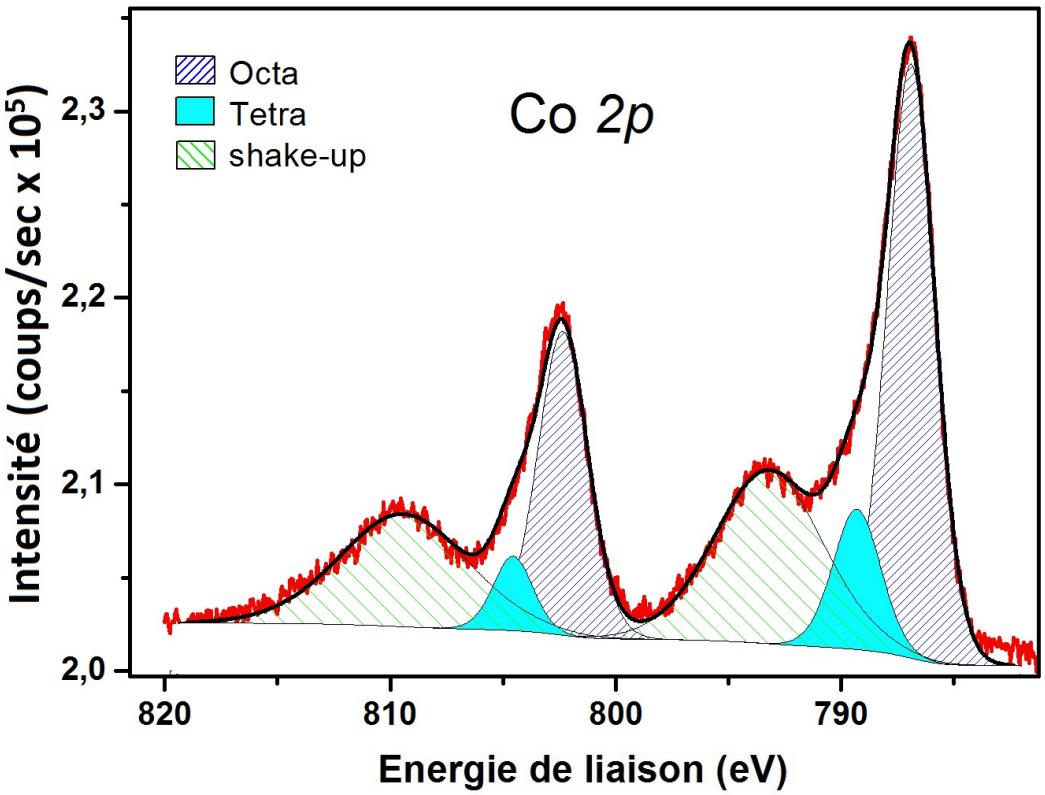

Figure 31: Spectre XPS du Co dans $CoFe_2O_4$ utilisant les contraites détaillées dans le texte, pour l'échantillon n°3

Le cas du Fe est plus compliqué. En effet, nous avons observé qu'avec les mêmes contraintes, le résultat final dépend des paramètres initiaux. Cela est dû à la plus grande largeur des pics, et à la présence de la raie Auger KLL de l'oxygène qui se mélange au shake-up du $Fe2p_{1/2}$. Cependant, en imposant un paramètre d'inversion de spinelle égal à celui de Co (étant donné qu'il s'agit du même échantillon), et en étendant le fond de référence du spectre Shirley jusqu'au pic Auger KLL de l'oxygène, approché aussi, nous parvenons à modéliser de manière reproductible le Fe, comme sur la figure 32 et la table 3.

Les paramètres d'inversion trouvés sont de 80.8%, 80.6% et 82.4% pour les échantillons 1, 2 et 3 en bon accord avec les résultats d'XMCD (tableau 2), et avec le comportement spinelle

Echantillon n°3	Co	Fe
$2p_{3/2}$ *Oh*	786.95 eV	717.50 eV
$2p_{3/2}$ *Td*	789.35 eV	720.15 eV
$2p_{3/2}$ shake-up	793.35 eV	725.65 eV
$2p_{1/2}$ *Oh*	802.35 eV	731.65 eV
$2p_{1/2}$ *Td*	804.6 eV	733.05 eV
$2p_{1/2}$ shake-up	809.5 eV	740.6 eV

Table 3: Position en énergie des pics dans les spectres XPS d'approchement des valeurs expérimentales, pour l'échantillon n°3

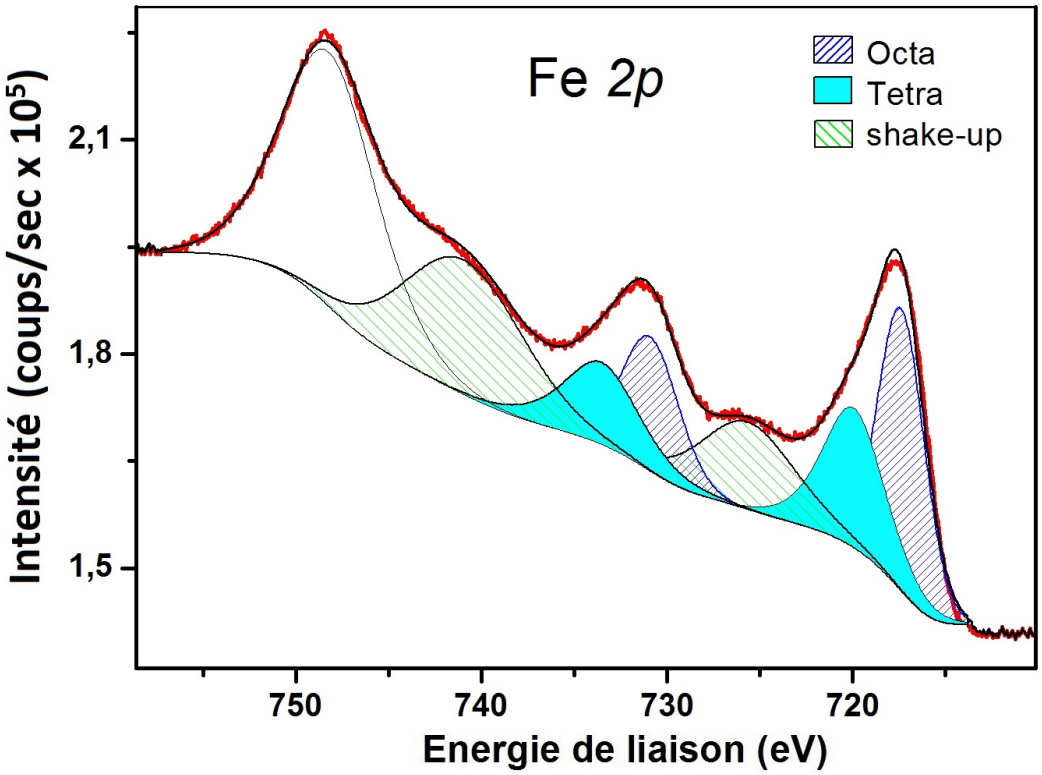

Figure 32: Spectre XPS du Fe dans $CoFe_2O_4$ utilisant les contraites détaillées dans le texte, pour l'échantillon n°3

inverse attendu pour le ferrite $CoFe_2O_4$. Il est à noter que ces valeurs sont proches malgré les différences d'épaisseurs d'échantillon et de stoechiométrie ce qui montre la stabilité du paramètre d'inversion de spinelle malgré les variations de conditions de dépôt. Ce résultat est important pour la comparaison ultérieure des échantillons, car il permet de minorer l'éventuel rôle de ce paramètre, essentiellement constant, pour l'étude des variations d'autres paramètres dans les parties suivantes.

3.1.3 Conclusion

Avec notre méthode d'élaboration, les échantillons sont produits de manière contrôlée et reproductible. La cristallinité est bonne, ainsi que leur stoechiométrie qui peut être modulée. De petites variations d'épaisseur ou de stoechiométrie volontairement induites ne modifient pas particulièrement le paramètre d'inversion de spinelle, qui reste donc stable et indicateur d'une configuration majoritairement spinelle inverse.

De plus, l'absence de Fe^{2+} prouve la bonne oxydation de nos échantillons (ce paramètre est notamment important pour des utilisations en jonctions tunnel [32]).

Nous avons donc ainsi un système $CoFe_2O_4$ / BaTiO3 de bonne qualité, bien contrôlé, et de conditions de synthèse reproductibles. C'est un prérequis indispensable pour l'étude des propriétés structurales, et magnétiques et ferroélectriques qui suivent.

3.2 Propriétés structurales

La production des échantillons étant bien maîtrisée, il convient donc dans un second temps de procéder à leur étude détaillée.

Dans cette partie, je présente l'étude des propriétés structurales des films minces de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$.

La stratégie adoptée a été de réaliser une matrice d'échantillons de différentes épaisseurs de films minces de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$, de manière à pouvoir étudier l'évolution des propriétés structurales avec l'épaisseur de chacune des couches. Cette étude a été faite par diffraction des rayons X en géométrie de surface, en deux temps : tout d'abord, une matrice d'échantillons a été étudiée sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL, puis une autre matrice d'échantillons, complétant la première en termes d'épaisseurs, a plus tard été étudiée sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL. La liste des échantillons, leurs épaisseurs et la nomenclature adoptée sont résumés dans le tableau 4.

Etude A (SIXS) et B (DiffAbs)	**A**	**A**	**A**	**B**	**B**	**B**
Epaisseurs	CFO 2.2 nm	CFO 4.4 nm	CFO 6.6 nm	CFO 5 nm	CFO 10 nm	CFO 15 nm
BTO 7 nm	$A_{1,1}$	$A_{1,2}$	$A_{1,3}$	$B_{1,1}$	$B_{1,2}$	$B_{1,3}$
BTO 14 nm	$A_{2,1}$	$A_{2,2}$	$A_{2,3}$	$B_{2,1}$	$B_{2,2}$	$B_{2,3}$
BTO 21 nm	$A_{3,1}$	$A_{3,2}$	$A_{3,3}$	$B_{3,1}$	$B_{3,2}$	$B_{3,3}$
Substrat $SrTiO_3$	Non dopé	Non dopé	Non dopé	Dopé Nb 1%	Dopé Nb 1%	Dopé Nb 1%

Table 4: Nomenclature adoptée pour les échantillons utilisés lors des mesures de diffraction de surface en synchrotron. La première étude a été réalisée sur la ligne SIXS, et sera indexée $A_{i,j}$ la seconde étude sur DiffAbs indexée $B_{i,j}$, avec i l'indice d'épaisseur de $BaTiO_3$(BTO) dans l'étude considérée, et j l'incide d'épaisseur de $CoFe_2O_4$ (CFO).

3.2.1 Evolution des contraintes avec l'épaisseur des films

Les mesures ont été réalisées par diffraction de rayons X en incidence rasante (*Grazing Incidence X-ray Diffraction* en Anglais, ou GIXD) à une énergie de 15 keV, avec un flux de photons entre 10^{12} et 10^{13} photons par seconde selon la ligne (voir partie 2.2.1). Les diffractomètres des lignes SIXS et DiffAbs ont été utilisées pour réaliser une cartographie HKL de l'espace réciproque pour les différents échantillons.

Nous nous attendons à une représentation de l'espace réciproque telle que présentée sur la figure 33. Les règles d'extinction pour les matériaux $SrTiO_3$ de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, $BaTiO_3$

de groupe d'espace P4mm et $CoFe_2O_4$ de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, tous à température ambiante, permettent l'existence de pics intenses pour H, K et L de même parité. Pour H, K et L de parité différentes, les calculs de facteurs de structure imposent des intensités de pics très faibles ou nulles (interférences destructives) et ces pics ne sont pas représentés sur le schéma de la figure 33. Le paramètre de maille de $CoFe_2O_4$ étant de l'ordre du double de celui des deux pérovskites, un pic de Bragg 111 sera proche dans l'espace réciproque des pics 222 de $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$.

Pour rappel, les paramètres de maille volumiques des couches traitées sont de 3.905 Å pour $SrTiO_3$, 3.992 Å dans le plan et 4.036 Å hors plan pour $BaTiO_3$, et 8.392 Å pour $CoFe_2O_4$.

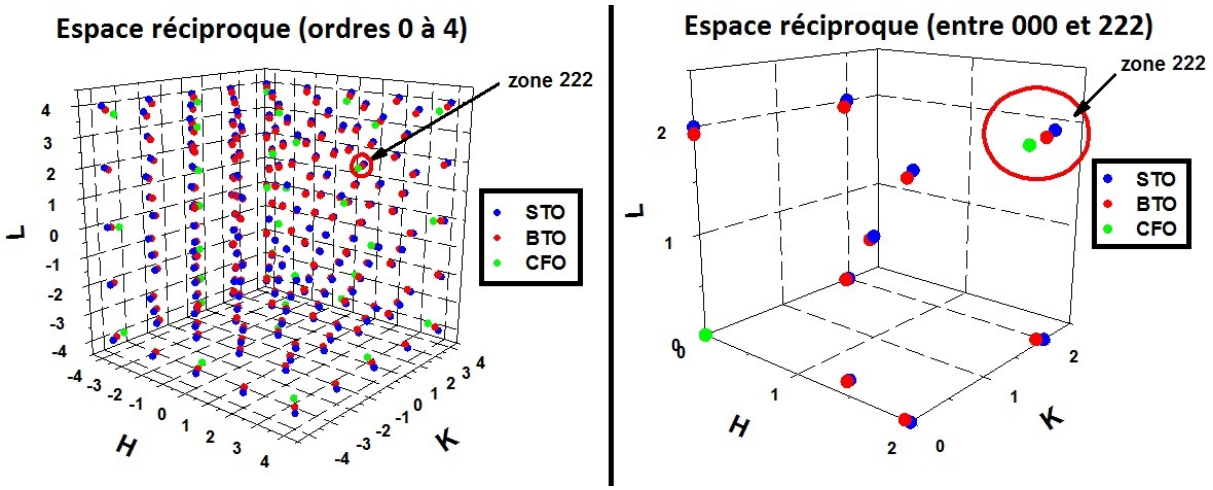

Figure 33: Représentation schématique dans l'espace réciproque des pics de Bragg pour $SrTiO_3$ (STO), $BaTiO_3$ (BTO) et $CoFe_2O_4$ (CFO). Les axes HKL sont représentés en unités du réseau réciproque du substrat $SrTiO_3$ (001). STO, BTO et CFO sont considérés avec leurs paramètres de maille bulk à température ambiante.

L'obtention d'une carte HKL de l'espace réciproque pour les différents échantillons est particulièrement utile si l'on considère des pics de Bragg non spéculaires : elle nous permet d'obtenir simultanément une information dans et hors du plan pour les différents films, au sein d'une même représentation graphique, telle que sur la figure 34 pour un pic asymétrique 222 de l'échantillon $B_{1,3}$. Le choix de ce pic n'est pas anodin, car d'après la figure 33, c'est une région de l'espace réciproque où les pics des deux films et du substrat sont censés être présents et intenses. Et en effet, sur la figure 34 nous voyons clairement le pic de Bragg du substrat $SrTiO_3$, dans un espace que nous avons paramétré pour qu'il coïncide avec les coordonnées 2,2,2. Les ellipses associées aux pics du $BaTiO_3$ et du $CoFe_2O_4$ sont aussi bien visible sur cet exemple. L'intensité de ces pics augmente avec l'épaisseur des films tout simplement à cause de l'augmentation de la quantité de matière sondée.

Pour la série A, des cartographies 222 ou 402 ont aussi été réalisées sur différents échantillons de manière alternée. La 402 est plus loin dans l'espace réciproque donc donne une meilleure

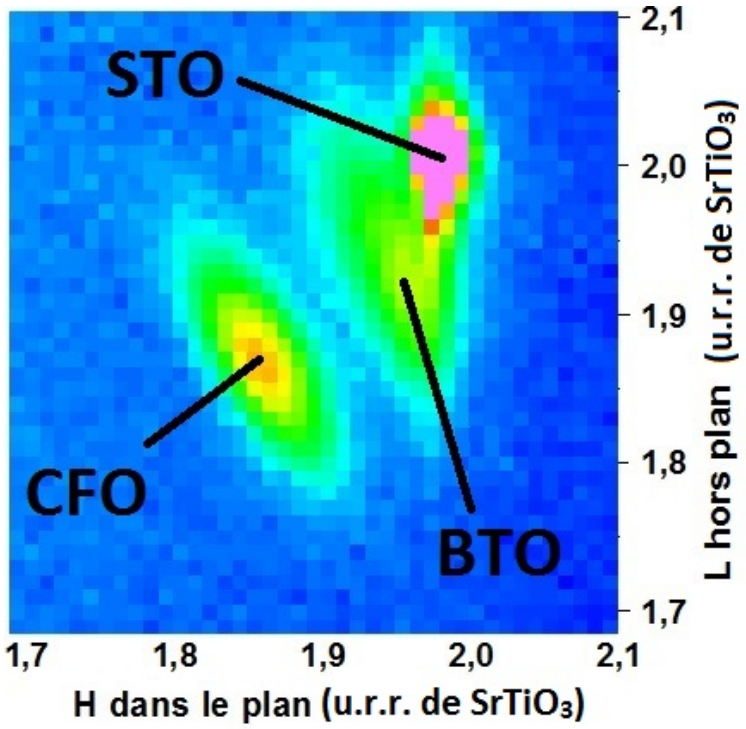

Figure 34: Exemple de cartes HKL autour du pic asymétrique 222 dans l'espace réciproque pour l'échantillon $B_{1,3}$. L'abscisse H indexe le paramètre dans le plan, et l'ordonnée L le paramètre hors du plan. H et L sont donnés en unités du réseau réciproque du substrat $SrTiO_3$ (001). Les coordonnées des cartes sont indexées entre 1.7 et 2.1 dans les deux directions, avec la coordonnée (H=K ; L) = (2.0 ; 2.0) correspondant au pic de Bragg du substrat $SrTiO_3$ (STO). Sur la carte sont visibles également les pics correspondant aux films minces de $BaTiO_3$ (BTO) et $CoFe_2O_4$ (CFO).

résolution en paramètre de maille mais a un signal plus faible. Comme les pics sont déjà bien séparés sur la 222, c'est celle-ci qui a été adoptée pour nos mesures. Ainsi pour la série B, étudiée ultérieurement, nous avons choisi de cartographier pour chacun des échantillons le pic 222 exclusivement (figure 35).

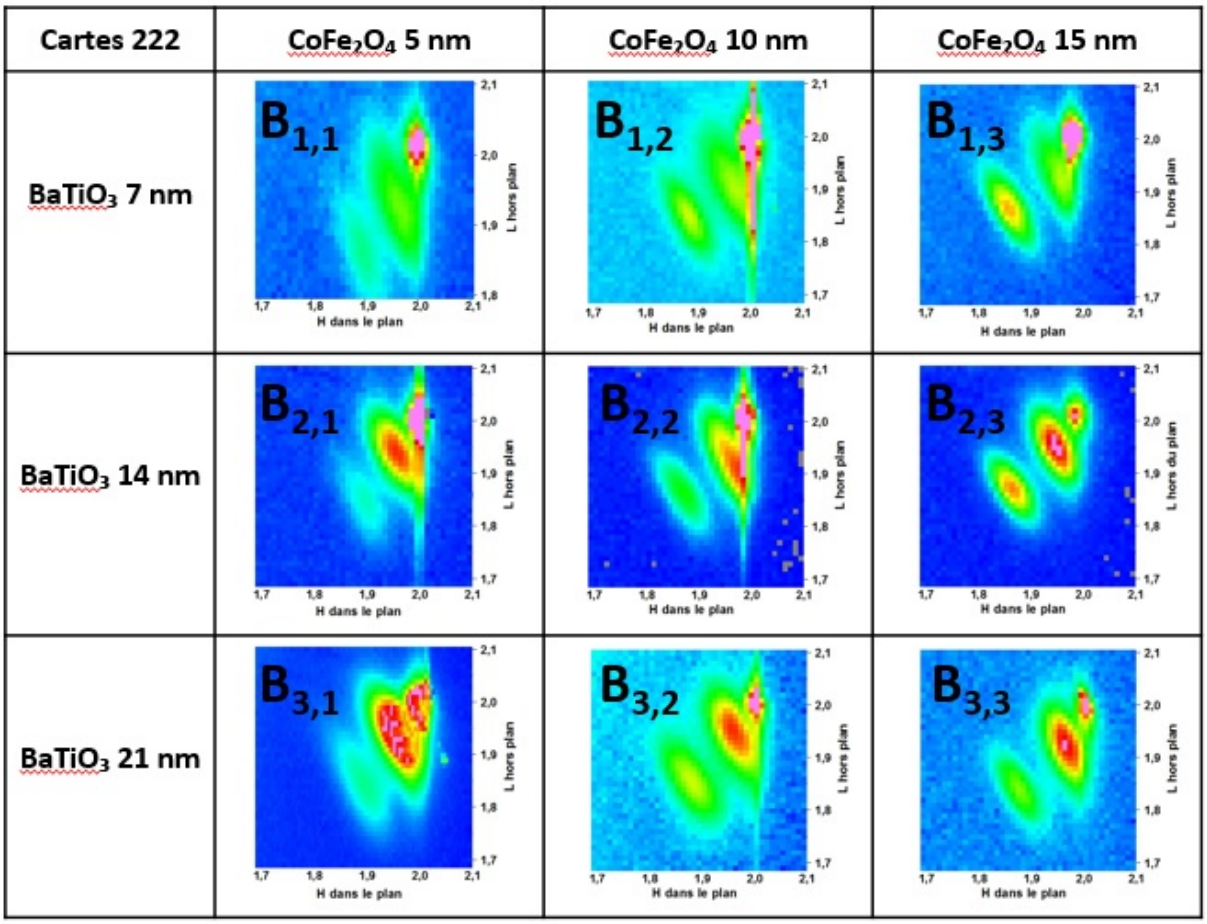

Figure 35: Cartes HKL autour du pic asymétrique 222 dans l'espace réciproque pour les échantillons de la série B. L'abscisse H indexe le paramètre dans le plan, et l'ordonnée L le paramètre hors du plan. H et L sont donnés en unités du réseau réciproque du substrat $SrTiO_3$ (001). Les coordonnées des cartes sont indexées entre 1.7 et 2.1 dans les deux directions, avec la coordonnée (H=K ; L) = (2.0 ; 2.0) correspondant au pic de Bragg du substrat $SrTiO_3$.

Contrainte des films L'étude de ces cartes est instructive à deux niveaux. Tout d'abord, l'observation des directions des axes des ellipses associées aux pics asymétriques de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ informe sur les directions principales de contraintes. On attend que l'axe de l'ellipse corresponde au ratio des coefficients élastiques. Ici, par exemple, si l'axe est proche de la verticale, avec un rapport de largeur d'ellipse grand axe sur petit axe très supérieur à 1, la contrainte est très forte dans le plan, et les mailles compensent cette contrainte avec une plus

grande distribution hors plan. Alors que pour un grand axe d'ellipse oblique, et un rapport d'ellipse grand axe sur petit axe plus proche de 1, les contraintes se distribuent équitablement dans et hors plan.

Le comportement global observé ici est une plus grande contrainte dans le plan pour des films minces, et une contrainte qui diminue avec l'épaisseur des films. Ce comportement est illustré par la figure 36. Le pic 222 de $BaTiO_3$ de l'échantillon $A_{1,2}$ est très proche de celui du substrat en paramètre de maille, et la contrainte dans le plan est forte. Ceci s'explique par l'influence du substrat dont le paramètre de maille est 3.905 Å ce qui est inférieur aux valeurs du titanate de baryum bulk, d'où une importante contrainte de compression dans le plan. Pour des films d'épaisseur de $BaTiO_3$ plus importante, cette contrainte diminue et les directions des ellipses devient plus oblique, le ratio des largeurs de l'ellipse diminue, comme pour $B_{2,2}$ et $B_{3,3}$ (figure 36).

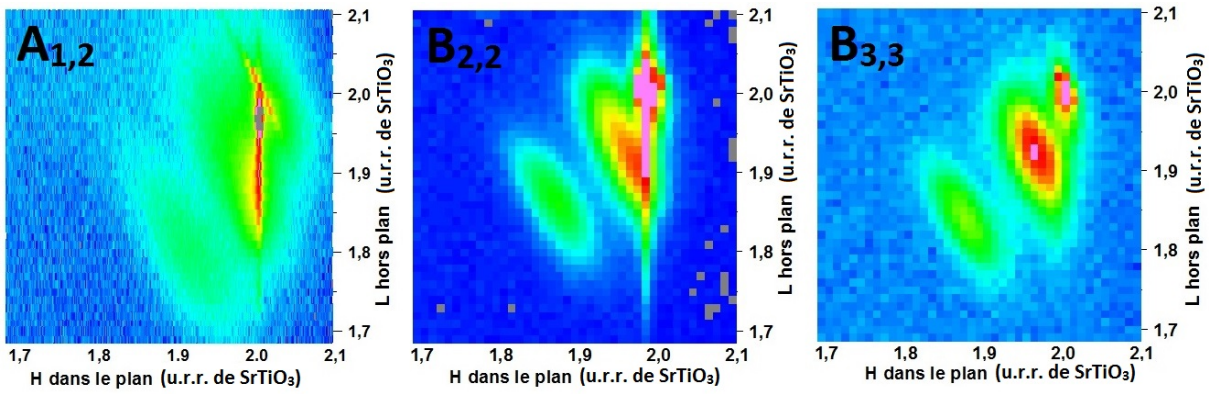

Figure 36: Cartes HKL autour du pic asymétrique 222 dans l'espace réciproque pour les échantillons $A_{1,2}$, $B_{2,2}$ et $B_{3,3}$. Les contraintes dans le plan sont plus importantes pour les couches les plus minces, avec des pics asymétriques très peu large selon H et plus dilatées selon L. Cette asymétrie est moins marquée pour les films plus épais marquant une relaxation des contraintes plus isotrope.

Ce comportement se retrouve également pour $CoFe_2O_4$ mais de manière moins visible que pour $BaTiO_3$. Deux explications peuvent être fournies. La première est l'ordre des couches : $BaTiO_3$ est en contact direct avec le substrat, alors que $CoFe_2O_4$ voit la pérovskite s'intercaler. La deuxième explication consiste dans le module d'Young des films, qui est de l'ordre de 70 GPa pour $BaTiO_3$ et de 188 GPa pour $CoFe_2O_4$ [33]. Ainsi le ferrite se déformera 2.5 fois moins que $BaTiO_3$ face aux mêmes contraintes mécaniques.

Paramètres de maille Les cartes HKL permettent, outre les contraintes des films, de remonter aux paramètres de maille dans le plan et hors plan des films minces de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$. Les intensités mesurées le long des grands et petits axes des ellipses pour les différents films

définissent une gaussienne dont le centre permet de déterminer les paramètres de maille. Sur la figure 37, un exemple est donné avec l'intensité du grand axe de l'ellipse qui définit une gaussienne et permet de déterminer le petit axe de l'ellipse orthogonal, ce qui permet finalement de trouver son centre. Comme le substrat $SrTiO_3$ a un paramètre de maille de 3.905 Å et est centré aux coordonnées (222), il est facile de remonter à $a_{BTO} = \frac{h_{STO}}{h_{BTO}}.\frac{n_{BTO}}{n_{STO}}.a_{STO}$ ou $c_{BTO} = \frac{l_{STO}}{l_{BTO}}.\frac{n_{BTO}}{n_{STO}}.c_{STO}$ avec n l'ordre du pic de diffraction valant 2 pour STO et BTO et 4 pour CFO.

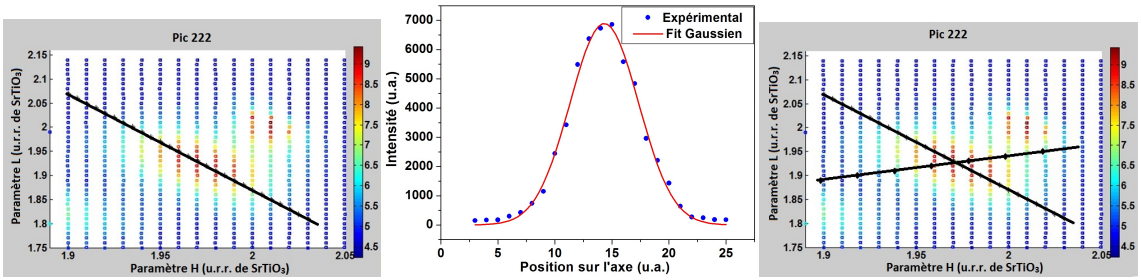

Figure 37: Exemple d'ajustement de la carte du pic asymétrique 222 du réseau réciproque avec (a) approchement du grand axe de l'ellipse du pic; (b) intensité mesurée sur chacun des points du grand axe de l'ellipse du pic 222, forme gaussienne; (c) petit axe de l'ellipse déterminé grâce à la position du centre de l'ellipse en (b)

Ces calculs, effectués sur chacune des cartes disponibles, ont permis de déterminer les paramètres de maille pour la pérovskite et le ferrite de quasiment l'ensemble des échantillons étudiés (tableaux figures 38 et 39). Les échantillons dont l'épaisseur de ferrite était trop faible n'ont pas permis de collecter un signal suffisant pour procéder à un ajustement raisonnable des cartes expérimentales. Notons qu'il y a une incertitude d'environ 0.02 Å sur le paramètre de maille dû à la manière dont a été réalisé l'ajustement, ainsi qu'une incertitude d'environ 0.3 nm sur l'épaisseur.

La même tendance générale déduite des contraintes est également visible sur ces valeurs. Ainsi sur la figure 40 nous constatons en effet qu'une augmentation de l'épaisseur de $BaTiO_3$ (à épaisseur de $CoFe_2O_4$ constante) diminue les contraintes dans le plan du film, en faisant tendre les paramètres de maille vers les valeurs du bulk tétragonal (à 300K, $a_{BTO\text{-}bulk}$= 3.992 Å et $c_{BTO\text{-}bulk}$ = 4.036 Å). Cette évolution est conforme avec celle observée par l'équipe de Suzuki *et al.* [53] pour des films minces de $BaTiO_3$ sur substrat $SrTiO_3$. Entre les valeurs extrémales de la figure 40, on a en effet un désaccord de paramètre de maille dans le plan pour $BaTiO_3$ qui passe de $\frac{\delta a}{a} = 1.9\%$ au plus contraint à $\frac{\delta a}{a} = 0.1\%$ au plus relaxé.

Ce comportement se retrouve également pour $CoFe_2O_4$. Une augmentation de l'épaisseur du film de $CoFe_2O_4$ (à épaisseur de $BaTiO_3$ constante) diminue les contraintes dans le plan de $CoFe_2O_4$, et ses paramètres de maille s'approchent des valeurs du bulk cubique (à 300K,

Série A - Paramètres de maille		$CoFe_2O_4$ 2.2 nm		$CoFe_2O_4$ 4.4 nm		$CoFe_2O_4$ 6.6 nm	
		a	c	a	c	a	c
$BaTiO_3$ 7 nm	BTO	a_{BTO} = 3,911 Å	c_{BTO} = 4,108 Å	a_{BTO} = 3,936 Å	c_{BTO} = 4,102 Å	a_{BTO} = 3,917 Å	c_{BTO} = 4,115 Å
	CFO	a_{CFO} = ND	c_{CFO} = ND	a_{CFO} = 8,182 Å	c_{CFO} = 8,645 Å	a_{CFO} = 8,172 Å	c_{CFO} = 8,508 Å
$BaTiO_3$ 14 nm	BTO	a_{BTO} = 3,925 Å	c_{BTO} = 4,098 Å	a_{BTO} = 3,970 Å	c_{BTO} = 4,064 Å	a_{BTO} = 3,940 Å	c_{BTO} = 4,099 Å
	CFO	a_{CFO} = ND	c_{CFO}= ND	a_{CFO} = ND	c_{CFO}= ND	a_{CFO} = 8,249 Å	c_{CFO} = 8,500 Å
$BaTiO_3$ 21 nm	BTO	a_{BTO} = 3,932 Å	c_{BTO} = 4,086 Å	a_{BTO} = 3,980 Å	c_{BTO} = 4,049 Å	a_{BTO} = 3,997 Å	c_{BTO} = 4,026 Å
	CFO	a_{CFO} = ND	c_{CFO} = ND	a_{CFO} = ND	c_{CFO} = ND	a_{CFO} = 8,289 Å	c_{CFO} = ND

Figure 38: Liste des paramètres de maille des échantillons de la série A.

Série B - Paramètres de maille		$CoFe_2O_4$ 5 nm		$CoFe_2O_4$ 10 nm		$CoFe_2O_4$ 15 nm	
		a	c	a	c	a	c
$BaTiO_3$ 7 nm	BTO	a_{BTO} = 3,970 Å	c_{BTO} = 4,049 Å	a_{BTO} = 3,954 Å	c_{BTO} = 4,080 Å	a_{BTO} = 3,974 Å	c_{BTO} = 4,055 Å
	CFO	a_{CFO} = 8,226 Å	c_{CFO} = 8,385 Å	a_{CFO} = 8,289 Å	c_{CFO} = 8,446 Å	a_{CFO} = 8,368 Å	c_{CFO} = 8,340 Å
$BaTiO_3$ 14 nm	BTO	a_{BTO} = 3,974 Å	c_{BTO} = 4,027 Å	a_{BTO} = 3,982 Å	c_{BTO} = 4,005 Å	a_{BTO} = 3,998 Å	c_{BTO} = 3,999 Å
	CFO	a_{CFO} = 8,205 Å	c_{CFO}= 8,425 Å	a_{CFO} = 8,346 Å	c_{CFO}= 8,357 Å	a_{CFO} = 8,349 Å	c_{CFO} = 8,346 Å
$BaTiO_3$ 21 nm	BTO	a_{BTO} = 3,980 Å	c_{BTO} = 4,028 Å	a_{BTO} = 3,975 Å	c_{BTO} = 4,008 Å	a_{BTO} = 3,954 Å	c_{BTO} = 4,050 Å
	CFO	a_{CFO} = 8,191 Å	c_{CFO} = 8,420 Å	a_{CFO} = 8,283 Å	c_{CFO} = 8,415 Å	a_{CFO} = 8,296 Å	c_{CFO} = 8,483 Å

Figure 39: Liste des paramètres de maille des échantillons de la série B.

$a_{CFO\text{-}bulk}$= 8.38 Å). Entre les valeurs extrémales de la figure 40, on a en effet un désaccord de maille dans le plan pour $CoFe_2O_4$ qui passe de $\frac{\delta a}{a} = 2.4\%$ au plus contraint à $\frac{\delta a}{a} = 0.1\%$ au plus relaxé.

Ainsi l'augmentation de l'épaisseur d'un des films va permettre à ce film de s'affranchir des contraintes dans le plan du substrat. Plus l'épaisseur augmente, moins les contraintes sont orientées dans le plan, et plus le rapport c / a des paramètres de maille hors du plan / dans le plan diminue pour s'approcher des valeurs du matériau bulk.

Le contrôle de l'épaisseur des films de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ permet de contrôler les contraintes et le niveau de tétragonalité au sein de ces mêmes films de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$. Nous remarquons aussi que les relaxations des films sont interdépendantes, mais ce point précis est discuté dans le chapitre 4.

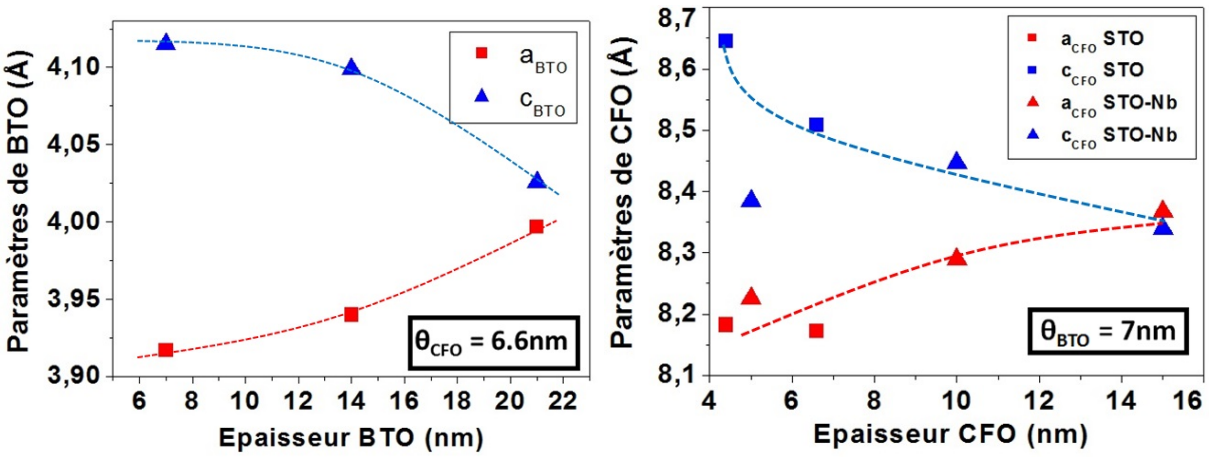

Figure 40: Evolution des paramètres de maille dans et hors plan de $BaTiO_3$ à épaisseur de $CoFe_2O_4$ fixée (gauche) ; Evolution des paramètres de maille dans et hors plan de $CoFe_2O_4$ à épaisseur de $BaTiO_3$ fixée (droite). Incertitude d'environ 0.02 Å en paramètre de maille et d'environ 0.3 nm en épaisseur.

3.2.2 Détermination de la mosaïcité et des tailles de domaines

Dans une représentation idéale des cristaux, toutes les cellules unitaires sont parfaitement alignées et parallèles. Or, en pratique, de légers décalages en angle ainsi que des défauts perturbent leur orientation, comme on pourrait l'imaginer dans une mosaïque romaine par exemple.

L'effet de cette mosaïcité est d'élargir les pics de diffraction, c'est une mesure quantitative de la qualité cristalline.

Pour chacun des films de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$ de chacun de nos échantillons, il est possible de déterminer la mosaïcité, ainsi que la taille des domaines structuraux, à partir de mesures angulaires de balayages transverse (rocking scan), dès lors que l'on dispose d'au moins deux ordres de pics de Bragg à différents vecteurs de diffusion dans l'espace réciproque.

La méthode est la suivante : il faut placer le détecteur sur le pic de diffraction de l'ordre voulu pour un des films minces. Puis, réaliser un rocking scan pour mesurer la dispersion angulaire du pic de cet ordre. Le pic obtenu est généralement gaussien, et peut être approché de manière à remonter à sa largeur à mi-hauteur (exemple pour l'ordre 200 de $BaTiO_3$ de l'échantillon $A_{3,3}$ sur la figure 41).

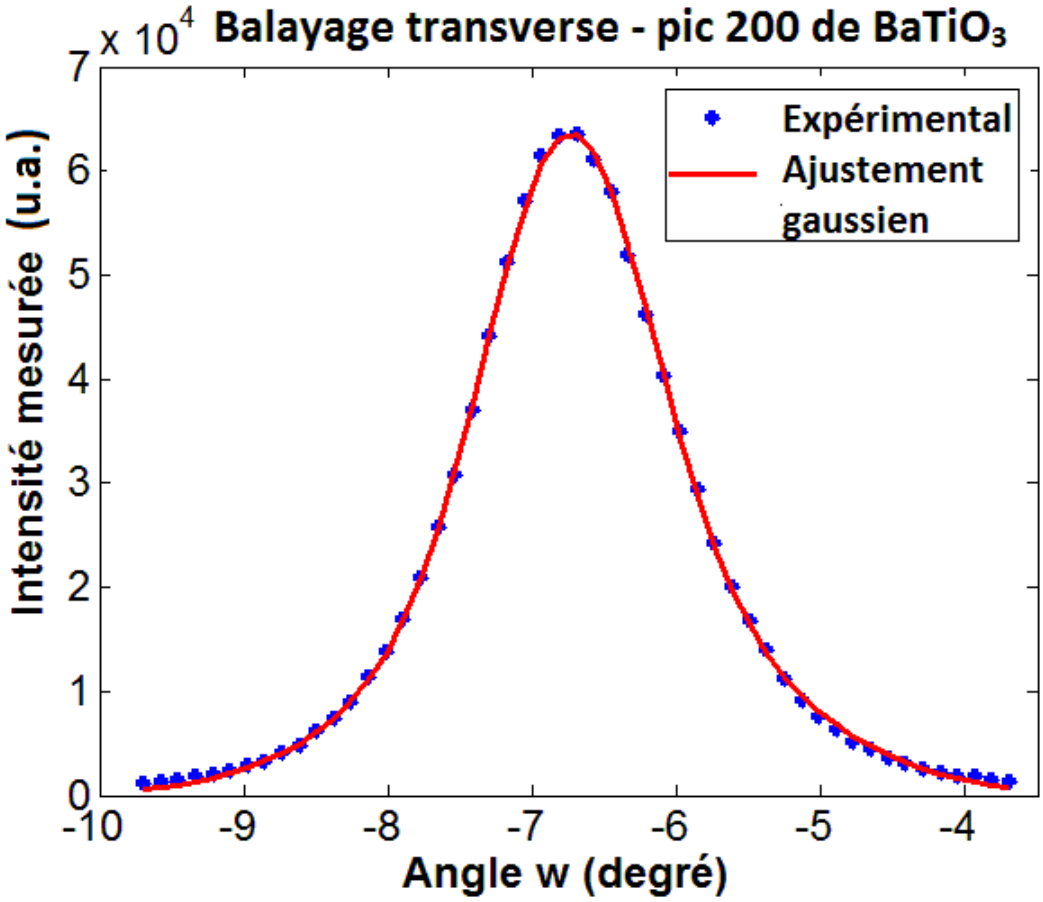

Figure 41: Balayage transverse autour du pic de l'ordre 200 de $BaTiO_3$ pour l'échantillon $A_{3,3}$. En bleu : points expérimentaux. En rouge : courbe ajustée gaussienne.

La largeur à mi-hauteur w du pic est liée au module du vecteur de diffusion q par la relation : $w^2 = \frac{(\Delta q)^2}{q^2} + \omega^2$ avec $\frac{2\pi}{q}$ la taille de domaine structural et ω la mosaïcité. Ainsi, en étudiant deux ordres au moins, et en déterminant la largeur de deux pics w_1 et w_2 il est possible de remonter aux tailles de domaines structuraux et à la mosaïcité. Pour plus de précision, la solution que j'ai adoptée est de réaliser une régression linéaire de w^2 en fonction de $\frac{1}{q^2}$ pour plusieurs différents ordres (exemple figure 42).

Dans certains cas, comme celui de l'exemple précédent, la régression linéaire s'effectue avec un bon coefficient de corrélation. Pour d'autres, en revanche, la barre d'erreur est très importante, et ce d'autant plus que le nombre d'ordres mesurés est faible et ses valeurs dispersées.

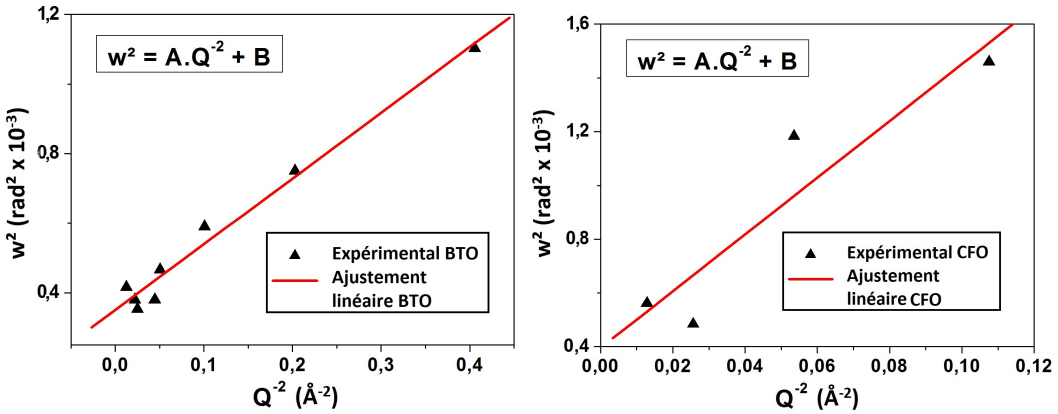

Figure 42: Régression linéaire du carré de la largeur à mi-hauteur du rocking scan de $A_{3,3}$ pour $BaTiO_3$ en fonction du carré inverse du module du vecteur de diffusion. La pente permet de remonter à la taille de domaines structuraux, l'ordonnée à l'origine à la mosaïcité.

Pour cette raison, j'ai choisi d'encadrer les valeurs de taille de domaines et de mosaïcité par les extrema de la barre d'erreur de la régression linéaire.

Les valeurs de mosaïcité pour la série A sont récapitulées dans le tableau 5. Ces valeurs sont relativement indépendantes des épaisseurs des films, et sont de l'ordre de 1° pour les films de $BaTiO_3$ et de l'ordre de 1.5°-2° pour les films de $CoFe_2O_4$. Ces valeurs faibles permettent de confirmer [54], encore une fois, de la grande qualité cristalline des échantillons réalisés.

Série A - Mosaicité en degré	**$CoFe_2O_4$ 2.2 nm**	**$CoFe_2O_4$ 4.4 nm**	**$CoFe_2O_4$ 6.6 nm**
$BaTiO_3$ 7 nm	$\omega_{BTO} = 1.20° \pm 0.22°$	$\omega_{BTO} = 1.07° \pm 0.22°$	$\omega_{BTO} = 0.86° \pm 0.20°$
	$\omega_{CFO} = 1.06° \pm 0.17°$	$\omega_{CFO} = 1.97° \pm 0.15°$	$\omega_{CFO} = 1.72° \pm 0.19°$
$BaTiO_3$ 14 nm	$\omega_{BTO} = 1.01° \pm 0.07°$	$\omega_{BTO} = 0.99° \pm 0.18°$	$\omega_{BTO} = 0.98° \pm 0.10°$
	$\omega_{CFO} = 2.14° \pm 0.18°$	$\omega_{CFO} = 1.74° \pm 0.34°$	$\omega_{CFO} = 1.70° \pm 0.05°$
$BaTiO_3$ 21 nm	$\omega_{BTO} = 0.98° \pm 0.15°$	$\omega_{BTO} = 1.20° \pm 0.07°$	$\omega_{BTO} = 1.05° \pm 0.08°$
	$\omega_{CFO} = 1.35° \pm 0.21°$	$\omega_{CFO} = 1.34° \pm 0.28°$	$\omega_{CFO} = 1.07° \pm 0.31°$

Table 5: Mosaicité des films minces pour les échantillons de la série A.

Les valeurs de tailles de domaines pour la série A sont récapitulés dans le tableau 6. La taille élevée de la barre d'erreur ne permet pas de conclure sur une possible évolution de la taille des domaines structuraux en fonction des épaisseurs des films.

En revanche, il apparait clairement que les tailles des domaines structuraux pour $BaTiO_3$ se situent entre 150 et 300 nm, et pour $CoFe_2O_4$ entre 50 et 300 nm.

Cette gamme de taille est suffisante pour être visible par LEEM, PEEM ou en PFM.

La taille des domaines ferroélectriques est souvent limitée par la taille de domaines struc-

turaux, ou de grains (exemple : de l'ordre de 1µm pour une céramique de $BaTiO_3$ [55]). Ainsi, dans une première approche, on peut s'attendre à ce que ce que la taille des domaines ferroélectriques soit inférieure à ces valeurs [56], et à observer un comportement similaire des domaines magnétiques. En effet, pour des nanoparticules de diverses tailles de $CoFe_2O_4$, l'état monodomaine ne se maintient pas au-dessus d'une taille de 40 nm [57], ce qui s'approche de la limite inférieure des tailles de domaines structuraux que nous avons estimés pour $CoFe_2O_4$ dans nos films minces. Pour des domaines structuraux de plus grande taille, il est possible que ceux-ci contiennent plusieurs sous domaines magnétiques et ferroélectriques. Une deuxième approche consiste à considérer que les domaines magnétiques et ferroélectriques sont plus grands que les domaines structuraux. Cette approche peut se justifier si l'on considère que les domaines structuraux possèdent une aimantation et polarisation électrique unique, et que les domaines magnétiques et ferroélectriques peuvent être constitués de l'assemblage de plusieurs domaines structuraux. Une troisième approche serait de considérer que les domaines structuraux ont peu d'influence sur les domaines magnétiques et ferroélectriques.

Ainsi les résultats obtenus ne permettent pas d'affirmer que des domaines ferroélectriques et magnétiques puissent être observés de manière automatique avec la résolution des techniques dont nous disposons, si ces domaines sont de taille inférieure aux domaines structuraux. En revanche, ils permettent d'affirmer que la taille des domaines structuraux est suffisante pour ne pas interdire leur observation potentielle.

Série A - Taille de domaines en nm	**$CoFe_2O_4$ 2.2 nm**	**$CoFe_2O_4$ 4.4 nm**	**$CoFe_2O_4$ 6.6 nm**
$BaTiO_3$ 7 nm	d_{BTO}= 209 nm ± 50 nm	d_{BTO}= 273 nm ± 118 nm	d_{BTO}= 172 nm ± 31 nm
	d_{CFO}= 147 nm ± 22 nm	d_{CFO}= 234 nm ± 13 nm	d_{CFO}= 237 nm ± 172 nm
$BaTiO_3$ 14 nm	d_{BTO}= 293 nm ± 121 nm	d_{BTO}= 255 nm ± 34 nm	d_{BTO}= 275 nm ± 135 nm
	d_{CFO}= 208 nm ± 133 nm	d_{CFO}= 114 nm ± 66 nm	d_{CFO}= 209 nm ± 61 nm
$BaTiO_3$ 21 nm	d_{BTO}= 300 nm ± 107 nm	d_{BTO}= 320 nm ± 164 nm	d_{BTO}= 144 nm ± 8 nm
	d_{CFO}= 224 nm ± 95 nm	d_{CFO}= 70 nm ± 14 nm	d_{CFO}= 61 nm ± 11 nm

Table 6: Taille des domaines structuraux pour les échantillons de la série A.

3.2.3 Conclusion

Les mesures de diffraction en synchrotron nous ont permis d'étudier les structures des films minces de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ indépendamment de leurs propriétés électriques et magnétiques. Les deux films ont été étudiés dans cette partie de manière indépendante, sans étudier leur interaction.

Cette étude a montré que notre système est de grande qualité cristalline, et que les tailles de domaines structuraux observées sont suffisantes pour ne pas interdire l'observation de domaines ferroélectriques ou magnétiques.

De plus, plus les films sont épais, et moins le substrat a un effet de contrainte marqué sur les films, les paramètres de mailles s'approchent des valeurs du matériau massif. Ces résultats démontrent aussi que le choix de la gamme d'épaisseur de 2 à 20 nm permet de bien couvrir la gamme d'évolution des contraintes jusqu'à la relaxation des films minces.

Ainsi, les contraintes au sein des films minces sont contrôlables par les épaisseurs de dépôt.

3.3 Propriétés magnétiques

Intéressons-nous à présent aux propriétés magnétiques. $CoFe_2O_4$ est ferrimagnétique en volume à température ambiante, en revanche il est nécessaire de vérifier que $CoFe_2O_4$ conserve ces propriétés pour des films très minces sur $BaTiO_3$. En effet, pour des films très minces, deux aspects sont à prendre en compte :

(1) Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les contraintes exercées dans le plan sur le film de $CoFe_2O_4$ par le substrat et $BaTiO_3$ sont plus importantes pour un film plus mince. Comme $CoFe_2O_4$ est magnétostrictif, nous pouvons nous attendre à des modifications de ses propriétés magnétiques de par ces contraintes.

(2) Pour des films très minces, de l'ordre de quelques nanomètres, $CoFe_2O_4$ de paramètre de maille de l'ordre de 0.8 nm ne possèdera que quelques unités atomiques d'épaisseur. En conséquence, l'environnement cationique sera différent du volume, et nous pouvons nous attendre à un comportement magnétique différent pour le film mince.

L'étude des cycles d'hystérèse magnétiques en VSM est une approche macroscopique et permet de montrer le comportement ferrimagnétique des échantillons à température ambiante. L'étude microscopique est réalisée en dichroïsme magnétique afin de mettre en évidence la réponse magnétique des cations de $CoFe_2O_4$.

3.3.1 Approche macroscopique : hystérèse magnétique à température ambiante

La présence d'une hystérèse du moment magnétique porté par l'échantillon sous l'effet d'un champ magnétique saturant, à température ambiante, est de nature à démontrer le caractère ferrimagnétique de nos échantillons.

Deux appareils VSM utilisé sont disponibles au laboratoire : l'un utilise des bobines supraconductrices de grande précision mais nécessite des échantillons de petites dimensions; l'autre utilise de plus grandes bobines et permet de mesurer des échantillons de plus grande taille, mais perd en précision.

Dans le cadre de cette thèse, il m'a été nécessaire de conserver les échantillons de surface $1cm^2$ tels quels pour les différentes expériences, ainsi la plupart des mesures VSM ont été réalisées à température ambiante en utilisant les grandes bobines.

En tant que référence le cycle de grande précision à température ambiante d'un échantillon de faible épaisseur de ferrite ($CoFe_2O_4$ 5 nm d'épaisseur) a été mesuré par l'équipe du professeur N. Jedrecy de l'UPMC. L'objectif était de vérifier si le ferrite s'était bien déposé sur $BaTiO_3$, en obtenant de bonnes propriétés de magnétisme par la présence d'un cycle d'hystérèse magnétique. A température ambiante de 305 K, le cycle d'hystérésis d'aimantation dans le plan de la couche en fonction du champ magnétique est présenté sur la figure 43.

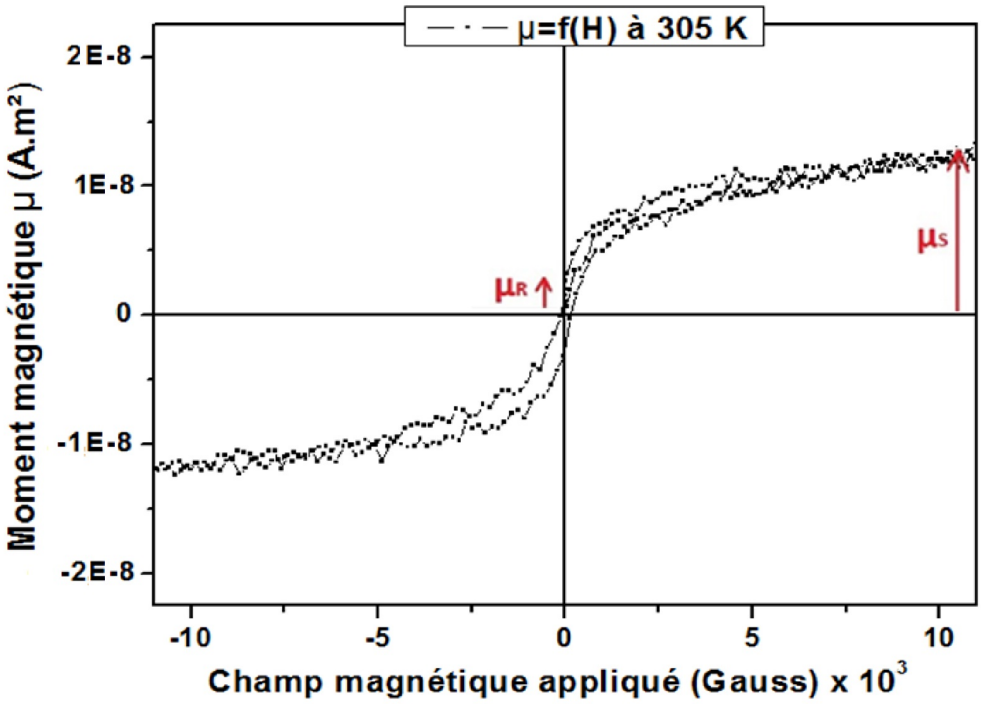

Figure 43: Cycle d'hystérésis d'aimantation dans le plan de la couche en fonction du champ magnétique appliqué sur un échantillon de 5 nm de $CoFe_2O_4$ sur 11 nm de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$, mesuré en VSM (équipe de N. Jedrecy à Jussieu).

Cette analyse permet de déduire un champ coercitif H_C de 280±60 Gauss (ou Oe en unités cgs), un moment magnétique à saturation μ_S de $1.6.10^{-5}\pm2.10^{-6}$ emu et un moment magnétique rémanent μ_R (à champ magnétique appliqué nul) de $2.2.10^{-6}\pm 3.10^{-7}$ emu.

Soit un rapport μ_R / μ_S de 14%, en accord avec les résultats trouvés dans la thèse de S. Matzen [32] qui trouve 18% pour des dépôts de 5 nm sur couches de saphir ou de platine. Cette valeur faible s'explique par le fait qu'il s'agit d'un dépôt de couche mince. Cette valeur serait plus élevée pour des dépôts supérieurs à 10 nm d'environ un facteur 3.

La valeur de l'aimantation à saturation est donnée par la relation $M_S = \frac{\mu_S}{V} = \frac{\mu_S}{S.e}$ avec S la surface d'échantillon passé au VSM (2.5 mm × 5mm), e l'épaisseur (5 nm), et μ_S de $1.6.10^{-5}$ emu soit $1.6.10^{-8}$ A.m^2. On trouve donc une valeur de M_S= 260 kA.m^{-1}, conforme aux valeurs sur substrat saphir ou sur platine [32]. Les échantillons de $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$ ont été mesurés avant et après dépôt de $CoFe_2O_4$ afin de s'affranchir du fond. Les dépôts de $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$ testés ne présentent pas de cycle magnétique ce qui induit que le magnétisme provient exclusivement du ferrite.

Ces résultats confirment qu'un cycle ferromagnétique est visible à température ambiante même pour de très faibles épaisseurs de dépôts de $CoFe_2O_4$. L'adéquation des valeurs obtenues avec la thèse de S. Matzen [32], pourtant obtenues pour des dépôts de $CoFe_2O_4$ sur des substrats différents (α-Al_2O_3 et MgO), montre que les propriétés magnétiques de $CoFe_2O_4$ n'ont pas été modifiées par le substrat choisi ici, et que la comparaison avec l'étude de S. Matzen est justifiée.

Prenons un autre exemple extrémal, avec un échantillon de 15 nm de $CoFe_2O_4$ sur 3 nm de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$, non découpé donc de 1 cm × 1 cm de côté, mesuré avec le VSM de notre laboratoire (figure 44). Nous trouvons une valeur de μ_S de $1.38.10^{-7}$ A.m^2 et surtout un rapport μ_R / μ_S de 50%, ce qui confirme la diminution de la rémanence avec la diminution de l'épaisseur des films. Le champ coercitif H_C est plus important également, de l'ordre de 2000 Gauss.

Des mesures d'aimantation VSM hors du plan ont été effectuées, mais aucun signal significatif n'a été obtenu. L'aimantation est donc dans le plan du film. Le signal semble également, au bruit près, indépendant de l'angle de mesure dans le plan. L'axe facile est donc dans le plan.

Les principales conclusions sont donc :

- Même pour des films très fins, une aimantation dans le plan provenant de la couche de $CoFe_2O_4$ est présente à température ambiante. Nos échantillons sont donc bien ferrimagnétiques à température ambiante.

- L'aimantation est dans le plan, comme il est attendu pour des films très minces. L'aimantation hors du plan est minime ou nulle. Des mesures dans le plan à différents angles n'ont pas donné de changements majeurs, l'anisotropie magnétique dans le plan est donc faible et ne peut être visualisée en VSM.

- En combinant nos observations aux résultats de la thèse de la thèse de S.

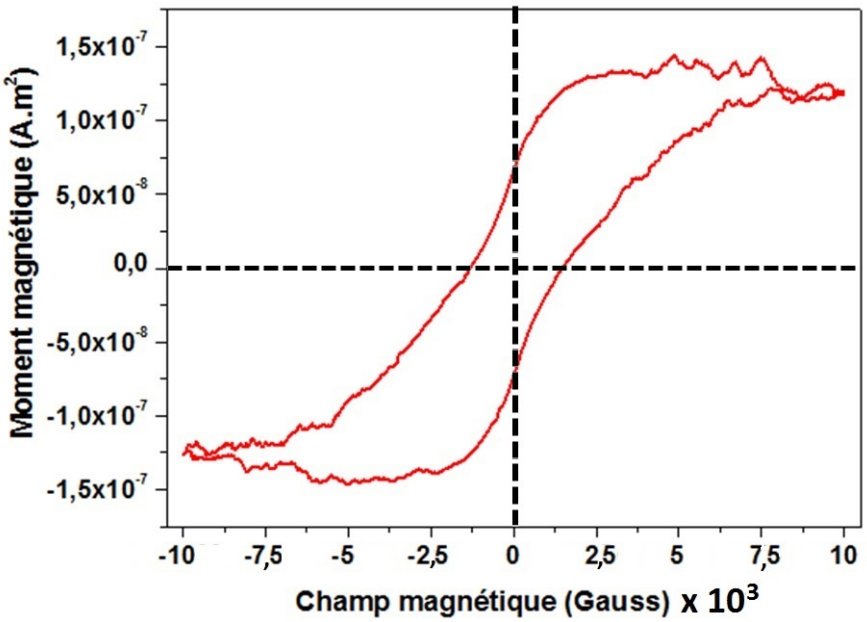

Figure 44: Cycle d'hystérésis d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué sur un échantillon de 15 nm de $CoFe_2O_4$ sur 3 nm de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$, mesuré en VSM.

Matzen [32], deux gammes d'épaisseurs peuvent être considérées : les ferrites d'épaisseur fine (inférieure à 10 nm) qui possèdent un rapport μ_R / μ_S plus faible de l'ordre de 14%, et les ferrites d'épaisseur supérieure avec un comportement plus proche du cristal massif qui possèdent un rapport μ_R / μ_S plus important de l'ordre de 50%. Ainsi le comportement magnétique des échantillons dépend de la gamme d'épaisseur de $CoFe_2O_4$.

3.3.2 Approche microscopique : mesures de dichroïsme magnétique

Nous nous sommes principalement intéressés aux échantillons de la gamme d'épaisseur présentant la plus grande variation de contraintes, c'est à dire les échantillons de la série A de la partie 3.2 (tableau 4). Leur étude a été réalisée sur la ligne DEIMOS du synchrotron SOLEIL en dichroïsme magnétique linéaire et circulaire de rayons X, de manière à remonter à des informations atomiques. Les films étant saturés magnétiquement entre 2 et 3 Teslas, un champ magnétique appliqué de 5T sature forcement tous les échantillons. Des exemples typiques de spectres réalisés à 5T (saturation) sont présentés sur la figure 45 (seuils $L_{2,3}$ du Fe) et sur la figure 46 (seuils $L_{2,3}$ du Co). Ils montrent bien un signal magnétique pour nos échantillons.

Des mesures de rémanence nous ont donné accès au rapport entre l'aimantation rémanente et l'aimantation à saturation. Cette donnée est instructive étant donné que ce rapport est une grandeur intensive (qui ne dépend pas de la quantité de matière) et permet donc une

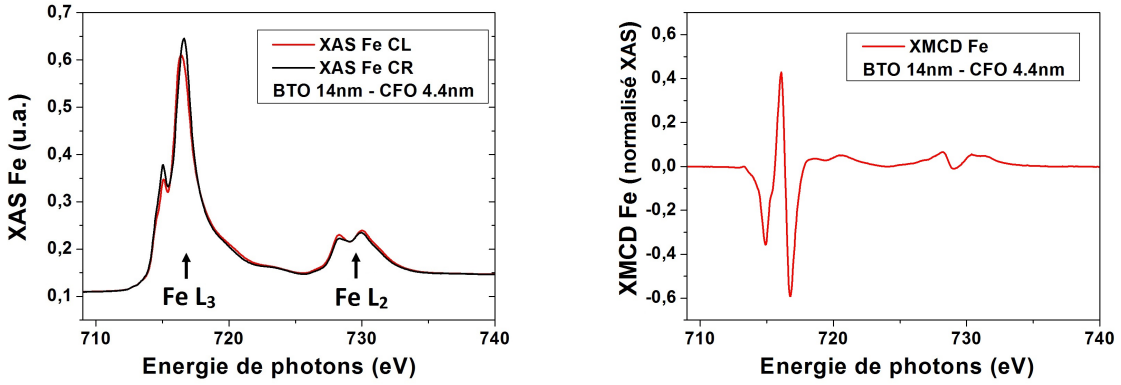

Figure 45: Exemple de spectres d'absorption réalisés à 4K sous un champ saturant de 5T et de dichroïsme circulaire pour un échantillon de 4.4 nm de $CoFe_2O_4$ sur 14 nm de $BaTiO_3$ ($A_{2,2}$). A gauche : spectres de spectroscopie d'absorption XAS montrant les seuils $L_{2,3}$ du Fe, pour les polarisations circulaire gauche (CL) et circulaire droite (CR). A droite : spectre XMCD associé normalisé au XAS.

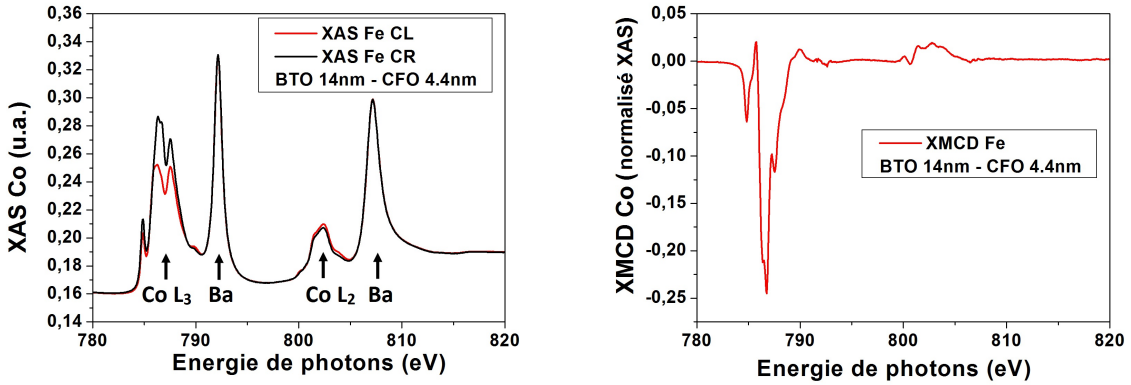

Figure 46: Exemple de spectres d'absorption réalisés à 4K sous un champ saturant de 5T et de dichroïsme circulaire pour un échantillon de 4.4 nm de $CoFe_2O_4$ sur 14 nm de $BaTiO_3$ ($A_{2,2}$). A gauche : spectres de spectroscopie d'absorption XAS montrant les seuils $L_{2,3}$ du Co, pour les polarisations circulaire gauche (CL) et circulaire droite (CR). A droite : spectre XMCD associé normalisé au XAS.

comparaison quantitative des propriétés magnétiques entre échantillons. Il y a deux manières de procéder. La première est de prendre le rapport du signal d'un pic XMCD à la rémanence et à saturation (exemple figure 47), en s'appuyant sur la proportionnalité du signal XMCD à l'aimantation. La seconde, plus longue à mesurer, est de tracer un cycle d'hystérèse en champ magnétique au maximum du signal XMCD pour le Fe et pour le Co (exemple figure 48). A partir de ce cycle il est possible de remonter facilement au rapport d'aimantations rémanence et saturation. Il permet de plus de vérifier que le champ magnétique appliqué est bien saturant. Notons que la rémanence est plus élevée qu'en VSM car ces mesures XMCD ont été réalisées à 4K, alors que les cycles magnétiques en VSM ont été réalisés à température ambiante.

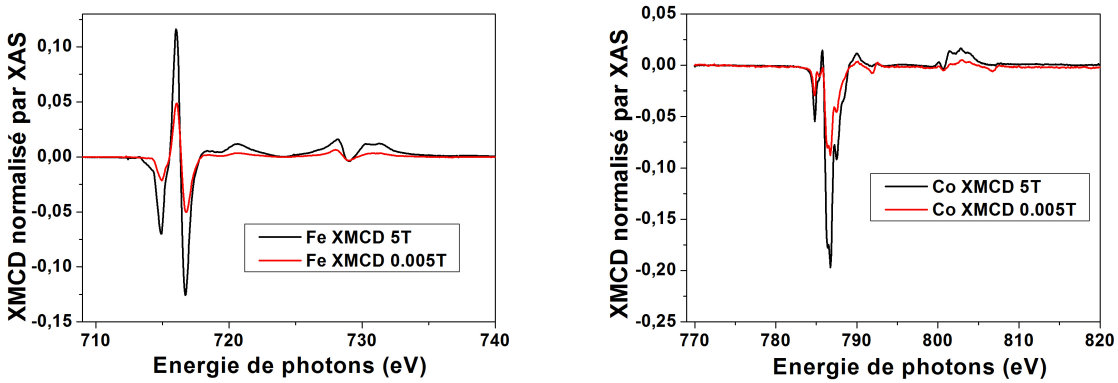

Figure 47: Echantillon $A_{1,3}$ de 6.6 nm de $CoFe_2O_4$ sur 7 nm de $BaTiO_3$. Signal XMCD réalisé à 4K sous un champ saturant de 5T et à 0.005T à rémanence des pics $L_{2,3}$ du Fe (gauche) et $L_{2,3}$ du Co (droite).

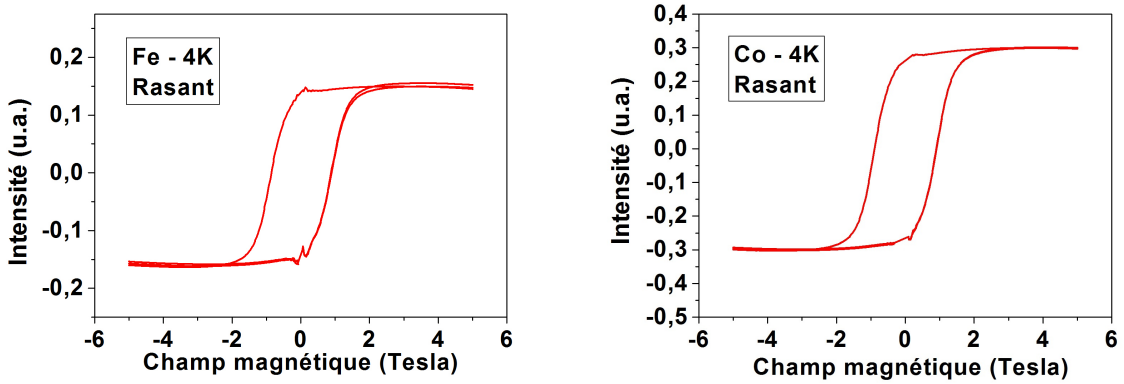

Figure 48: Cycle d'hystérèse mesuré au maximum du spectre XMCD du Fe (gauche) et Co (droite) pour un échantillon de 6 nm de $CoFe_2O_4$ sur 13 nm de $BaTiO_3$ en incidence rasante à 4K.

Cette étude nous a permis, pour les échantillons de la série A, de remonter aux rapports

d'aimantation $\frac{M_R}{M_S}$, avec M_R l'aimantation rémanente et M_S l'aimantation à saturation (tableau 7 pour le Fe, tableau 8 pour le Co). Comme le Fe et le Co portent des moments magnétiques différents, et ont des répartitions en sites *Oh* et *Td* différents, les différences de valeurs entre les deux tableaux ne sont pas surprenantes. Sur ces tableaux, on note que les épaisseurs les plus fines de $CoFe_2O_4$ sont celles possédant la rémanence la plus faible, et l'augmentation d'épaisseur conduit à une rémanence plus prononcée. Les gammes d'épaisseurs les plus fines correspondent juste à 4 ou 5 unités atomiques de $CoFe_2O_4$ d'épaisseur, et il est possible qu'à ces valeurs les couches ne soient trop fines pour être bien magnétiques magnétique (même si les clichés RHEED indiquent bien une nature spinelle de la couche).

Une autre interprétation est possible. L'augmentation de la rémanence correspond en effet également à la gamme d'épaisseur sur laquelle les contraintes subies par le film de $CoFe_2O_4$ diminue. Ainsi, selon cette interprétation, une forte contrainte dans $CoFe_2O_4$ limite la capacité de celui-ci à conserver une information ferromagnétique en rémanence. Cela n'est pas forcement surprenant : étant donné la magnétostriction élevée de $CoFe_2O_4$ massif, de fortes variations d'aimantation sont possibles avec de grandes déformations du matériau. Donc comme le film mince est déjà fortement contraint par le substrat, il sera moins aisément déformable par un champ magnétique appliqué, qui tend à contracter $CoFe_2O_4$ dans la direction du champ (signe négatif du coefficient de magnétostriction, partie 1.3.2). De plus, une fois le champ magnétique saturant ôté, plutôt que de conserver une forte valeur d'aimantation de rémanence, le matériau va de nouveau subir la contrainte d'épitaxie du substrat qui pourrait réduire la rémanence.

Rapport $\frac{M_R}{M_S}$	CFO 2.2 nm	CFO 4.4 nm	CFO 6.6 nm
BTO 7 nm	35%	42.0%	41.9%
BTO 14 nm	32.4%	35.5%	42.4%
BTO 21 nm	N.A.	41%	51%

Table 7: Rapport d'aimantations Mr/Ms du Fe pour des échantillons $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$.

Rapport $\frac{M_R}{M_S}$	CFO 2.2 nm	CFO 4.4 nm	CFO 6.6 nm
BTO 7 nm	9.4%	44.9%	43.7%
BTO 14 nm	26.9%	27.8%	46.0%
BTO 21 nm	27%	41%	57%

Table 8: Rapport d'aimantations Mr/Ms du Co pour des échantillons $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$.

3.3.3 Effet des domaines magnétiques

Des mesures en X-PEEM d'échantillons de $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ n'ont pas permis de mettre en évidence de domaines magnétiques.

Cela n'est pas étonnant, si on s'attache à l'ordre de grandeur attendu pour ces domaines magnétiques. Dans son étude en X-PEEM de films minces de $CoFe_2O_4$, S. Matzen [32] mettait en évidence des domaines magnétiques de l'ordre de 50 nm pour un échantillon de 50 nm d'épaisseur. Mais la taille des domaines magnétiques diminue avec l'épaisseur des films, et pour des échantillons plus fins d'épaisseur 5 nm les domaines étaient trop petits pour être visibles en X-PEEM. C'est bien le cas de figure dans lequel nous nous trouvons.

Cette diminution de la taille de domaines avec la diminution d'épaisseur implique aussi l'augmentation de la densité de parois d'antiphase [58, 59]. En effet, des défauts d'empilement peuvent apparaître lors du dépôt d'un ferrite, notamment les sous-réseaux du fer peuvent être décalés. La coexistence de plusieurs sous-réseaux conduit à la formation de parois d'antiphase. Leur impact sur les propriétés de magnétisme et de transport est détaillé et modélisé dans la thèse de A. Bataille [60]. Notamment, il détaille qu'au sein de certaines d'entre elles, des couplages magnétiques ferromagnétiques ou antiferromagnétiques existent. Ces couplages sont responsables d'anomalies en transport et magnétisme, dont une approche à saturation plus lente des films (figure 49a), et un moment à saturation plus faible que dans le matériau massif. Plus le film est mince, plus les tailles de domaines d'antiphase sont petites (figure 49b), donc plus leur densité est augmentée et ces anomalies magnétiques sont marquées.

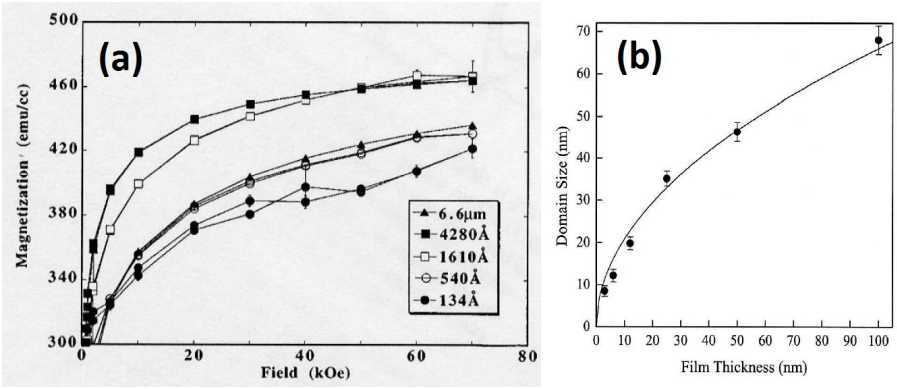

Figure 49: (a) Approche à saturation de films de Fe_3O_4 (001) épitaxiés sur MgO pour différentes épaisseurs, d'après [60] (b) Taille des domaines d'antiphase en fonction de l'épaisseur du film déposé , d'après [60].

Ces observations sont cohérentes avec les résultats précédents en VSM et en XMCD. En effet, les couplages magnétiques antiparallèles existant à certaines parois de domaines magnétiques augmentent le champ de saturation et réduisent la valeur de l'aimantation à la rémanence

dans les films minces. De plus, en cassant l'ordre cristallin, ces défauts structuraux diminuent l'anisotropie magnétocristalline et donc les valeurs de champs coercitifs.

3.3.4 Conclusions

Il existe plusieurs régimes d'épaisseurs pour les ferrites $CoFe_2O_4$: les ferrites 'fins' où les propriétés magnétiques évoluent rapidement avec l'épaisseur (typiquement sous des épaisseurs d'environ 10 nm, en parallèle avec les résultats de S. Matzen [32]), et les ferrites plus épais pour lesquels les propriétés magnétiques se rapprochent de celles du matériau massif. L'évolution des propriétés à basse épaisseur peut avoir plusieurs origines qui peuvent être interconnectées : l'évolution de la taille de domaines et de la densité de parois d'antiphase, et l'évolution des contraintes subies par le film de $CoFe_2O_4$.

Quelle que soit la configuration étudiée, nous avons dans chaque cas pu obtenir des cycles d'hystérèse magnétique mesurables à température ambiante. Ce ferrimagnétisme est stable, car les mesures ont été faites sur des échantillons qui ont été à l'air sur de longues périodes, transportés, parfois même découpés. ***Ainsi l'ensemble des échantillons traités sont ferrimagnétiques à température ambiante, et ces propriétés restent stables avec le temps et le transport des échantillons.***

3.4 Propriétés ferroélectriques

$BaTiO_3$ en volume est ferroélectrique à température ambiante, avec une température de Curie de 130°C et adopte une structure tétragonale. $BaTiO_3$ en film mince sur $SrTiO_3$ voit sa tétragonalité renforcée tel que nous l'avons observé dans la partie 3.2, principalement par l'effet de compression dans le plan subissant la contrainte d'épitaxie du substrat. Ceci nous permet d'attendre des températures de Curie plus élevées pour nos films minces.

L'étude des propriétés ferroélectriques de nos échantillons soulève quelques interrogations comme l'état de polarisation.

Cette partie a pour but d'étudier les propriétés ferroélectriques de nos échantillons, malgré leur faible épaisseur et la présence d'une sur-couche. Les propriétés générales de nos films sont présentées à température ambiante, puis une étude en température est présentée pour suivre la transition ferroélectrique-paraélectrique.

3.4.1 Polarisation intrinsèque

L'influence de la polarisation électrique au sein de la couche de $BaTiO_3$ de nos échantillons est évaluée macroscopiquement grâce à la caractéristique courant tension. Un de nos échantillons, recouvert d'une électrode de 20 nm d'Au sur 2 nm de Ti (qui constitue une bonne couche d'accrochage pour l'or), est contacté tel que sur la figure 50. La caractéristique courant-tension (figure 51) mesurée indique un comportement de type diode. La masse étant sous le substrat, un potentiel négatif appliqué en surface de l'échantillon correspond au sens facile du courant, et un potentiel positif au sens difficile du courant. La polarisation électrique de $BaTiO_3$ est donc orientée du substrat vers le ferrite de manière spontanée au sein de nos échantillons après élaboration.

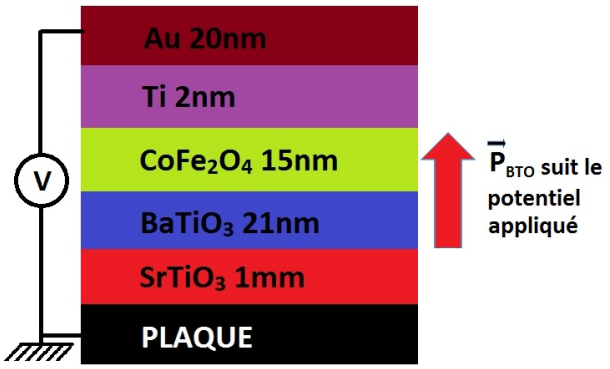

Figure 50: Représentation schématique du montage de mesure de la caractérstique courant-tension d'un échantillon de 15 nm de $CoFe_2O_4$ sur 21 nm de $BaTiO_3$. La masse est sous l'échantillon, et la tension est appliquée sur la couche d'or recouvrant le ferrite de l'échantillon.

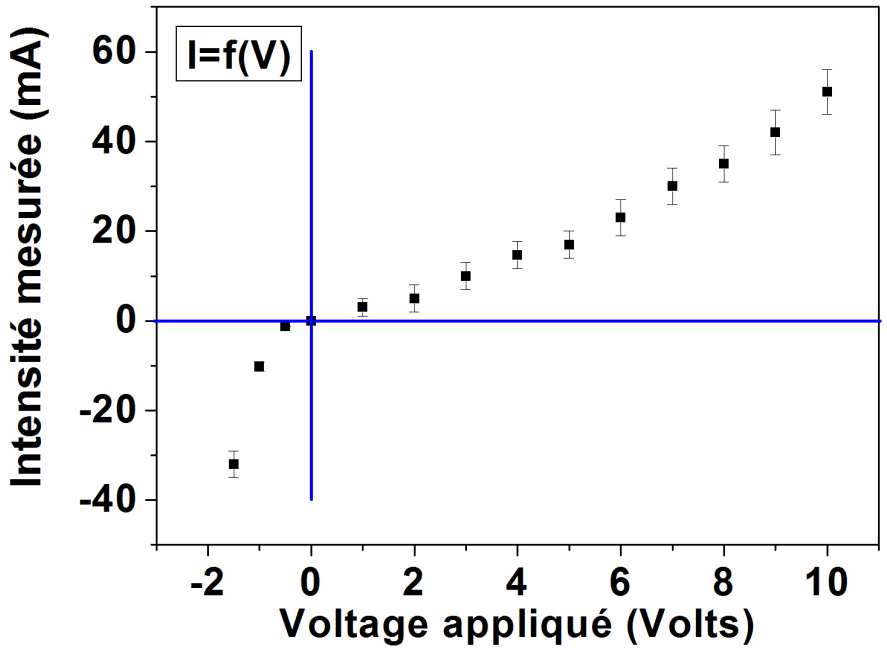

Figure 51: Caractéristique courant-tension d'un échantillon de 15 nm de $CoFe_2O_4$ sur 21 nm de $BaTiO_3$.

Ce résultat est d'autant plus intéressant que la polarisation spontanée pour un film mince de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$, sans sur-couche de $CoFe_2O_4$, est dans le sens opposé, comme indiqué dans la thèse de M. Rioult [61]. La figure 52 résume l'orientation de la polarisation électrique *as grown* selon la présence ou non d'une sur-couche de $CoFe_2O_4$. Ce comportement se vérifie également aisément en observant à l'échelle microscopique les images PFM obtenues. Sur la figure 53, il est visible que les zones PFM écrites à +6V sur $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ sont de contraste opposé aux zones non-polarisées, indiquant qu'une écriture à potentiel positif est un sens difficile du courant puisqu'il occasionne un retournement. Dans la même idée, sur la même figure, un potentiel positif appliqué à une couche de $BaTiO_3$ seul n'occasionne pas de changement de contraste par rapport à une zone non polarisée, indiquant un sens facile du courant.

Si l'observation de ce résultat est évidente, son interprétation mérite approfondissement, et nécessite de réaliser une approche de spectroscopie de la couche de ferrite. Nous avons mesurés les spectres d'absorption XAS dans la région $L_{2,3}$ du Co de la couche de ferrite, par deux différentes méthodes : en Total Electron Yield (TEY) et en Fluorescence Yield (FY). Le mode TEY repose sur la détection d'électrons dont le libre parcours moyen inélastique est faible (quelques nanomètres) et est donc plus sensible à la surface de la couche de ferrite sur les premiers nanomètres. Le mode de fluorescence repose sur la détection des photons émis qui

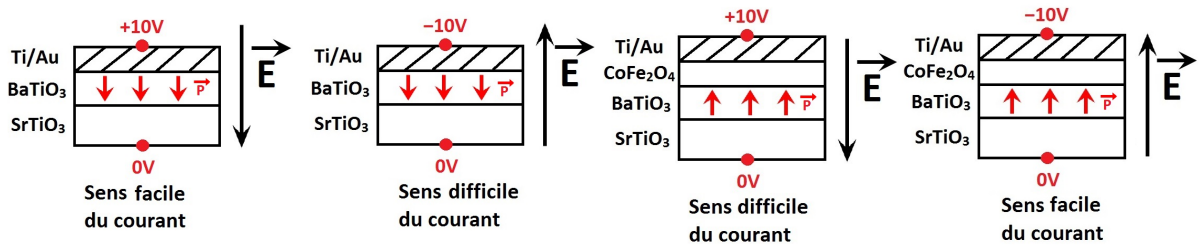

Figure 52: Orientation de la polarisation électrique au sein de la couche de $BaTiO_3$ pour un échantillon de $BaTiO_3/SrTiO_3$ et de $CoFe_2O_4/BaTiO_3/SrTiO_3$.

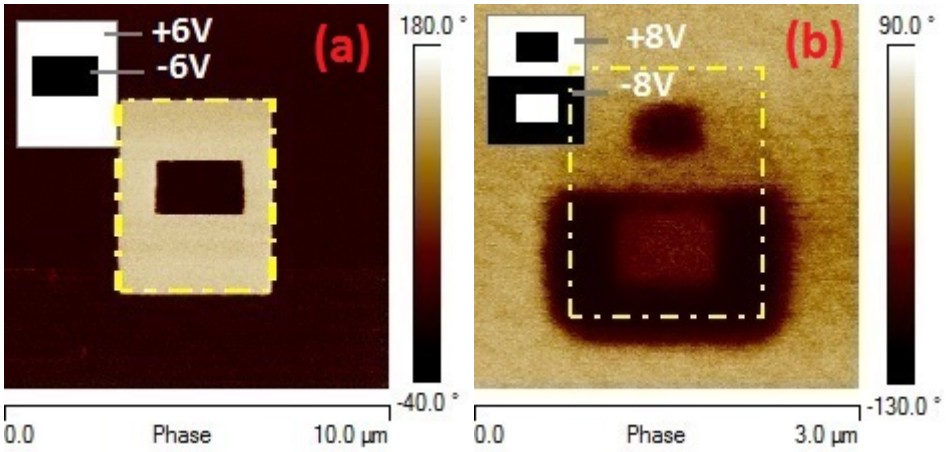

Figure 53: Images PFM lues après écriture (motif en haut à droite des images). Les pointillés jaunes représentent la zone dans laquelle était cantonnée l'écriture. (a) échantillon 5 nm $CoFe_2O_4$ / 15 nm $BaTiO_3$/ $SrTiO_3$. (b) 15 nm $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$.

ont une plus grande profondeur de pénétration et est donc sensible à la couche de ferrite sur sa profondeur. Cette différence de profondeur de pénétration s'illustre bien en considérant le seuil de Ba. En effet, le pic du Ba de $BaTiO_3$ sera bien plus visible à travers le ferrite en fluorescence. La comparaison des deux courbes permet de comparer la surface au volume de la couche mince, notamment en termes de composition et d'oxydation.

Par souci de reproductibilité, deux échantillons ont été comparés, dont les spectres de XAS sont présentés sur les figures 54 et 55.

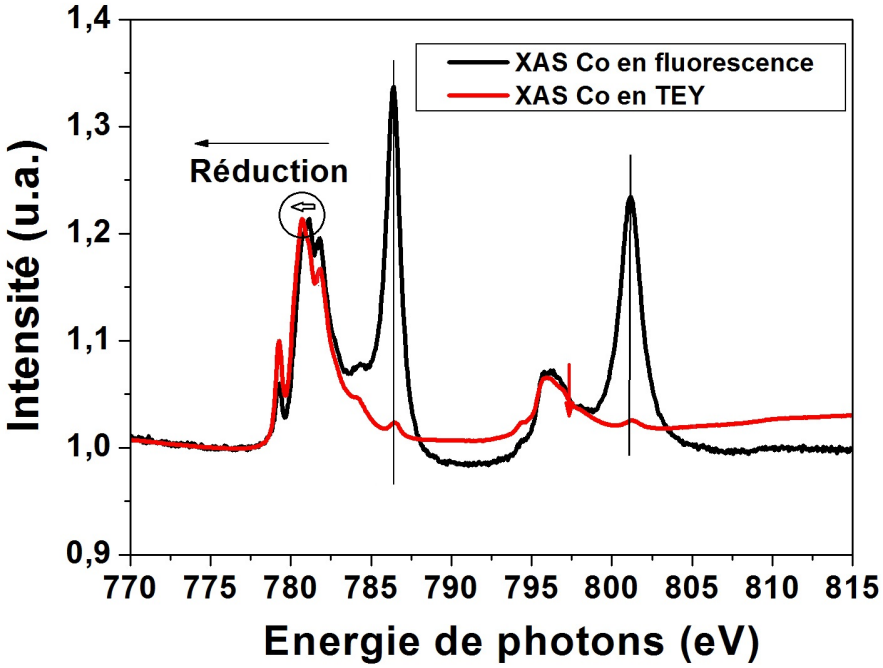

Figure 54: Spectres d'absorption XAS au seuil $L_{2,3}$ du Co en mode TEY (rouge) et en florescence (noir). Les grands pics visibles en flurescence à 786.5eV et 802eV correspondent aux seuils Ba M_5 et Ba M_4 respectivement du Ba de $BaTiO_3$ qui se trouve sous la couche de ferrite. L'échantillon étudié a une épaisseur de 15 nm de $CoFe_2O_4$ sur 21 nm de $BaTiO_3$. La couche de $CoFe_2O_4$ est suffisamment épaisse pour atténuer totalement le signal de Ba en TEY.

Les conclusions sont cohérentes pour les deux échantillons. En effet, nous observons un décalage du spectre XAS du Co en TEY vers les basses énergies de photons (zones entourées des figures 54 et 55), ce qui signifie que le Co en surface de la couche de ferrite est davantage réduit que le Co en profondeur. Ainsi, la surface de la couche de ferrite possède une plus grande densité de trous, et l'interface $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ possède comparativement une plus grande densité électronique.

En conséquence, $BaTiO_3$ oriente sa polarisation électrique vers le ferrite pour écranter ces charges négatives. Lorsque le ferrite est absent, $BaTiO_3$ oriente sa polarisation électrique vers

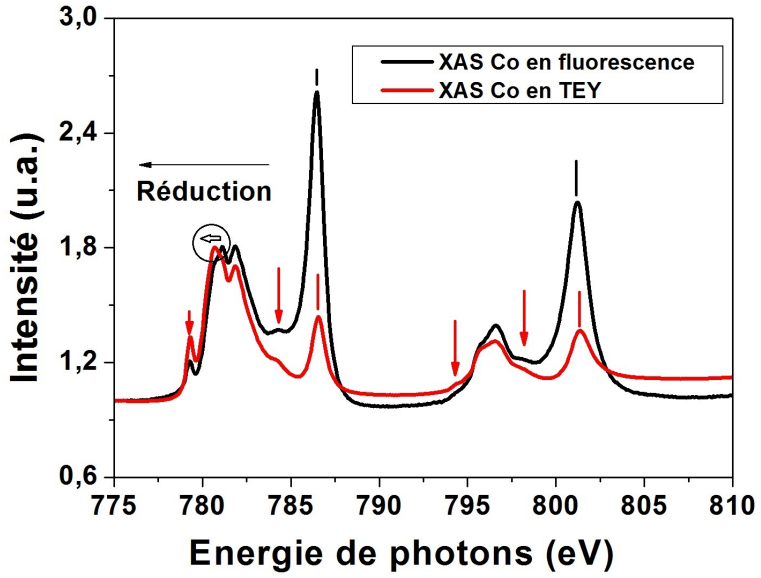

Figure 55: Spectres d'absorption XAS au seuil $L_{2,3}$ du Co en mode TEY (rouge) et en florescence (noir). Les grands pics visibles en flurescence à 786.5eV et 802eV correspondent aux seuils Ba M_5 et Ba M_4 respectivement du Ba de $BaTiO_3$ qui se trouve sous la couche de ferrite. L'échantillon étudié a une épaisseur de 5 nm de $CoFe_2O_4$ sur 21 nm de $BaTiO_3$. La couche de $CoFe_2O_4$ est ici assez mince pour laisser apparaître le signal du Ba même en TEY.

le substrat pour écranter plutôt les charges négatives à l'interface avec $SrTiO_3$. Un schéma récapitulatif est présenté en figure 56.

De toutes ces mesures, trois résultats principaux sont à retenir. Le premier, est que l'interface de $BaTiO_3$ avec le substrat $SrTiO_3$ se comporte comme une barrière Schottky. Le deuxième, est que l'ajout d'une sur-couche de $CoFe_2O_4$ permet d'inverser la direction de polarisation spontanée du film mince de $BaTiO_3$ en réponse à la nouvelle distribution des charges. Le troisième est que la couche de $CoFe_2O_4$ n'est pas homogène en termes de charges électriques.

3.4.2 Tenue de la polarisation électrique en PFM

Le principal intérêt des ferroélectriques est de pouvoir imposer une orientation à leur polarisation électrique, qui doit idéalement regrouper les critères suivants :

- écriture précise, avec une bonne résolution
- écriture durable, que la polarisation électrique tienne dans le temps
- écriture stable, que la zone polarisée reste en place et se maintienne sur une large gamme de température autour de la température ambiante.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé la technique de PFM, de manière à polariser au niveau microscopique des échantillons de $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ et de $BaTiO_3$ seul sur substrat

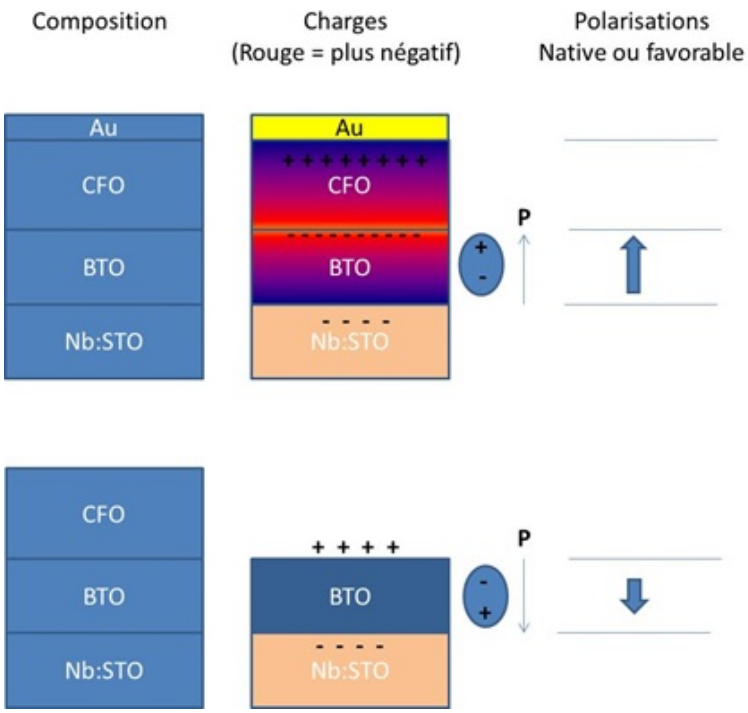

Figure 56: Représentation schématique de la polarisation électrique intrinsèque au sein de la couche de $BaTiO_3$ dans la configuration $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$.

$SrTiO_3$. Les motifs de polarisation appliqués sont présentés sur la figure 57, et ne présentent pour un motif donné que deux valeurs de potentiel d'écriture : à +V et à -V. Nous avons utilisé des potentiels d'écriture suffisants, typiquement $\pm 6V$, $\pm 8V$ ou $\pm 10V$, pour retourner la polarisation électrique et effectuer une lecture PFM ultérieure à l'écriture (à 4V).

Conditions d'écriture en PFM L'écriture de nos échantillons $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ en PFM permet de mettre en valeur plusieurs aspects intéressants. Tout d'abord, il est possible de bien lire en PFM le motif écrit, et ce même le lendemain de l'écriture (figure 58). Ainsi, l'écriture, si elle est possible, est stable dans le temps.

L'existence d'une limite inférieure à l'épaisseur à laquelle un film mince de $BaTiO_3$ est ferroélectrique aurait pu nous limiter [27]. Cependant, même les échantillons les plus fins étudiés avec 3 nm $BaTiO_3$ ont permis d'observer une bonne tenue de la ferroélectricité. Des couches d'au moins 3 nm de $BaTiO_3$ réalisées selon notre méthode d'élaboration sont donc ferroélectriques. Ainsi tous les échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse avaient une épaisseur de pérovskite suffisante pour les polariser électriquement grâce à l'écriture PFM.

Une attention particulière doit cependant être accordée à la différence de phase entre des zones de polarisation électrique contraires. En effet, sur la figure 58, on observe un motif net, bien contrasté, alors que la différence de phase n'est que de 15°. De plus, à potentiel élec-

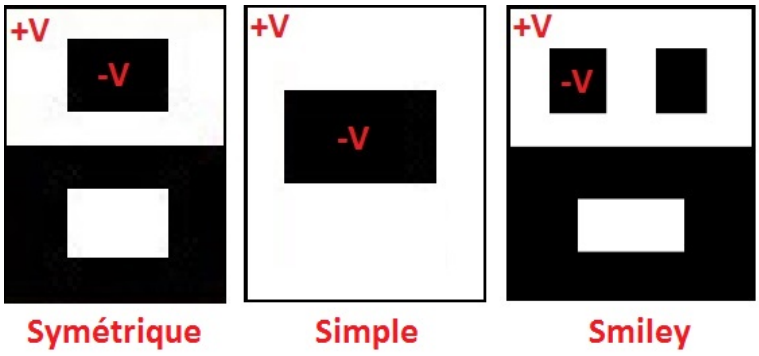

Figure 57: Différents motifs d'écriture utilisés en écriture PFM. Motif symétrique (gauche) ; motif simple (milieu) ; motif smiley (droite). Les zones blanches ont été écrites en PFM à l'aide d'un potentiel positif, et en noir avec un potentiel conjugué négatif (exemples : +6V/-6V, +10V/-10V, etc).

trique égal sur un même échantillon, différents comportements ont été observés selon l'endroit d'écriture. Il arrive que le motif s'écrive mal et ne tienne que quelques heures, ou qu'il soit stable avec une différence de phase de 15°, ou de 100°, ou 180°. Or, pour des zones d'orientations contraires, nous nous attendons à une valeur unique : 180°.

Ce même phénomène a été observé par Gruverman *et al.* [62] pour des films minces de PZT $Pb(Zr,Ti)O_3$. Ces auteurs observent une variation du potentiel nécessaire pour retourner la polarisation électrique à différentes zones d'un même échantillon, ainsi qu'une variation des différences de phases des zones retournées, non égale à 180°. Gruverman propose deux explications :

- la pointe, par contact mécanique comportant une composante transverse de contrainte, peut induire des domaines ferroélectriques horizontaux. Ce mécanisme est facilité s'il existe déjà de petits domaines à 90° au sein d'un système polycristallin. Ce cas de figure est celui de l'article de Gruverman *et al.,* mais est plus éloigné du nôtre. En effet, notre surface est relativement homogène, et les zones d'écritures sont choisies de manière à éviter les défauts.

- le système ferroélectrique-substrat présente une barrière Schottky qui créé un champ électrique interne au film **E** proche de cette interface comme nous venons de le voir précédemment. Ce champ est plus fort à proximité de l'interface, et plus faible proche de la surface, où la pointe PFM applique son potentiel. Ainsi, une différence de phase de non-180° signifie que si la polarisation a été retournée proche de la surface, en profondeur la polarisation reste tributaire du champ créé par la barrière Schottky. La phase dépend donc aussi des défauts et des variations de topographie. Si le retournement est trop faible, la polarisation appliquée ne tient pas. S'il est suffisant, un nouvel équilibre se forme, ce qui justifie que certains de nos motifs sont encore visibles en lecture PFM après des semaines même avec une différence de phase inférieure à 180°. Cette hypothèse est conforme à nos observations.

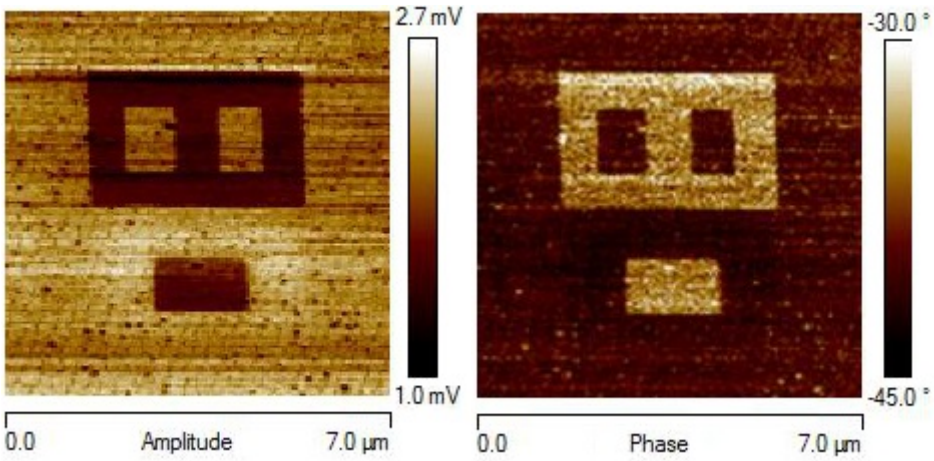

Figure 58: Images PFM de phase (gauche) et d'amplitude (droite) d'un échantillon de 5 nm de $CoFe_2O_4$ sur 14 nm de $BaTiO_3$ sur substrat Nb:$SrTiO_3$(001). Images obtenues le lendemain de l'écriture à $\pm 8V$ du motif de type smiley.

Pour un échantillon donné, l'existence d'un retournement stable de la polarisation électrique de $BaTiO_3$ dépend ainsi légèrement de la qualité (propreté) de la zone choisie pour l'écriture PFM. Mais le paramètre principal reste le potentiel appliqué par la pointe.

Pour ce faire, j'ai écrit plusieurs fois le même motif en PFM sur différentes zones 'propres' (sans impureté ou variations topographiques importantes) d'un même échantillon de composition $CoFe_2O_4$ (15 nm) / $BaTiO_3$ (14 nm), mais à des potentiels d'écritures différents (figure 59). Avec un potentiel d'écriture de 4V, la trace laissée en amplitude est faible, et la phase est quasi-nulle. Ce motif était invisible en LEEM, et il a été impossible de le trouver ultérieurement en PFM. L'écriture si elle a eu lieu s'est dissipée. A 6V, l'amplitude est plus importante, et juste après écriture il y a une légère trace en phase, avec une différence de quelques degrés entre les zones écrites avec un potentiel positif et négatif. Un potentiel de 6V semble donc être une valeur critique pour cet échantillon. En effet, statistiquement 2/3 des écritures ne tiennent pas et 1/3 d'entre elles semblent stables. Cela dépend fortement de la zone choisie. Dans le cas présenté ici (figure 59), le retournement de polarisation électrique ne tient pas, et le motif n'a pas été observé en LEEM. A $\pm 8V$ et $\pm 10V$, l'amplitude et la phase en PFM sont fortement contrastées, et le motif est visible sans difficulté en LEEM des semaines après l'écriture. Ainsi, avec un potentiel suffisamment important (au moins 8V) il est possible d'écrire en PFM de manière durable. Si le potentiel est intermédiaire (environ 6V) la tenue dépend fortement de la propreté de la zone d'écriture, et si le potentiel est faible (inférieur à 4V) il nous est impossible d'écrire. L'écriture en PFM n'est donc possible que lorsque nous appliquons un potentiel supérieur à cette valeur critique.

Nous avons pris comme critère que tout motif dont le contraste PFM est bien contrasté en

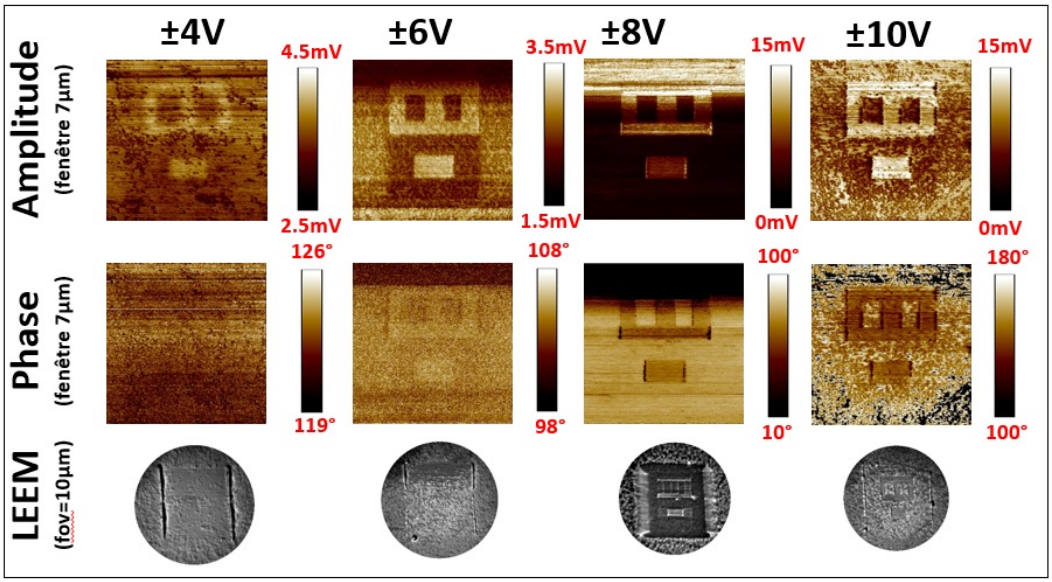

Figure 59: Images PFM en amplitude et en phase à température ambiante, et image LEEM associée à 130°C, pour des écritures PFM à $\pm 4V, \pm 6V, \pm 8V, \pm 10V$. La taille de fenêtre pour le PFM est de 7 µm et le champ de vue (fov= field of view) est de 10 µm. L'échantillon mesuré a une épaisseur de $CoFe_2O_4$ de 15 nm et $BaTiO_3$ de 14 nm.

phase (supérieur à 10°) et stable dans le temps (visible en phase en PFM ou motif visible en LEEM après quelques jours), correspond à un retournement ferroélectrique efficace.

Tenue ferroélectrique avec une sur-couche de $CoFe_2O_4$ Lorsqu'on souhaite polariser électriquement en PFM un système $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$, une question se pose naturellement : la présence de la sur-couche du ferrite $CoFe_2O_4$ gêne-t-elle pour polariser la couche ferroélectrique ? De manière étonnante, non seulement cette sur-couche de gêne pas la polarisation de $BaTiO_3$ par écriture PFM (dans les gammes d'épaisseurs testées de $CoFe_2O_4$ soit entre 3nm et 15nm), mais au contraire une bien meilleure tenue de la ferroélectricité a été observée.

Je vais à présent présenter les différences notables que j'ai pu observer entre une couche de $BaTiO_3$ seule et une couche de $BaTiO_3$ intercalée entre $CoFe_2O_4$ et $SrTiO_3$. La figure 53 présente deux cas d'études de films minces : la polarisation électrique par écriture PFM d'un échantillon $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ et d'un échantillon de $BaTiO_3$ seul. Dans le premier cas ($CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$), le motif lu est bien délimité, et cette délimitation correspond exactement à la zone d'écriture. De plus, le motif est d'une grande stabilité dans le temps: il reste visible encore après plusieurs semaines. Dans le second cas ($BaTiO_3$ seul), dans la lecture ultérieure à l'écriture (dans la demi-heure qui suit), le motif lu est significativement plus large que la zone dans laquelle le motif avait été écrit. Il y a une propagation des domaines, suivi d'une dissipation totale du motif. En effet, quelques heures après écriture, il n'y a plus trace du motif

en PFM.

Pour comprendre ce phénomène, l'étude réalisée par Donghwa Lee *et al.* [3] est éclairante. Ces auteurs étudient par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) un système contraint de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$. Ils obtiennent comme configuration la plus stable des parois de domaines 180° de nature Bloch-Neel-Ising au sein de $BaTiO_3$, avec les parois de domaines ferroélectriques formant des vortex de polarisation au sein du film mince (figure 60).

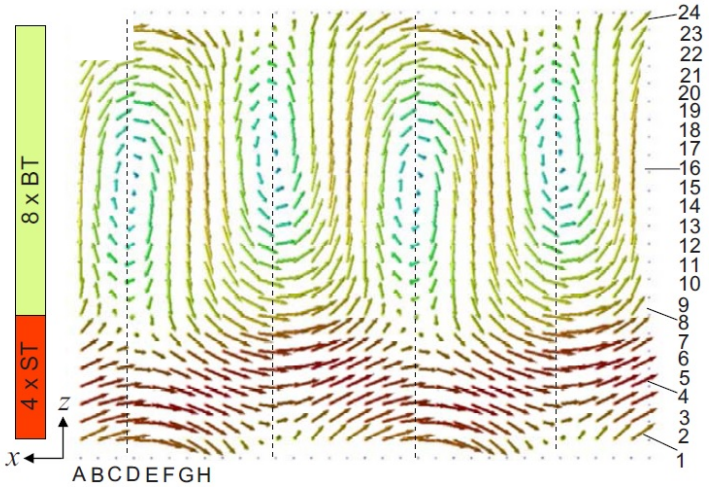

Figure 60: Modélisation sous forme de vortex de la répartition des moments dipolaires entre deux couches de 8 unités atomiques de $BaTiO_3$ sur 4 unités atomiques de $SrTiO_3$. L'espace entre les points (1 à 24, A à H) correspond pour deux points consécutifs à une demi unité atomique. D'après [3].

La formation de ces vortex est la conséquence à la fois de la contrainte du substrat et du fait que la surface de $BaTiO_3$ soit libre. Ce comportement explique la propagation latérale des domaines ferroélectriques lors de l'écriture d'une petite zone en PFM, et la dissipation du motif, la formation de vortex élargissant la frontière entre zones de polarisations opposées. En revanche, la présence de la sur-couche de $CoFe_2O_4$ supprime l'utilité de ces vortex dans le mécanisme de stabilisation, avec de plus des charges formées en surface de $CoFe_2O_4$ qui vont servir à stabiliser la polarisation de la couche ferroélectrique. La présence de ces charges a bien été identifiée lors des études comparatives en TEY et en fluorescence (partie 3.4.1). Ce concept est illustré sur la figure 61. Ce mécanisme explique la grande stabilité d'écriture et la bonne tenue ferroélectrique observée sur $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$.

On peut approfondir la question de la manière dont s'effectue la dissipation des domaines ferroélectriques dans le cas des films de $BaTiO_3$ seul. Dans un article de 1954 [4], Walter J. Merz présente les mécanismes de retournement au sein de cristaux de $BaTiO_3$. Il modélise l'énergie en erg / cm^2 d'une paroi de domaine ferroélectrique $\sigma_w = \sigma_{dip} + \sigma_{anis}$ comme la somme d'une contribution d'intéraction dipôle-dipôle $\sigma_{dip} = \frac{10^{-14}}{Na^2}$ et d'une contribution d'anisotropie

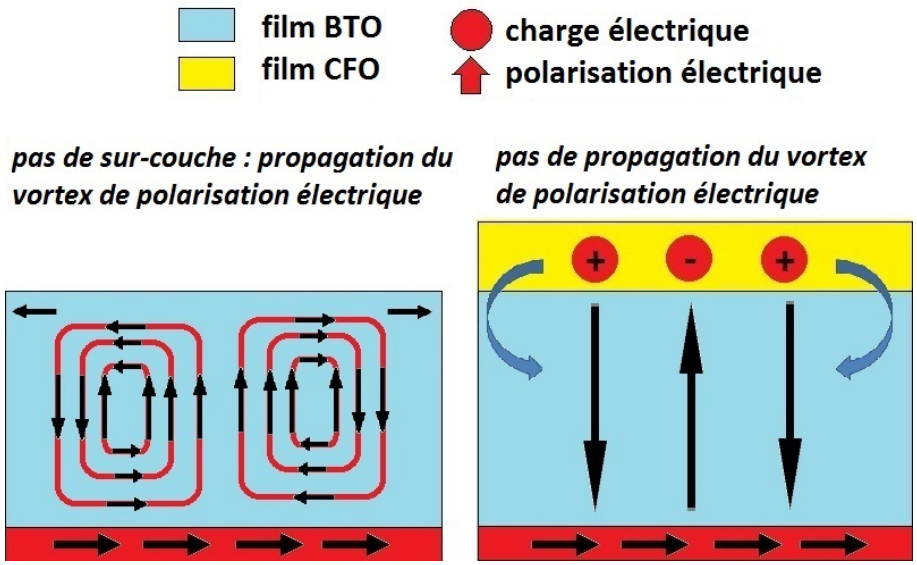

Figure 61: Modélisation de la stabilisation des vortex de polarisation au sein de $BaTiO_3$ par une sur-couche de $CoFe_2O_4$.

$\sigma_{anis} = \frac{1}{3}C_{33}z_z^2Na$, avec a le paramètre de maille, N le nombre d'unités atomiques constituant la paroi de domaine, C_{33} la constante élastique et z_z la contrainte spontanée de $BaTiO_3$ à température ambiante suite à des effets électromécaniques. Il estime que l'énergie est minimale pour $N = 1$, soit des parois de domaines ferroélectriques d'une unité atomique. De plus, il estime à 10 erg/cm^2 l'énergie nécessaire pour déplacer une paroi de domaine d'une unité atomique, pour un gain d'énergie d'à peine 0.1 erg/cm^2. Ainsi, ces différences d'énergies entrainent que le retournement des domaines ferroélectriques ne s'effectue pas par déplacement des parois de domaines mais par nucléation de petits domaines de polarisation renversée, qui vont s'agrandir linéairement, ce qui est démontré à partir de mesures optiques. Nous pouvons montrer que ce mécanisme est conforme à nos observations en prenant la dérivée des images PFM de la figure 53. Les images dérivées sont reportées dans la figure 62. La délimitation de la zone écrite en PFM pour $BaTiO_3$ seul se brise en de nombreux sous-domaines contraires, de manière cohérente avec les mécanismes de retournement par nucléation. En revanche, la limite est bien nette pour $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$, montrant l'effet stabilisateur de la sur-couche détaillé précédemment.

Nos échantillons de $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ peuvent donc s'écrire en PFM, le motif écrit est distinct et contrasté, et a une excellente tenue dans le temps.

3.4.3 Suivi de la transition ferroélectrique en LEEM

Le fait qu'un contraste PFM soit observé après écriture, ainsi que la stabilité du motif, sont indéniables. En revanche, nous sommes en droit de nous interroger sur la nature du contraste observé. Les motifs lus sont fidèles aux motifs écrits, mais les différences de contrastes sont-elles

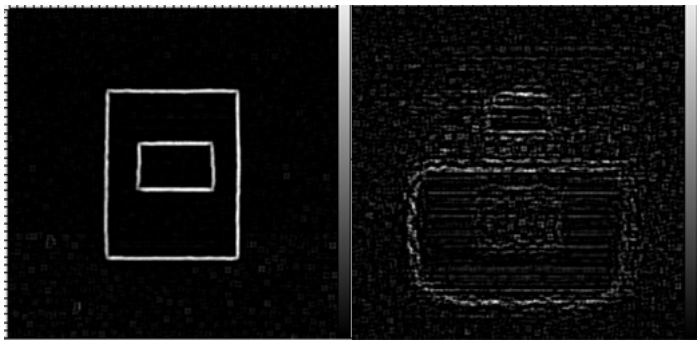

Figure 62: Dérivées des images PFM de la figure 53. A gauche : échantillon 5nm $CoFe_2O_4$ / 15nm $BaTiO_3$/ $SrTiO_3$. A droite : 15nm $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$.

vraiment liées à des différences de polarisation électrique, comme nous l'avons supposé jusqu'à lors ? Ne s'agirait-il pas simplement d'un effet de charge en surface de $CoFe_2O_4$ nous induisant éventuellement en erreur ?

Pour établir ce point de façon certaine, nous avons choisi d'écrire en PFM la surface d'un échantillon de $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ puis d'étudier l'évolution de son contraste avec la température en LEEM. Il est en effet impossible de réaliser une étude en température en PFM alors que le LEEM s'y prête parfaitement. Ces mesures ont été effectuées plusieurs semaines après l'écriture en PFM (sur des échantillons où des repères d'Au ont été lithographiés pour retrouver les motifs en LEEM), et l'existence d'un contraste en LEEM après tant de temps dénote encore une fois de la grande stabilité de la tenue ferroélectrique. Cela permet aussi de s'affranchir d'une observation erronée due à des charges de surface accumulées au moment de l'écriture.

Nous avons inséré l'échantillon dans le montage LEEM, centré l'image sur un motif pour l'observer en mode miroir (voir partie 2.2.3), puis monté la température. Différents comportements ont été observés et sont représentés sur la figure 63 :

- l'image de la figure 63a présente le motif tel qu'il est vu à température ambiante (25°C). L'image manque de clarté étant donné que l'échantillon n'est pas recuit, de nombreuses impuretés se trouvent en surface et masquent le motif.

- l'image de la figure 63b présente le même motif à 130°C, soit la température de Curie de $BaTiO_3$ massif. Le motif est bien visible, les impuretés ont été essentiellement évaporées. Il n'est pas surprenant de voir le motif toujours visible, étant donné que la température de Curie attendue pour des films minces contraints est plus élevée que pour le matériau massif [31].

- l'image 63c présente le motif à 200°C. Le contraste est toujours stable à cette température, mais à partir de ce stade nous avons rapprochés le nombre de points de mesure en température en anticipant une transition.

- l'image 63d présente le motif à 254°C, ou pour être plus honnête, l'absence de motif à 254°C, là où il se trouvait auparavant. La transition ferroélectrique-paraélectrique est terminée.

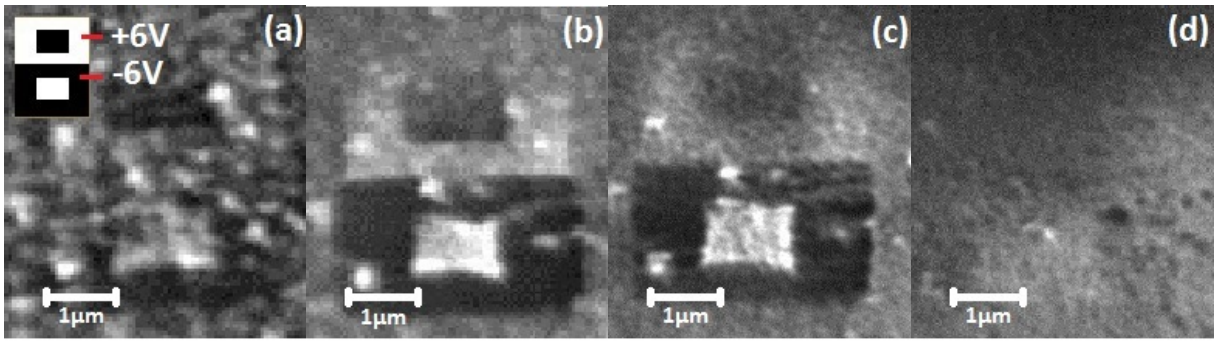

Figure 63: Images LEEM d'un échantillon de 5nm $CoFe_2O_4$ / 14nm $BaTiO_3$ à différentes températures. (a) 25°C (b) 130°C (c) 200°C (d) 254°C

Pour modéliser cette transition ferroélectrique-paraélectrique, j'ai représenté le contraste comme un paramètre d'ordre compris entre 0 et 1. 0 correspond au cas où le contraste est identique à une zone extérieure non polarisée. 1 correspond au cas du maximum de contraste observé du motif par rapport à une zone non-polarisée, pris à 200°C. En effet, nous estimons qu'à 200°C la transition n'a que marginalement commencé, mais que le dégazage a été suffisant pour servir de point de référence. La représentation de ce paramètre d'ordre en fonction de la température pour les différentes images est donnée sur la figure 64. Un palier est visible jusqu'à 220°C, justifiant notre point de référence, puis le contraste commence à diminuer. Il est possible de modéliser le paramètre d'ordre comme suivant une transition de phase du second ordre, en s'inspirant du formalisme de la théorie de Landau avec $P(T) = A(T_C - T)^{\frac{1}{2}}$. La différence majeure avec ce formalisme est que nous considérons comme début de la transition la température 220°C, température sous laquelle nous considérons que le matériau est complètement ferroélectrique et le paramètre d'ordre constant égal à 1, alors qu'avec le formalisme de Landau il faudrait prendre comme température de référence le zéro absolu.

En pratique, les résultats expérimentaux nous montrent la présence de deux températures de Curie, donc nous modélisons le paramètre d'ordre par $P(T) = A_1(T_{C_1} - T)^{\frac{1}{2}} + A_2(T_{C_2} - T)^{\frac{1}{2}}$. Le meilleur ajustement nous donne $T_{C_1} = 242$°C et $T_{C_2} = 254$°C. Cette évolution en température semble bien prouver que le contraste observé en LEEM et en PFM représente bien la polarisation électrique de $BaTiO_3$.

Deux interrogations peuvent venir à l'observation de cette courbe : la valeur des températures de Curie (aux alentours de 250°C) et le fait qu'on observe deux transitions aussi proches l'unes de l'autre.

Discutons d'abord de la valeur de la température de Curie. Il n'est pas étonnant pour un film mince que la température de Curie soit supérieure au matériau massif car les contraintes exercées par le substrat renforcent la tétragonalité de $BaTiO_3$ qui est l'origine de sa ferroélectricité. En somme, plus $BaTiO_3$ est tétragonal, plus sa T_C est élevée. Ce résultat est illustré par Choi *et al.*

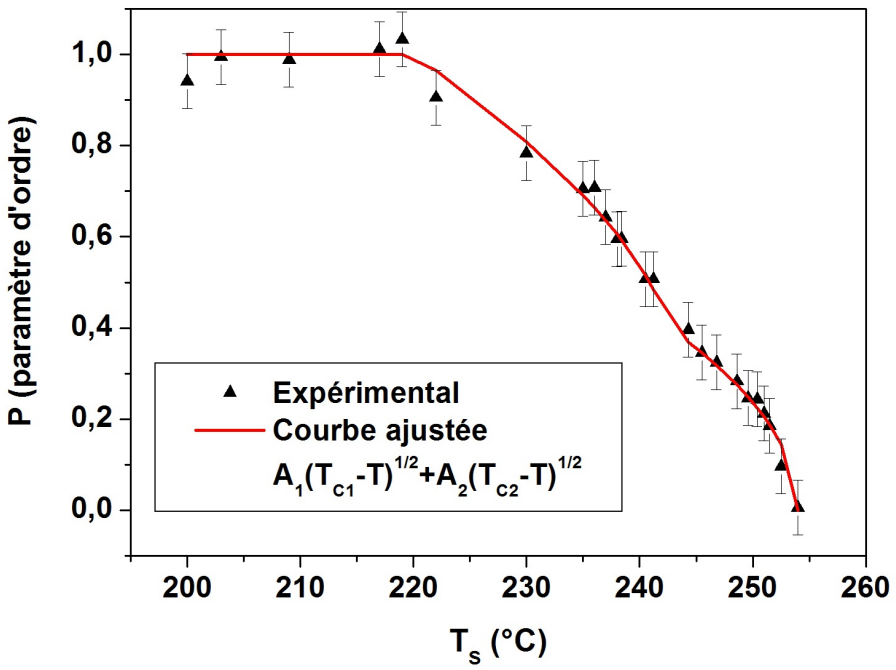

Figure 64: Représentation du paramètre d'ordre de la transition ferroélectrique-paraélectrique en fonction de la température de l'échantillon. En rouge : courbe approchée par un modèle de transition du 2e ordre avec deux températures de Curie à 242°C et 254°C. Mesures extraites du contraste LEEM du motif écrit en PFM.

[31] pour différents substrats exerçant différentes contraintes, avec une illustration des gammes de température de Curie en fonction de la contrainte (figure 65).

Des mesures de diffraction de surface sur un échantillon de mêmes dimensions que celui étudié en LEEM (figure 66) permettent de remonter à un paramètre de maille dans le plan de a = 0.3974 nm. Choi *et al.* définissent la contrainte du film par un écart au paramètre de maille cubique de $BaTiO_3$ a_0 = 0.4006 par la formule $S = \frac{(a-a_0)}{a_0}$ ce qui nous donne ici une contrainte de -0.80%. Cette valeur est cohérente avec une température de l'ordre de 250°C. Ainsi étant donné les contraintes subies par $BaTiO_3$ l'ordre de grandeur observé est donc normal.

Qu'en est-il de l'existence de deux températures de Curie ? Les pics de diffraction de $BaTiO_3$ étudiés dans la partie 3.2 n'ont qu'une composante unique, or s'il y avait plusieurs zones de contrainte dans la couche mince de ferroélectrique, ces pics posséderaient plusieurs composantes. Il est donc justifié d'affirmer que l'origine de l'existence de deux températures de Curie n'est pas structurale. Si nous reprenons plusieurs des résultats de cette partie 3.4, nous pouvons très bien comprendre ce comportement. En effet, nous avons discuté de la nature de l'interface $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$ qui se comportait comme une barrière Schottky. $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ sont en effet deux semiconducteurs de dopages différents, ce qui impose une courbure de bande à l'interface. Cette barrière créé un champ qui tend à ramener la polarisation dans le

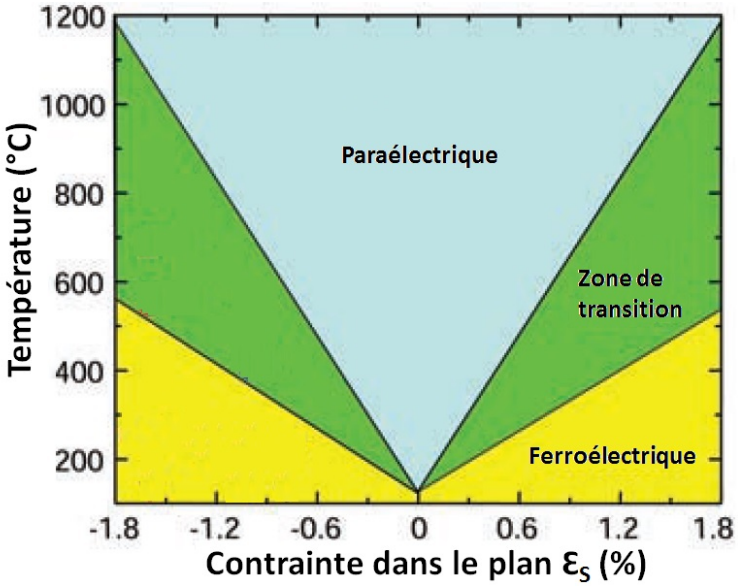

Figure 65: Zones de transitions paraélectriques-ferroélectriques en fonction des contraintes appliquées à $BaTiO_3$. D'après [31].

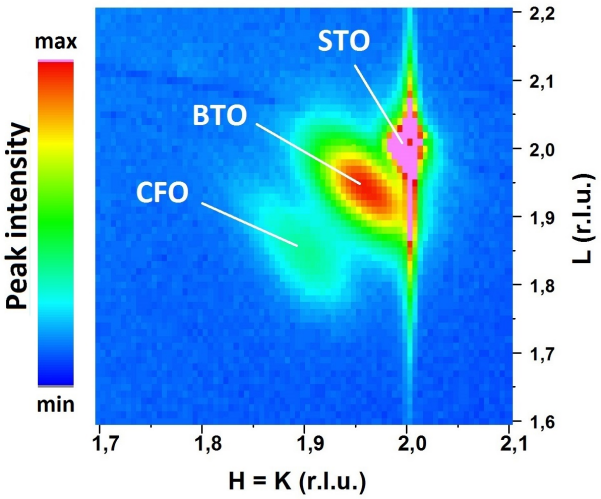

Figure 66: Carte de l'espace réciproque autour du pic asymétrique 222 de l'échantillon de 5nm $CoFe_2O_4$ / 14nm $BaTiO_3$ de dimensions égales à celui ayant subi la transition ferroélectrique-paraélectrique.

même sens que la polarisation native de $BaTiO_3$. En revanche, l'ajout de $CoFe_2O_4$ stabilise la polarisation électrique de $BaTiO_3$ grâce à un écrantage plus efficace de la partie supérieure de la couche. Ainsi selon que le plan atomique considéré de $BaTiO_3$ soit plus proche de l'une ou l'autre des interfaces, sa polarisation s'alignera dans un sens ou l'autre (ce qui est d'ailleurs à l'origine du contraste différent de 180°). Selon cette interprétation, il n'est pas surprenant qu'il puisse y avoir un léger écart entre l'effet stabilisateur des deux interfaces, qui justifie l'écart entre les deux T_C. La faiblesse de cet écart, d'à peine 12°C, montre tout de même que ce sont les considérations structurales qui sont prépondérantes dans le mécanisme de transition ferroélectrique-paraélectrique.

3.4.4 Conclusions

Le système $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$ est donc bien ferroélectrique à température ambiante. Les contrastes observés en PFM et en LEEM sont bien représentatifs de la polarisation électrique de la couche de $BaTiO_3$.

La sur-couche de $CoFe_2O_4$, loin d'empêcher l'écriture PFM, permet de l'améliorer en permettant une meilleure tenue de la ferroélectricité. Les motifs tiennent plusieurs semaines et présentent des frontières entre domaines très abruptes.

Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, les propriétés individuelles des films de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$ ont été étudiées indépendamment. Ces propriétés individuelles recoupent la chimie, la structure, le magnétisme et la ferroélectricité.

Les échantillons en films minces obtenus sont de bonne qualité cristalline et stoechiométrique, et les épaisseurs de dépôt sont bien contrôlées et reproductibles. Une étude chimique nous a permis de remonter à la répartition des cations métalliques dans les différents sites du spinelle, et de conclure sur le caractère spinelle inverse du ferrite. L'étude structurale des échantillons, notamment en diffraction de surface, permet de confirmer cette bonne qualité cristalline, ainsi que de quantifier l'impact des épaisseurs de dépôt sur les contraintes des films. En particulier, des films plus minces sont plus sensibles aux contraintes exercées par le substrat. L'étude magnétique démontre l'évolution des propriétés magnétiques selon les épaisseurs de ferrite. Elle montre également que nos films sont ferrimagnétiques à température ambiante dans toute la gamme d'épaisseurs étudiée (2-20nm). Enfin, l'étude de la polarisation électrique de la couche de $BaTiO_3$ permet de tirer quelques résultats importants. L'interface entre $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ se comporte comme une barrière Schottky, et l'interface entre $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$ également. Loin d'empêcher la polarisation électrique de $BaTiO_3$, la surcouche de $CoFe_2O_4$ semble la sta-

biliser. Nos échantillons s'écrivent facilement en PFM, et leur température de Curie, mesurée en température sur une courbe de transition ferroélectrique-paraélectrique en LEEM, est plus élevée que dans le monocristal massif, bien au-dessus de la température ambiante. Ce système inclut donc bien des ordres ferroïques différents à température ambiante.

Nous pouvons ajouter que les propriétés observées sont stables, même après les nombreuses expériences où des échantillons sont transportés à l'air, notamment en synchrotron. Nous pouvons les transporter d'une expérience à l'autre sans craindre que le transport n'affecte la qualité des mesures.

Ces hétérostructures comportent donc les ordres ferroïques individuels qui nous intéressent à température ambiante, elles sont de bonne qualité, stables et les propriétés individuelles des couches ont pu être étudiées de manière exhaustive. En conclusion de ce chapitre, $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$ est un bon système modèle pour l'étude des couplages magnétoélectriques, et ceci grâce au fait qu'on traite un système artificiel.

Il s'agit maintenant de montrer que les propriétés individuelles ne sont pas indépendantes et de comparer les mécanismes d'interaction qui permettent au système d'apparaître comme un multiferroïque artificiel.

4 Couplages

Dans le chapitre 3, nous avons étudié les propriétés individuelles des couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$. L'objet de ce chapitre 4 est de montrer l'intérêt d'avoir un système artificiel fortement couplé, dont les couches interagissent et les propriétés individuelles s'influencent mutuellement. Les interactions entre les couches de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$ et leurs propriétés sont donc le coeur de ce chapitre 4.

Une des clés pour étudier l'interaction des couches entre elles provient des épaisseurs relatives des couches. Dans un premier temps, je présente l'influence de l'épaisseur relative des couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ l'une sur l'autre sur les propriétés de structure, de magnétisme et de ferroélectricité. Notamment, je vais montrer que l'épaisseur de la couche de $BaTiO_3$ modifie les propriétés magnétiques de $CoFe_2O_4$, que l'épaisseur de la couche de $CoFe_2O_4$ modifie les propriétés ferroélectriques de $BaTiO_3$, et qu'une modification structurale de l'une des couches se répercute sur l'autre. Ensuite, je présente l'impact d'un champ magnétique sur les propriétés structurales des couches minces, notamment celle de $BaTiO_3$. Enfin, j'étudie deux cas de polarisation électrique de l'échantillon, une de polarisation locale de la surface et l'autre de polarisation complète de l'échantillon. Dans chaque cas, les conséquences sur le magnétisme et les propriétés chimiques seront commentées.

4.1 Influence de l'épaisseur sur les autres propriétés

L'épaisseur des films est un paramètre crucial dans l'étude des films minces épitaxiés $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ / $SrTiO_3$ (001). Le chapitre précédent a permis d'en mettre en évidence quelques aspects. En effet, les propriétés magnétiques sont dépendantes de la qualité et de l'épaisseur de la couche de ferrite. Les contraintes subies par les films sont d'autant plus importantes qu'ils sont minces. Un fait qui peut servir à interpréter l'évolution des propriétés magnétiques et électriques des films en termes de contraintes.

Dans cette partie, je discute dans un premier temps de l'influence des épaisseurs relatives de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ sur leur interaction structurale mutuelle. Cette interaction me sert de base pour discuter l'évolution des propriétés magnétiques avec l'épaisseur des films, que l'on peut rattacher à l'évolution de contraintes. Enfin, je discute de l'influence des épaisseurs de films de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$ sur l'écriture PFM de domaines ferroélectriques dans $BaTiO_3$, montrant ainsi l'importance de la couche de ferrite en interaction avec la couche piézoélectrique.

4.1.1 Interaction de structure entre les couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$

L'étude du réseau réciproque d'échantillons de différentes épaisseurs de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$ dans la partie 3.2 a permis de déterminer les paramètres de maille dans le plan et hors du plan des films. Ces valeurs sont données dans les tableaux des figures 38 et 39.

A partir de ces valeurs, nous avons pu affirmer que l'augmentation d'épaisseur d'un des films permettait aux paramètres de ce même film de tendre vers leurs valeurs volumiques, en s'affranchissant progressivement de l'influence du substrat.

Il est possible d'en extraire un autre résultat important : à épaisseur fixée d'un des films ($CoFe_2O_4$ ou $BaTiO_3$) les paramètres de maille de ce film dépendent aussi de l'épaisseur de l'autre film. Autrement dit, au-delà de la simple relaxation de contrainte liée à l'épaisseur, il existe une interaction structurale entre les deux couches de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$.

La figure 67 présente l'évolution des paramètres de maille des couches de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$ en fonction de l'épaisseur de la couche de $CoFe_2O_4$ dans deux configurations :

- (a) épaisseur de $BaTiO_3$ de 7 nm : configuration contrainte par rapport à (b).
- (b) épaisseur de $BaTiO_3$ de 14 nm : configuration plus relaxée par rapport à (a).

A épaisseur constante du film de $BaTiO_3$, les paramètres de maille de $BaTiO_3$ relaxent et tendent vers les valeurs du massif à mesure que l'épaisseur du ferrite $CoFe_2O_4$ augmente. Pourtant, la couche du ferrite se trouve au-dessus du film de pérovskite, ce qui signifie que la contrainte exercée par le substrat $SrTiO_3$ (001) ne se propage pas simplement dans $CoFe_2O_4$ en laissant $BaTiO_3$ inchangé. En conséquence, la seule conclusion possible est que la couche de ferrite applique également une contrainte à $BaTiO_3$ qui de plus compense en partie la contrainte

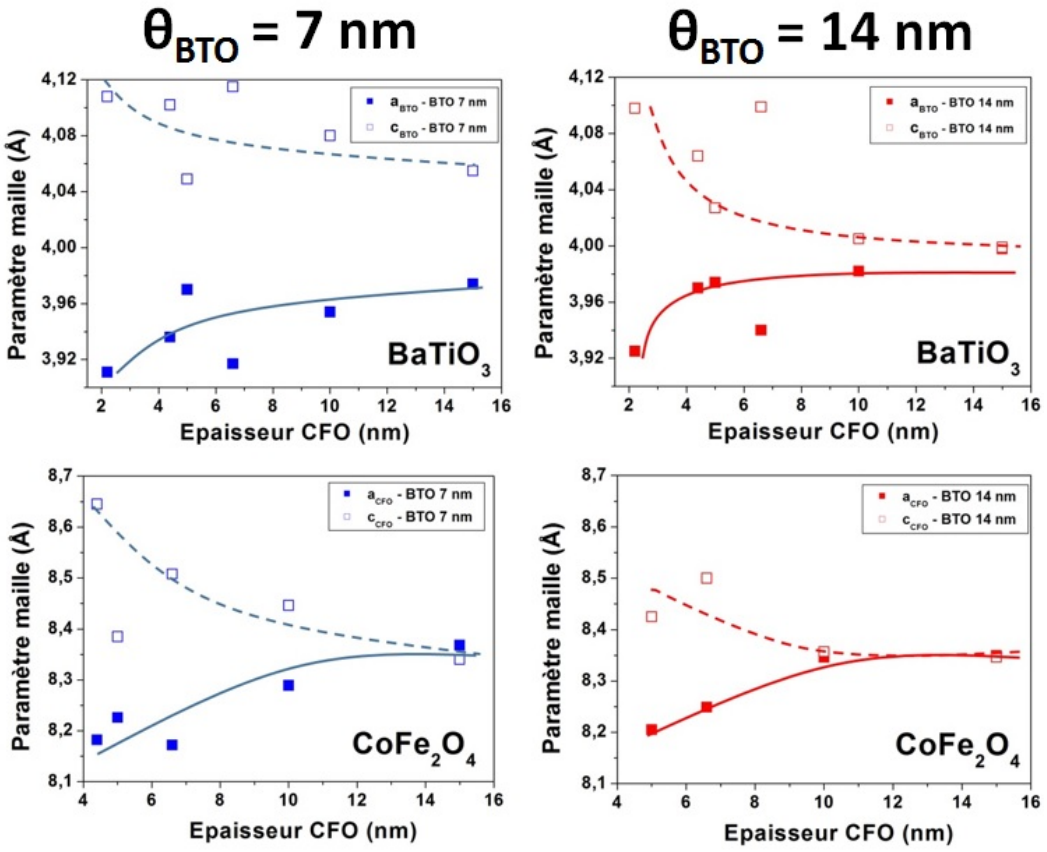

Figure 67: Représentation des paramètres de maille dans le plan (carrés pleins) et hors du plan (carrés creux) pour des films de $BaTiO_3$(haut) et $CoFe_2O_4$ (bas) en fonction de l'épaisseur de la couche de $CoFe_2O_4$. Deux configurations sont montrées : $BaTiO_3$ d'épaisseur 7 nm (gauche) et d'épaisseur 14 nm (droite). Incertitude d'environ 0.02 Å sur le paramètre de maille et d'environ 0.3 nm sur l'épaisseur.

du substrat. En effet, $SrTiO_3$ (001) a un paramètre de maille dans le plan plus petit que celui de $BaTiO_3$ d'où une compression dans le plan lors de l'épitaxie, alors que celui de $CoFe_2O_4$ est plus important. Plutôt que de propager simplement la contraction à travers une couche de $BaTiO_3$ spectatrice on observe une tendance à une extension dans le plan du $BaTiO_3$ sous l'effet du dépôt de $CoFe_2O_4$.

De plus, le relâchement des paramètres de maille du ferroélectrique sous l'influence de $CoFe_2O_4$ se fait plus rapidement si $BaTiO_3$ est plus épais (comparer les courbes à 7 nm et 14 nm sur la figure 67). En effet, lorsqu'on réalise le dépôt d'une couche fine de $BaTiO_3$ sur $SrTiO_3$ (001), ce film va être très contraint par le substrat. Le dépôt ultérieur d'une couche de ferrite va contrebalancer les contraintes du substrat de manière plus modeste, la fine couche de ferroélectrique étant peu malléable et bien ancrée sur le substrat. En revanche, pour une épaisseur plus importante de $BaTiO_3$, le ferrite va se déposer sur une couche moins contrainte et plus malléable, et pourra compenser plus aisément les contraintes dans le plan exercées par le substrat.

L'effet des interactions de structure est plus visible sur $BaTiO_3$ que sur $CoFe_2O_4$. L'explication tient dans les valeurs de module d'Young des couches qui est une mesure de la résistance à la déformation d'un matériau. Pour le matériau massif, $BaTiO_3$ possède un module d'Young E_{BTO}= 67 GPa [63] et $CoFe_2O_4$ E_{CFO}=188 GPa [33], donc sous une même contrainte $CoFe_2O_4$ se déforme trois fois moins que $BaTiO_3$. Ainsi $BaTiO_3$ est plus aisément déformable, et l'influence des contraintes sera plus visible que sur le ferrite.

Cependant, si l'influence de l'épaisseur de $BaTiO_3$ sur les paramètres de maille de $CoFe_2O_4$ est peut-être moins nette, elle reste néanmoins observable (figure 67). En effet, nous observons que si la couche de ferroélectrique entre le ferrite et le substrat est plus épaisse, $CoFe_2O_4$ va tendre plus rapidement vers sa configuration de volume. C'est la couche intermédiaire plus épaisse qui va faire tampon pour les contraintes du substrat sur le ferrite. De surcroit, le désaccord de paramètre de maille est moindre entre $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$ qu'avec $SrTiO_3$ (001).

Ainsi, ces résultats mettent en évidence de manière claire qu'une interaction structurale mutuelle existe entre les couches de $CoFe_2O_4$ et de $BaTiO_3$. Le choix des épaisseurs influe directement sur les contraintes que les couches exercent l'une sur l'autre.

4.1.2 Influence de l'épaisseur sur les propriétés magnétiques

Le comportement magnétique des films très minces de ferrite $CoFe_2O_4$ (épaisseur inférieure à 5 nm) est différent des films plus épais (épaisseur supérieure à 10 nm), tel que discuté dans la partie 3.3. La structure et le magnétisme sont intimement liés, il est donc légitime d'examiner en détail les effets de changement d'état de contrainte sur les propriétés magnétiques.

Le but de cette section est d'établir le lien entre l'évolution du comportement magnétique

et les épaisseurs relatives des deux couches de $CoFe_2O_4$ et de $BaTiO_3$ (d'après les résultats de la section précédente). En effet, si l'épaisseur de $CoFe_2O_4$ augmente les propriétés magnétiques évoluent mais les contraintes d'interaction avec $BaTiO_3$ également. De la même manière, si l'épaisseur de $BaTiO_3$ change, les contraintes d'interaction avec le ferrite également, et on peut espérer une évolution des propriétés magnétiques.

Le dichroïsme magnétique circulaire est une méthode de choix pour aborder ces questions. Les tableaux 9 et 10 présentent des valeurs d'XMCD normalisé au seuil d'absorption à saturation (5 Teslas) pour différents échantillons, que l'on peeut lier à l'aimantation à saturation.

Ces valeurs sont obtenues à partir de mesures en *Total Electron Yield* (TEY) pour l'XMCD à saturation. Le signal XMCD est proportionnel à l'aimantation et donc aussi à la quantité de matière, soit ici à l'épaisseur des couches. Pour s'affranchir de ce paramètre, tous les spectres XMCD ont été normalisés par l'intensité maximale du spectre d'absorption XAS associé.

Cette approche permet une normalisation rapide par le nombre de trous sondés, donc par la quantité de matière (nombre de trous = nombre de trous par atome × quantité de matière). Cette méthode reste cependant une approximation, car ce signal dépend des contraintes de détection, et en TEY un électron de surface est éjecté plus facilement qu'un électron de volume. Ainsi pour des films plus épais cette approximation n'est pas rigoureusement valide.

Comme notre objectif est de comparer le comportement magnétique d'échantillons similaires et fins de manière qualitative, sans forcément obtenir une valeur numérique quantitative parfaitement rigoureuse, j'ai considéré cette approximation comme satisfaisante dans le cas d'étude présent.

XMCD normalisé	CFO 2.2 nm	CFO 4.4 nm	CFO 6.6 nm	CFO 15 nm
BTO 7 nm	0.064	0.176	0.197	0.19
BTO 14 nm	0.063	0.151	0.20	0.28

Table 9: XMCD normalisé à saturation du Co obtenu en tant que rapport du maximum du signal XMCD du Co sur le maximum des spectres XAS associés du Co. Détection du signal en Total Electron Yield (TEY). Ces valeurs sont proportionnelles à l'aimantation à saturation M_S.

XMCD normalisé	CFO 2.2 nm	CFO 4.4 nm	CFO 6.6 nm	CFO 15 nm
BTO 7 nm	0.014	0.095	0.116	0.163
BTO 14 nm	0.037	0.0757	0.149	0.191

Table 10: XMCD normalisé à saturation du Fe obtenu en tant que rapport du maximum du signal XMCD du Fe sur le maximum des spectres XAS associés du Fe. Détection du signal en Total Electron Yield (TEY). Ces valeurs sont proportionnelles à l'aimantation à saturation M_S.

La représentation graphique de ces tableaux pour le Co et pour le Fe sont donnés sur la figure 68.

Plusieurs observations peuvent être faites, de manière simultanée pour le Co et le Fe :

- L'aimantation à saturation augmente avec l'épaisseur de ferrite déposée. Passé un cap de l'ordre de 7 nm d'épaisseur, les propriétés magnétiques évoluent moins avec l'épaisseur. Ceci est conforme aux observations réalisées dans la partie 3.3, ce qui nous a permis de conclure à un comportement magnétique différent en dessous et au-dessus de 10 nm.

- Selon l'épaisseur de $BaTiO_3$, l'évolution des propriétés magnétiques est légèrement différente. En effet, pour une plus grande épaisseur de $BaTiO_3$, les valeurs finales d'aimantation à saturation sont plus élevées. L'observation de la même tendance pour les deux ions nous permet d'être confiants en ce résultat.

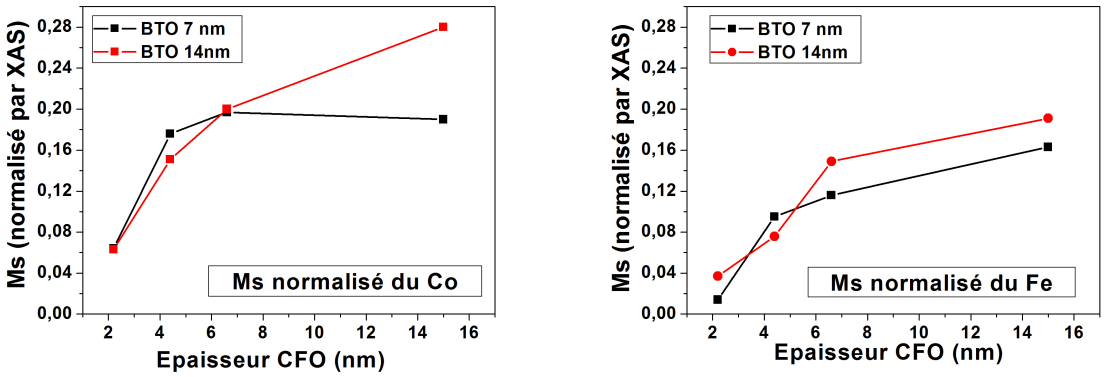

Figure 68: Représentation de l'évolution de l'aimantation à saturation (normalisée par le maximum du spectre XAS) en fonction de l'épaisseur du ferrite $CoFe_2O_4$ pour le Co (gauche) et le Fe (droite). Pour chaque cas, deux épaisseurs de ferroélectrique $BaTiO_3$ sont traités.

Ce dernier résultat est à relier à l'interprétation de la partie 3.3 selon laquelle un film de $CoFe_2O_4$ très contraint aura des propriétés magnétiques plus modestes que s'il est relaxé. L'interaction des contraintes entre les couches de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$ permet à $CoFe_2O_4$ de relaxer plus facilement, et donc d'avoir une aimantation supérieure à épaisseur de ferrite donnée.

4.1.3 Influence de l'épaisseur sur la ferroélectricité des couches

Le principal paramètre influant sur le retournement de la polarisation électrique de la couche de $BaTiO_3$ est le potentiel d'écriture en PFM. Nous avons également vu en partie 3.4 que pour un potentiel donné, le choix de la zone d'écriture conditionne le retournement ferroélectrique. En particulier, certaines zones qui présentent des défauts sur la surface peuvent rendre l'écriture plus délicate.

Dans cette section, je discute à potentiel électrique fixé de l'influence de l'épaisseur des couches de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$ sur le retournement ferroélectrique. De plus, selon les épaisseurs de couches, les modifications topographiques visibles en AFM seront différentes.

Retournement des domaines ferroélectriques La figure 69 présente les images PFM après écriture d'un motif de type 'smiley' réalisé en utilisant un potentiel d'écriture de $\pm 8V$. La phase, qui correspond au retournement de la polarisation électrique dans $BaTiO_3$, est quasiment nulle pour un échantillon de 5 nm d'épaisseur de $CoFe_2O_4$ alors qu'elle devient plus importante pour un échantillon de 10 nm de $CoFe_2O_4$ et encore plus importante pour un échantillon de 15 nm de $CoFe_2O_4$. Ainsi, de manière contre-intuitive, **le retournement de la polarisation électrique de la couche de ferroélectrique est d'autant plus efficace que la sur-couche de ferrite est plus épaisse.**

Ce résultat s'explique principalement par la répartition des charges au sein du ferrite. En effet, dans la partie 3.4 nous avons montré que la présence d'une couche de $CoFe_2O_4$ permettait de stabiliser le motif écrit en PFM, et justifié ce résultat par le déplacement des charges à l'interface qui stabilise le motif écrit dans $BaTiO_3$. De plus, toujours dans la partie 3.4, nous avions observé une réduction en surface de $CoFe_2O_4$ qui amène les charges à compenser le déséquilibre en polarisant négativement l'interface avec $BaTiO_3$, avec pour conséquence de changer l'orientation de la polarisation électrique spontanée du ferroélectrique par rapport à une configuration sans ferrite. Cette mobilité des charges dans notre système s'explique par le fait que même si $CoFe_2O_4$ est en principe isolant, sa constante diélectrique est environ cinq fois inférieure à celle de $BaTiO_3$[64].

De plus, nous avons discuté que les propriétés magnétiques et de contrainte de $CoFe_2O_4$ évoluent fortement avec son épaisseur. Ainsi, une couche plus épaisse de $CoFe_2O_4$ permet d'obtenir une plus grande capacité de la couche à fournir des électrons ou des trous (ne serait-ce que par la plus grande quantité de matière), et à les déplacer pour stabiliser l'interface avec le ferroélectrique. Le résultat observé peut donc très bien s'expliquer par une répartition variable des charges dans $CoFe_2O_4$.

Nous pouvons en revanche extrapoler que si l'épaisseur de $CoFe_2O_4$ devient trop importante le potentiel transmis à $BaTiO_3$ à travers la couche sera plus faible que celui délivré par la pointe PFM, et que ce potentiel deviendra à un moment insuffisant pour retourner la couche. Auquel cas l'effet stabilisateur d'une couche plus épaisse de ferrite sera perdu.

Cependant, dans le cadre de cette étude nous pouvons conclure que dans une gamme d'épaisseur entre 5 nm et 15 nm de $CoFe_2O_4$, le potentiel électrique de 8V est suffisant pour polariser $BaTiO_3$ à travers la couche de ferrite.

Déformation par effet piézoélectrique inverse La relecture d'un motif en PFM permet de retrouver le motif écrit en amplitude et en phase, mais permet également d'obtenir des images de topographie de la surface. Ces images obtenues par la pointe PFM sont en revanche sensibles également aux charges de surface, et doivent donc être considérées avec précaution par

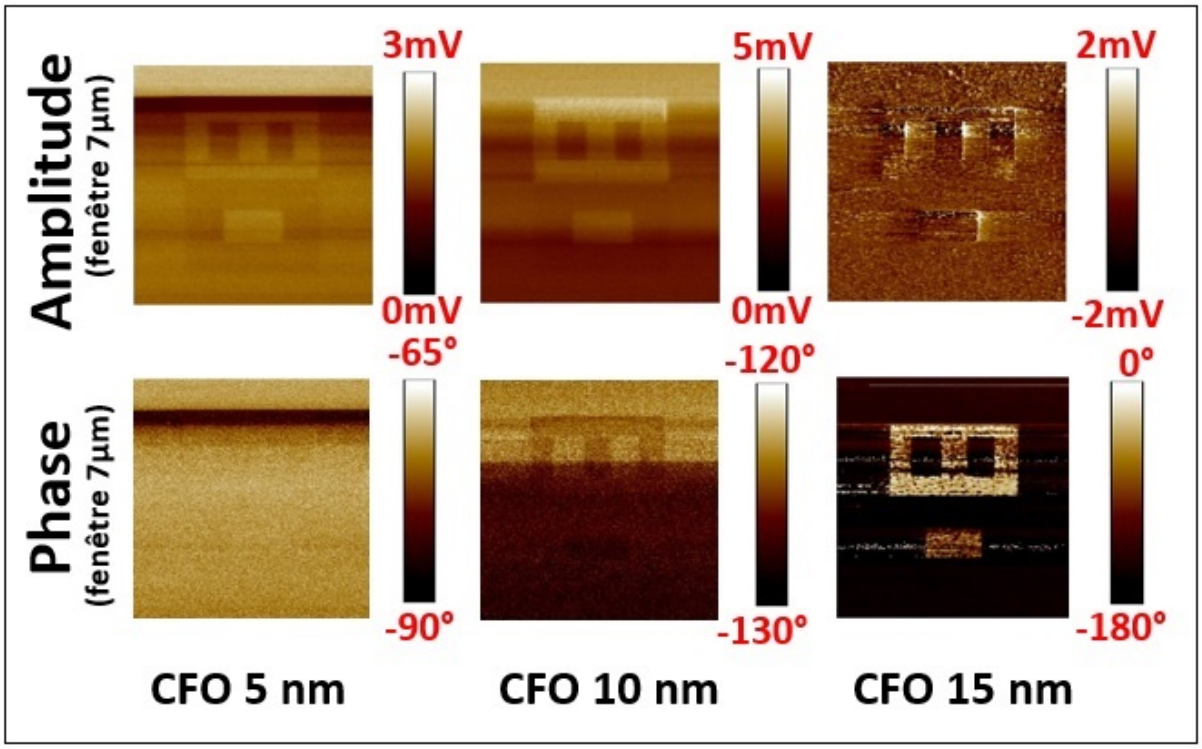

Figure 69: Images PFM en amplitude et phase pour trois échantillons d'épaisseur 5, 10 et 15 nm de $CoFe_2O_4$ sur 7 nm de $BaTiO_3$.

une étude de la topographie.

En revanche, une pointe AFM permet d'obtenir un profil de la topographie de surface qui n'est pas sensible aux charges. Ainsi, j'ai étudié des échantillons de différentes épaisseurs de couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$, écrits en PFM, et dont les motifs sont étudiés par la suite en AFM.

Les images AFM et leurs profils associés sont donnés sur la figure 70. Dans chaque cas, nous constatons que les zones non écrites restent nivelées à 0, les zones écrites avec un potentiel négatif sont plus profondes, les zones écrites avec un potentiel positif sont plus en hauteur. De plus, lors des changements de potentiel, des pics abrupts sont observés délimitant la zone. Ceux-ci sont identifiés comme provenant de la pointe PFM qui entraîne des particules lors de l'écriture, et qui les laisse entre les zones au changement de potentiel.

En comparant les profils entre eux, trois résultats principaux émergent :

- **Pour un échantillon donné, la différence de topographie sera plus importante pour un potentiel d'écriture plus important** (comparer (d) et (e) à 10V avec (b) à 6V). Ce résultat est cohérent avec la piézoélectricité de $BaTiO_3$. Par effet piézoélectrique inverse, le matériau va davantage se déformer en présence d'un potentiel plus grand, donc d'un champ électrique local plus important.

- A épaisseur de $BaTiO_3$ fixée, une augmentation d'épaisseur de $CoFe_2O_4$ n'aura que peu d'impact sur la topographie (comparer (f) et (c), ou (a) et (b)). En effet, la couche de $BaTiO_3$ est piézoélectrique et l'effet est proportionnel à l'épaisseur de ferroélectrique. **Cet effet d'augmentation de l'épaisseur peut même diminuer l'effet de modification de topographie.** En effet, pour des échantillons plus épais de $CoFe_2O_4$, de 15nm, je n'ai pas réussi à retrouver les motifs en AFM, malgré des zones de bon contraste en phase. Ainsi il semble qu'une couche trop épaisse de $CoFe_2O_4$ masque la différence de topographie. Ce résultat est compréhensible car le module d'Young de $CoFe_2O_4$ est environ 3 fois plus grand que celui de $BaTiO_3$, ce qui le rend moins déformable. Ainsi une couche plus épaisse écrantera mieux les déformations du piézoélectrique.

- A épaisseur de $CoFe_2O_4$ fixée, la différence de topographie sera plus importante pour une épaisseur de $BaTiO_3$ plus importante. En comparant (c) et (a), ou (f) et (b), la différence de topographie est plus grande pour l'échantillon le plus épais en ferroélectrique, et ce malgré des potentiels appliqués plus faible. Ceci est cohérent avec l'effet piézoélectrique inverse subi par $BaTiO_3$. La déformation sera plus importante si $BaTiO_3$ est plus épais, vu que davantage de matière aura été déformée.

Conclusions L'épaisseur des couches est un facteur fondamental à prendre en compte pour l'étude des couplages. En effet, dans le chapitre 3, nous avions déjà présenté l'influence de l'épaisseur de $BaTiO_3$ sur les propriétés structurales et ferroélectriques de $BaTiO_3$, et l'influence de l'épaisseur de $CoFe_2O_4$ sur les propriétés structurales et magnétiques de $CoFe_2O_4$. ***Dans cette partie, nous montrons de plus que les couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ ne sont pas indépendantes, notamment d'un point de vue structural où les contraintes d'un des films se répercutent sur l'autre. En conséquence, les propriétés magnétiques de $CoFe_2O_4$ dépendent de l'épaisseur de $BaTiO_3$, et les propriétés ferroélectriques de $BaTiO_3$ dépendent de l'épaisseur de $CoFe_2O_4$. Le système étudié est donc fortement couplé par les contraintes relatives qui s'exercent entre les couches.***

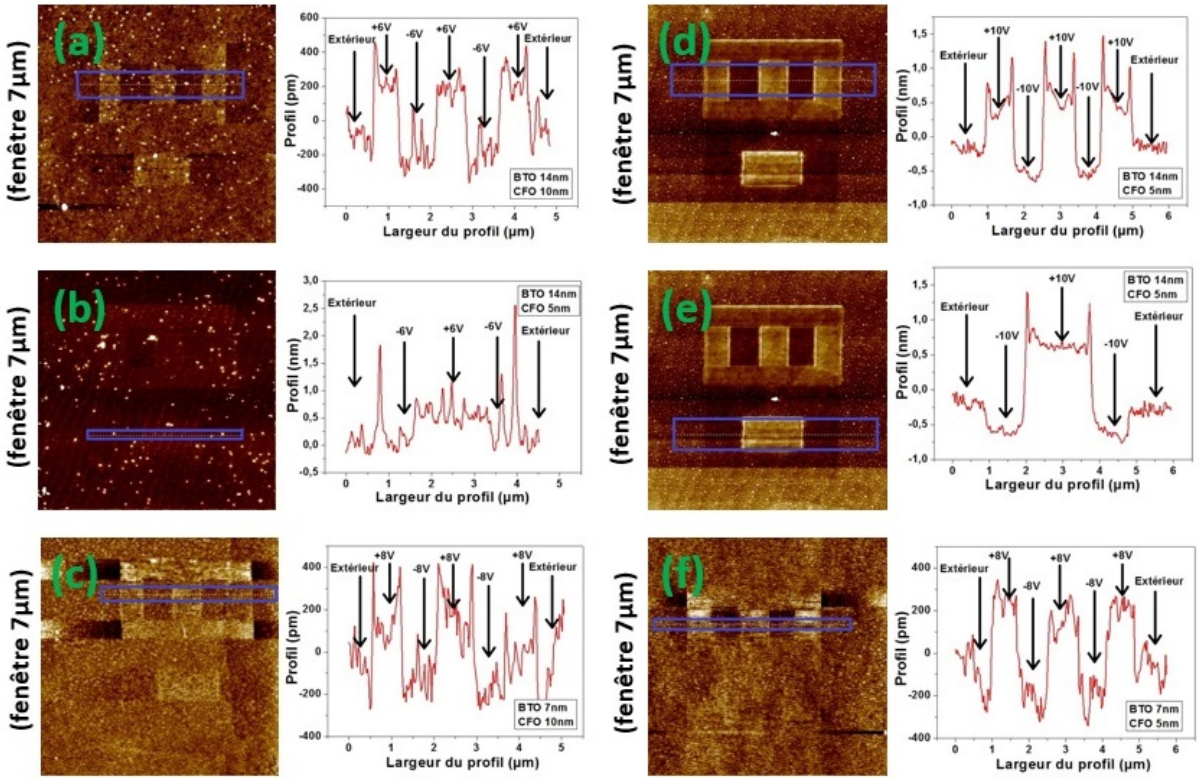

Figure 70: Images AFM après écriture du motif 'smiley' pour différents échantillons et différents potentiels d'écriture. (a) CFO 10 nm, BTO 14 nm, potentiel d'écriture 6V. (b) CFO 5 nm, BTO 14 nm, potentiel d'écriture 6V. (c) CFO 10 nm, BTO 7 nm, potentiel d'écriture 6V. (d) et (e) CFO 5 nm, BTO 14 nm, potentiel d'écriture 10V. (f) CFO 5 nm, BTO 7 nm, potentiel d'écriture 6V.

4.2 Tentatives de mesures directes du couplage magnétoélectrique

Les premières tentatives que nous avons faites pour mesurer un couplage magnétoélectrique s'appuient sur des mécanismes directs entre aimantation et polarisation électrique, sans chercher à prendre en compte d'autres paramètres individuels tels que la structure (figure 71). Nous avons donc dans une première expérience aimanté des échantillons, et observé la réponse de l'environnement chimique du Ti, siège de la polarisation électrique dans $BaTiO_3$. Dans une seconde expérience, nous avons contacté électriquement un échantillon, et mesuré grâce à des neutrons polarisés son asymétrie magnétique de spin à différents potentiels.

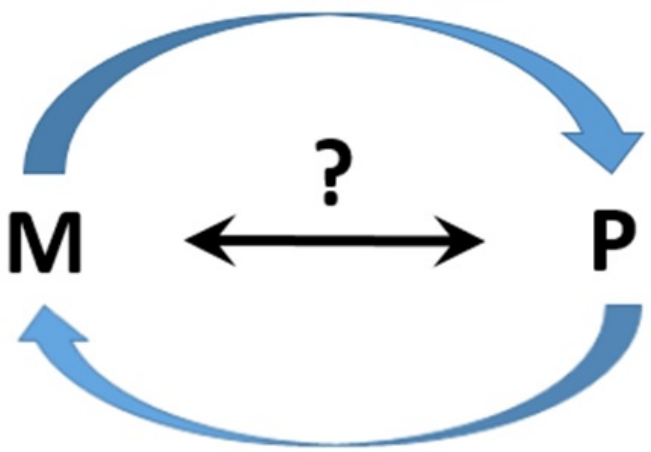

Figure 71: Schéma initial de réflection : est-il possible de mettre en évidence un couplage magnétoélectrique direct, sans passer par d'autres paramètres individuels ?

4.2.1 Mesure des spectres d'absorption au seuil du Ti sous champ magnétique

Pour mesurer de manière directe le couplage magnétoélectrique, nous avons étudié le spectre d'absorption du pré-pic du seuil L du Ti (XANES) pour des échantillons en configuration désaimantée et aimantée.

Cette mesure est pertinente car la ferroélectricité dans $BaTiO_3$ trouve son origine dans le déplacement des atomes de Ti dans la maille du pérovskite. Ainsi, la mesure de l'environnement chimique du Ti grâce au spectre d'absorption du XANES renseigne sur de possibles changements de polarisation électrique, notamment de direction de polarisation électrique. L'idée est de comparer des spectres avant et après aimantation pour observer si le champ magnétique appliqué a modifié les propriétés électriques du matériau.

En revanche, seuls les atomes de Ti de la couche de $BaTiO_3$ doivent être sondés, et non ceux du substrat $SrTiO_3$ qui risque de masquer le signal utile. Pour ce faire, ces mesures doivent être

réalisées en géométrie rasante avec un nombre de photons important pour la mesure. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué nos mesures sur la ligne DiffAbs de SOLEIL. L'angle d'incidence du faisceau est choisi pour être à l'angle critique, soit 0.3°, de manière à ne sonder que la surface de l'échantillon et $BaTiO_3$.

Pour les différents échantillons mesurés, avant et après aimantation, les spectres d'absorption ont été acquis en configuration dite parallèle (avec la polarisation du faisceau orientée dans le plan de l'échantillon) et en configuration dite perpendiculaire (avec la polarisation du faisceau orientée perpendiculairement au plan de l'échantillon).

Les échantillons ont été mesurés en configuration désaimantée, puis après aimantation par un champ magnétique saturant de 3000 Gauss appliqué selon la direction 110 (diagonale de face de l'échantillon).

Un exemple de comparaison des courbes obtenues avant et après aimantation, dans les deux configurations parallèles et perpendiculaires, est donné à la figure 72. Deux conclusions sont à retenir :

- L'environnement chimique du Ti n'est pas isotrope. En effet, entre les configurations parallèles et perpendiculaires, les courbes obtenues sont différentes. Ceci est en accord avec l'orientation perpendiculaire de la polarisation électrique présentée dans la partie 3.4 et la tétragonalité de la maille.

- Les courbes sont d'allure similaire avant et après aimantation saturante dans une configuration donnée. Outre la bonne reproductibilité de nos mesures et la qualité du dispositif expérimental, ce résultat indique que l'aimantation saturante n'a pas eu d'effet remarquable sur le spectre d'absorption du Ti.

Ces résultats ont été mesurés pour plusieurs échantillons, et avec toujours les mêmes observations.

Ainsi, la méthode directe d'observation du XANES suite à une aimantation saturante n'a pas permis de mettre en évidence un couplage. Deux explications peuvent être avancées. La première est que le couplage n'occasionne qu'une différence de signal trop faible pour être mesurée de manière fiable hors du bruit. La deuxième explication consiste à remarquer que le XANES met en avant l'environnement chimique des atomes de Ti, ce qui n'est pas le seul marqueur d'une polarisation électrique. Celle-ci peut dépendre d'autres paramètres tels que les conditions structurales. Cette approche est reprise dans la partie 4.3.

4.2.2 Mesure de l'asymétrie magnétique de spin sous potentiel électrique

Une manière simple de polariser électriquement un de nos échantillons est d'ajouter une électrode d'or en surface. Malheureusement, cette méthode possède un handicap majeur : les électrons

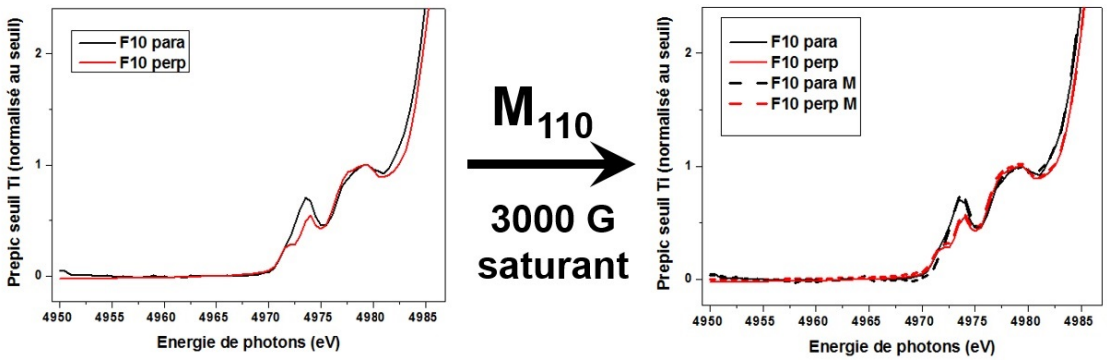

Figure 72: Spectres d'absorption d'un échantillon de dimensions $CoFe_2O_4$(15 nm) / $BaTiO_3$ (21 nm) au pré-pic du seuil d'absorption du Ti (XANES). Les courbes en traits pleins correspondent aux spectres avant aimantation, et en pointillés les courbes après aimantation saturante dans la direction 110. Les courbes noires 'para' correspondent à la polarisation du faisceau dans le plan de l'échantillon, et les courbes rouges 'perp' à la polarisation du faisceau perpendiculaire au plan de l'échantillon.

possèdent un libre parcours moyen très court (de l'ordre du nanomètre) dans l'or, ce qui empêche d'utiliser des méthodes électroniques. Notamment, il n'est pas possible de capter les électrons en Total Electron Yield par cette technique.

En revanche, les neutrons possèdent un libre parcours moyen beaucoup plus important dans la matière, en particulier pour des éléments lourds comme l'Au. Basé sur ce constat, nous avons polarisé électriquement un de nos échantillons recouvert d'une électrode d'or, puis mesuré l'asymétrie de spin à l'aide de neutrons polarisés pour tenter de mettre en évidence un couplage magnétoélectrique. Ces expériences ont été réalisées sur le réacteur à neutrons du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA Saclay.

Nous avons recouvert un de nos échantillons d'épaisseurs $CoFe_2O_4$(15 nm) / $BaTiO_3$ (21 nm) par une électrode d'Au de 20 nm, avec une interface de 2 nm de Ti afin de faciliter l'accrochage de la couche d'or (figure 73). L'échantillon a été monté sur une plaque électronique connectée à des fils permettant d'un côté de mettre le dessous de l'échantillon à la masse, de l'autre d'appliquer un potentiel électrique. Les potentiels choisis ont été 0V, +10V et -10V.

Les mesures ont été réalisées à l'air, sous un champ magnétique de 0.4 Teslas. Des neutrons polarisés 'up' ou 'down' sont envoyés vers l'échantillon avec un angle d'incidence ϑ en nombre M_{up} et M_{down}. Le nombre de neutrons 'up' et 'down' captés par le détecteur en sortie de l'échantillon est de N_{up} et N_{down}. Le facteur de transmission des neutrons 'up' et 'down' est $U = \frac{N_{up}}{M_{up} sin\theta} \approx \frac{N_{up}}{M_{up}\theta}$ et $D = \frac{N_{down}}{M_{down} sin\theta} \approx \frac{N_{down}}{M_{down}\theta}$ aux petits angles. L'asymétrie magnétique de spin est donnée par $AS = \frac{U-D}{U+D}$.

L'évolution de l'asymétrie magnétique en fonction de l'angle d'incidence pour les différents

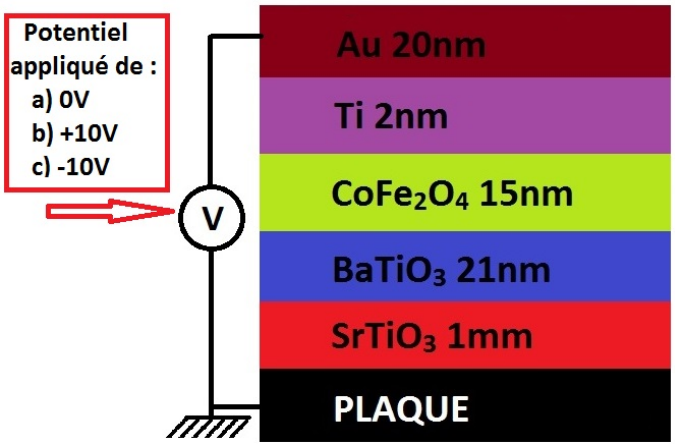

Figure 73: Montage électrique de la mesure des mesures d'asymétrie de spin sur un échantillon $CoFe_2O_4$(15 nm) / $BaTiO_3$ (21 nm). Les mesures ont été faites en appliquant un potentiel électrique de 0V, de +10V et de -10V.

potentiels électriques à 0V, +10V et -10V est présentée sur la figure 74. Deux conclusions s'imposent :

- Ces courbes non nulles sont une preuve supplémentaire du caractère magnétique de nos échantillons. En effet, s'ils n'étaient pas magnétiques, il n'y aurait pas d'asymétrie magnétique de spin possible.

- La polarisation électrique appliquée n'influe pas sur l'asymétrie magnétique, à la barre d'erreur près. Cela signifie soit que le couplage est trop faible pour être mesuré par cette technique, soit que la stratégie adoptée n'est pas adaptée pour mettre en évidence un effet de la polarisation électrique sur les propriétés magnétiques du matériau.

Les mesures par neutrons polarisés n'ont pas permis de mettre en évidence un couplage magnétoélectrique. Cela peut signifier que le couplage est trop faible pour être mesuré de façon nette, mais ce n'est pas la seule explication. L'erreur peut également résider dans l'approche 'simpliste' d'observer simplement le lien polarisation électrique $\leftrightarrow$ magnétisme, sans tenir compte des paramètres structuraux et chimiques étudiés dans le chapitre 3.

Ces conclusions montrent que les mécanismes directs, s'ils existent, sont très faibles. Nos systèmes artificiels sont fortement couplés, notamment en structure (partie 4.1), ainsi il parait plus adapté d'étudier le couplage magnétoélectrique en lien avec les propriétés individuelles des couches de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$. Ainsi, la partie 4.3. reprend la problématique du lien magnétisme $\rightarrow$ polarisation électrique, mais par l'étude des mécanismes de contraintes par la magnétostriction et la piézoélectricité. La partie 4.4. reprend la problématique polarisation électrique $\rightarrow$ magnétisme par le biais d'une polarisation locale, et la partie 4.5. par une polarisation électrique globale. Les mécanismes de déplacements d'ions sont

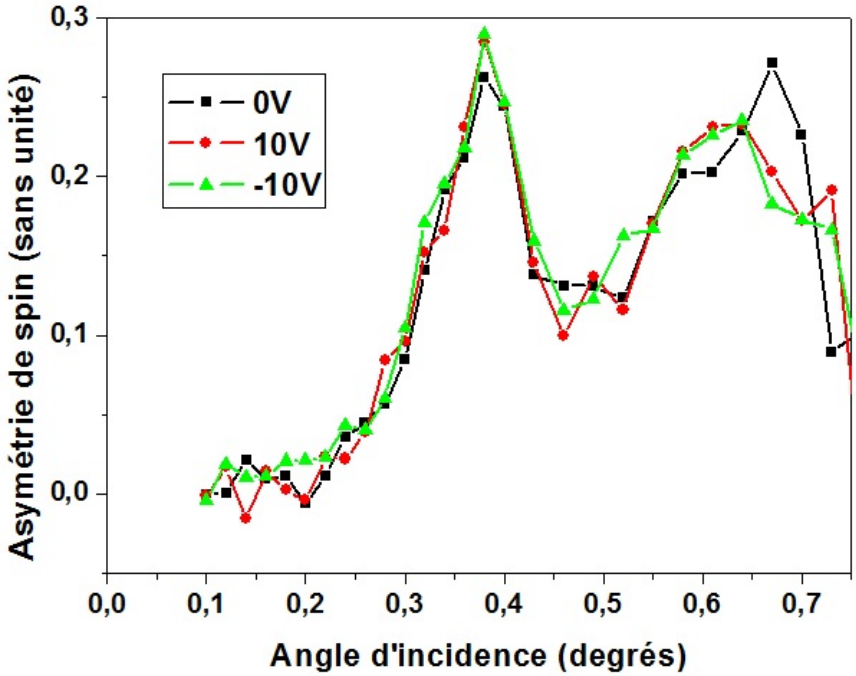

Figure 74: Asymétrie de spin en fonction de l'angle d'incidence du faisceau, sur un échantillon de dimensions $CoFe_2O_4$(15 nm) / $BaTiO_3$ (21 nm).

particulièrement étudiés dans ces approches.

4.3 Influence d'un champ magnétique

La partie précédente a mis à jour un résultat important : les couches de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$ interagissent à travers leurs contraintes. La modification de l'épaisseur d'un des films est un des moyens de créer une contrainte d'interaction. Mais il existe d'autres paramètres pour contrôler l'état de contrainte des films.

Dans cette partie, je montre l'effet d'un champ magnétique saturant sur les paramètres de maille de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$. Les mesures ont été réalisées sur la ligne synchrotron DiffAbs présentée dans la partie 3.2.

Deux échantillons ont été étudiés : un échantillon essentiellement relaxé d'épaisseurs $CoFe_2O_4$ (15 nm) / $BaTiO_3$ (21 nm) et un autre contraint de dimensions $CoFe_2O_4$ (5 nm) / $BaTiO_3$ (9 nm).

4.3.1 Etude d'un matériau relaxé

Une première étude a été réalisée sur un échantillon $CoFe_2O_4$(15 nm) / $BaTiO_3$ (21 nm). D'après la partie précédente (4.1) ces épaisseurs sont associées à un échantillon essentiellement relaxé de paramètres de maille proches des valeurs volumiques. Cet échantillon a été étudié en GIXD de la même manière que dans la partie 3.2, et les cartes de l'espace réciproque ont été réalisées autour des pics asymétriques 222 et $2\bar{2}2$ qui donnent la meilleur statistique.

L'échantillon a été mesuré dans une configuration désaimanté, puis aimanté à saturation par un champ magnétique fourni par un aimant permanent selon une diagonale de face $\mathbf{M}_{110}$. Le champ fourni par l'aimant était de 3000 Gauss, suffisant pour saturer l'aimantation de $CoFe_2O_4$ dont le champ coercitif est de l'ordre de 2000 Gauss. Comme les effets de l'aimantation attendus sont de faible intensité, l'échantillon a été aimanté sans être démonté du dispositif de GIXD afin de limiter l'incertitude de mesure liée au montage et à l'alignement. Les cartes autour du pic $2\bar{2}2$ sont données figure 75 avant et après aimantation. Dans les deux cas, la largeur des pics de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$ montre que l'échantillon est en effet relaxé et proche d'une configuration volumique.

Une première étude qualitative est possible en traçant un profil de cartes pour chacune des configurations (figure 76). En traçant un profil à l=1.95, de manière à couper les pics 222 de $CoFe_2O_4$, $BaTiO_3$, et $SrTiO_3$ il est visible que les configurations aimantées et désaimantées sont différentes. En effet, il existe un décalage entre les pics 222 avant et après aimantation, et $2\bar{2}2$ avant et après aimantation. Ce décalage n'est pas dû à un problème d'alignement ou de calibrage, car le pic de Bragg du substrat se trouve exactement à la même position sur toutes les mesures. Ainsi, l'aimantation a bien modifié la structure de $BaTiO_3$.

Analysons de manière quantitative ce décalage. A partir des cartes, il est possible de re-

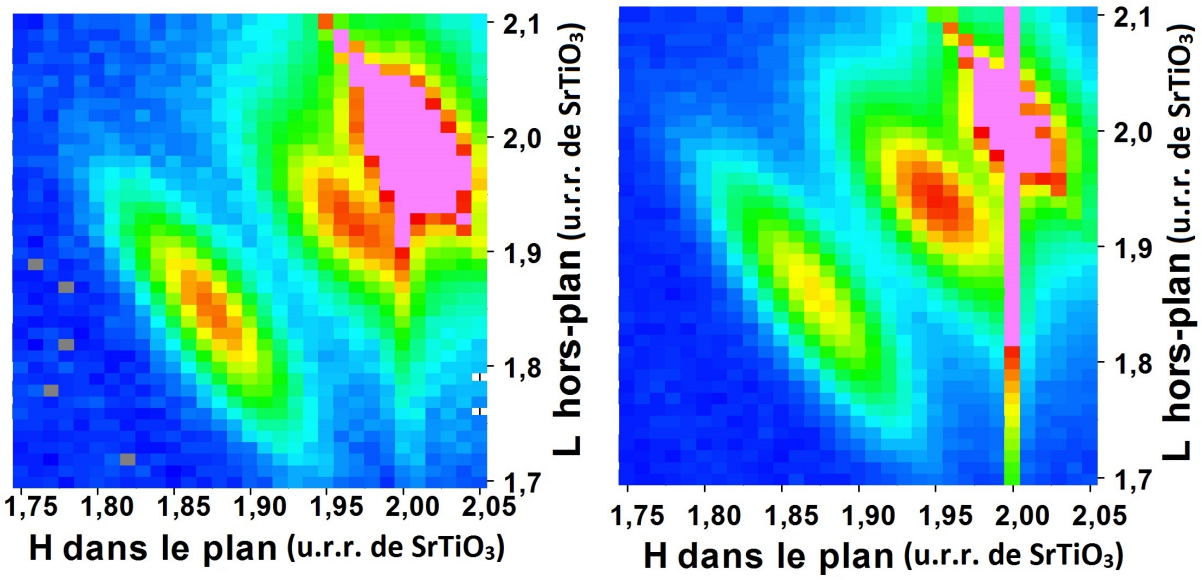

Figure 75: Carte de l'espace réciproque autour du pic asymétrique $2\bar{2}2$, pour un échantillon $CoFe_2O_4$ (15nm) / $BaTiO_3$ (21nm) désaimanté (gauche) et aimanté selon la diagonale de face par $\mathbf{M}_{110}$ (droite).

monter aux paramètres de maille de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$, ainsi qu'à la pente des ellipses. Le paramètre principal que j'ai choisi d'incorporer est le rapport c/a moyen, rapport des moyennes des paramètres de maille entre les positions 222 et $2\bar{2}2$. Ce rapport c/a moyen est un indicateur de la tétragonalité des couches.

Pour rappel, les paramètres de maille des matériaux massifs sont : a_{SrTiO_3} = 3,905 Å, a_{BaTiO_3} = 3,992 Å, c_{BaTiO_3} = 4,036 Å, $a_{CoFe_2O_4}$ = 8,38 Å. Ainsi $(c/a)^{bulk}_{BaTiO_3} = 1.011$ et $(c/a)^{bulk}_{CoFe_2O_4} = 1.000$.

Les paramètres de maille calculés à partir des cartes, et les rapports c/a associés, sont donnés dans les tableaux 11 et 12 pour $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ respectivement.

P. maille (Å)	Désaimanté	c/a	Aimantation M_{110}	c/a
a_{BTO} 222	4,022 Å	0.999	4,010 Å	1.002
c_{BTO} 222	4,018 Å		4,020 Å	
a_{BTO} $2\bar{2}2$	3,963 Å	1.023	4,002 Å	1.005
c_{BTO} $2\bar{2}2$	4,062 Å		4,023 Å	

Table 11: Paramètre de maille de la couche de $BaTiO_3$ au sein d'une hétérostructure de $CoFe_2O_4$ (15nm) / $BaTiO_3$ (21nm) en deux configurations : - configuration initiale désaimantée - configuration ultérieure aimantée selon une diagonale de face de l'échantillon 110. Valeurs de $CoFe_2O_4$ associées sur tableau 12. Les couches sont déposée sur un substrat de Nb:$SrTiO_3$ (001).

Le rapport c/a moyen avant aimantation est de 1.011 pour $BaTiO_3$ et de 1.010 pour $CoFe_2O_4$. C'est la valeur du massif pour $BaTiO_3$, et une valeur légèrement tétragonale pour $CoFe_2O_4$ qui

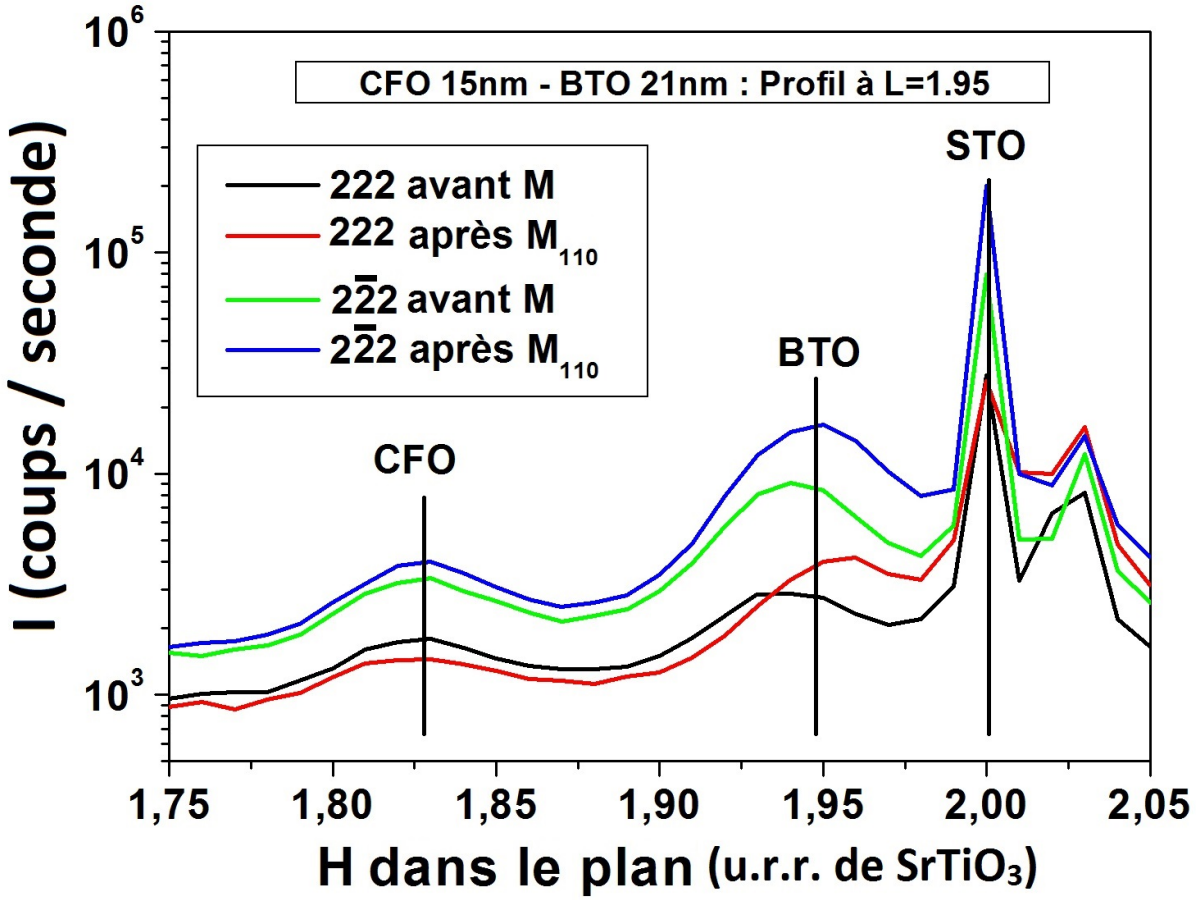

Figure 76: Profil à L=1.95 de l'intensité mesurée autour des pics 222 et 2m22 dans la direction hh pour un échantillon $CoFe_2O_4$ (15nm) / $BaTiO_3$(21nm). Les configurations initiales désaimanté, et aimanté avec un champ magnétique selon la diagonale de face $\mathbf{M}_{110}$ sont présentées.

P. maille (Å)	Désaimanté	c/a	Aimantation M_{110}	c/a
a_{CFO} 222	8,342 Å	1.007	8,367 Å	1.004
c_{CFO} 222	8,404 Å		8,398 Å	
a_{CFO} 2$\bar{2}$2	8,325 Å	1.013	8,341 Å	1.005
c_{CFO} 2$\bar{2}$2	8,433 Å		8,383 Å	

Table 12: Paramètre de maille de la couche de $CoFe_2O_4$ au sein d'une hétérostructure de $CoFe_2O_4$ (15nm) / $BaTiO_3$ (21nm) en deux configurations : - configuration initiale désaimantée - configuration ultérieure aimantée selon une diagonale de face de l'échantillon 110. Valeurs de $BaTiO_3$ associées sur tableau 11. Les couches sont déposée sur un substrat de Nb:$SrTiO_3$ (001).

s'adapte aux contraintes dans le plan imposées par $BaTiO_3$ et le substrat. L'épaisseur du ferrite permet néanmoins d'avoir une configuration faiblement écartée de la configuration cubique.

Après champ appliqué selon la direction 110, le rapport c/a moyen n'est plus que de 1.004 pour $BaTiO_3$ et de 1.005 pour $CoFe_2O_4$. Ce champ permet au ferrite de passer d'une configuration désaimantée à une configuration où l'aimantation est alignée selon une diagonale de face 110. $CoFe_2O_4$ devient plus cubique, par magnétostriction. $BaTiO_3$ deviendra également plus cubique par propagation des contraintes entre les couches. Il est même notable que les variations de paramètre de maille sont plus importantes pour le ferroélectrique. Cela provient sans doute du fait que son module de Young est plus faible (67 GPa) ce qui le rend plus déformable, alors que le module de Young de $CoFe_2O_4$ est de 188 GPa.

Les pics asymétriques des couches ont une forme elliptique sur les cartes, et la pente du grand axe est un indicateur de la direction de contrainte. La moyenne des pentes des pics de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ est respectivement de -1.56 et -1.63 avant aimantation et -1.42 et -1.64 après aimantation. Cet écart est faible par rapport à la barre d'erreur. Le champ a directement modifié les paramètres de maille sans altérer notablement la direction de contrainte.

Ainsi l'application d'un champ magnétique selon 110 permet de rendre davantage cubique un échantillon relaxé. Dans la configuration désaimantée c'était $BaTiO_3$ qui imposait sa structure tétragonale à $CoFe_2O_4$, après aimantation c'est $CoFe_2O_4$ qui impose sa structure cubique à $BaTiO_3$. Sachant que ferroélectricité et tétragonalité sont liées de manière bi-univoque on peut donc estimer que la polarisation à saturation de la couche de $BaTiO_3$ sera affectée après exposition de l'échantillon à un champ magnétique.

4.3.2 Etude d'un matériau contraint

Une seconde étude a été réalisée sur un échantillon $CoFe_2O_4$ (5 nm) / $BaTiO_3$ (9 nm). D'après la partie précédente (4.1) ces épaisseurs sont associées à un échantillon contraint très tétragonal, avec des paramètres de maille éloignés des valeurs du massif. Cet échantillon a été étudié en GIXD de manière identique à la partie précédente, et les cartes des pics asymétriques 222 et $2\bar{2}2$ ont aussi été faites pour obtenir une meilleure statistique.

L'échantillon a été mesuré dans une configuration aimantée selon une diagonale de face par $\mathbf{M}_{110}$, puis désaimanté, puis aimanté selon une arête de face $\mathbf{M}_{110}$. Le champ fourni par la bobine était de 3000 Gauss pour la première aimantation, et de 5000 Gauss pour la deuxième aimantation, donc saturant dans les deux cas. Les cartes autour du pic $2\bar{2}2$ sont données en figure 77 pour chaque configuration. Dans les trois cas, la proximité des pics de $BaTiO_3$ et de $CoFe_2O_4$ avec le substrat montrent que l'échantillon est très contraint, et très éloigné d'une configuration volumique.

Comme pour l'étude précédente, un profil a été tracé pour chaque carte à l=1.95 de manière

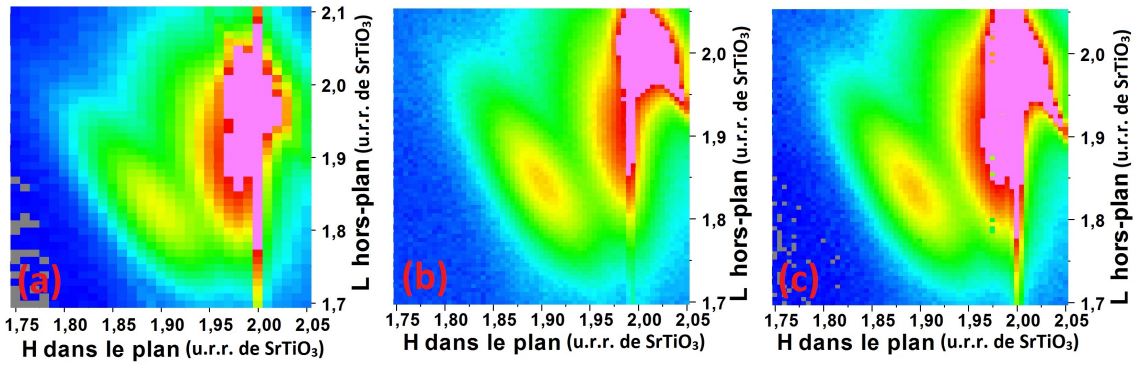

Figure 77: Carte de l'espace réciproque autour du pic asymétrique $2\bar{2}2$, pour un échantillon $CoFe_2O_4$ (5 nm) / $BaTiO_3$(9 nm) aimanté selon une diagonale de face $\mathbf{M}_{110}$ (a), puis désaimanté (b) et enfin aimanté selon une arête de face par $\mathbf{M}_{100}$ (c).

à couper tous les pics (figure 78). Le $BaTiO_3$ est très contraint et ses contributions sont difficiles à isoler de celles du substrat. En revanche, il est visible que la configuration de $CoFe_2O_4$ est différente en configuration désaimantée. Cela signifie au moins que la pente des ellipses est différente et que les directions de contrainte ont légèrement changé. Il est nécessaire de réaliser une étude quantitative des cartes pour obtenir davantage de précisions.

Les paramètres de maille calculés à partir des cartes, et les rapports c/a associés, sont donnés dans les tableaux 13 et 14 pour $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ respectivement.

P. maille (Å)	Aimantation M_{110}	c/a	Désaimanté	c/a	Aimantation M_{100}	c/a
a_{BTO} 222	3,966 Å	1.043	3,945 Å	1.053	4,001 Å	1.018
c_{BTO} 222	4,138 Å		4,152 Å		4,072 Å	
a_{BTO} 2m22	3,938 Å	1.051	3,942 Å	1.044	3,960 Å	1.048
c_{BTO} 2m22	4,140 Å		4,117 Å		4,152 Å	

Table 13: Paramètre de maille de la couche de $BaTiO_3$ au sein d'une hétérostructure de $CoFe_2O_4$ (5nm) / $BaTiO_3$ (9nm) en trois configurations : - configuration initiale aimanté selon une diagonale de face 110 - puis dés-aimanté - puis ré-aimanté selon une arête de face 100. Valeurs de $CoFe_2O_4$ associées sur tableau 14. Les couches ont été déposées sur un substrat de Nb:$SrTiO_3$ (001).

On observe peu de différences en tétragonalité entre les configurations aimantée selon 110 et désaimantée. En effet, les rapports c/a moyen en configuration aimanté selon 110 sont respectivement pour $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ de 1.047 et 1.032, et après désaimantation de 1.041 et 1.033. Ceci peut s'expliquer principalement par l'état de contrainte important subi par les deux films minces qui s'oppose à leur déformation. En revanche, entre les configurations aimantée et désaimantée, les pentes d'ellipse passent respectivement pour $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ de -3.7 et -1.67 en configuration aimantée, à -5.29 et -1.52 après avoir été désaimanté. Ainsi l'échantillon

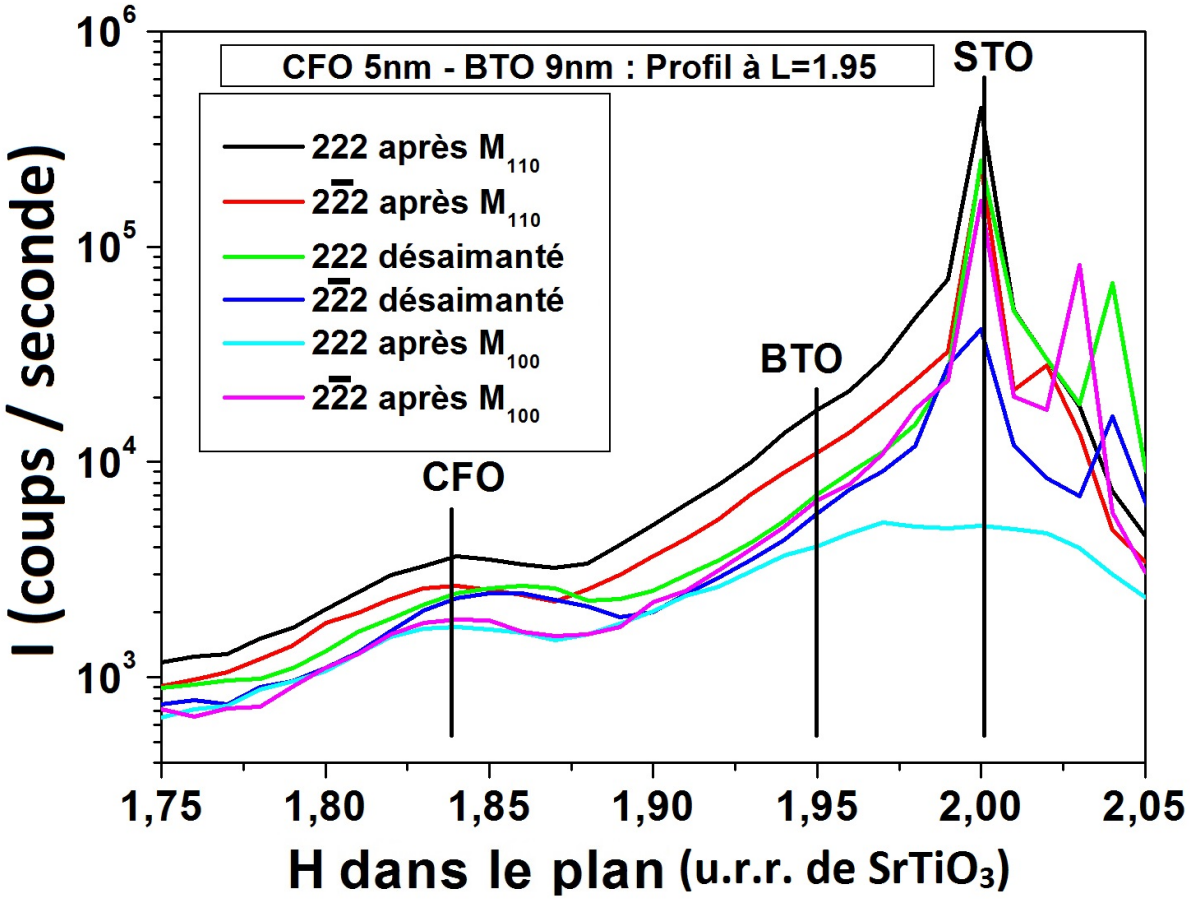

Figure 78: Profil à L=1.95 de l'intensité mesurée autour des pics 222 et 2m22 dans la direction hh pour un échantillon $CoFe_2O_4$ (5nm) / $BaTiO_3$(9nm). Les configurations initiales aimantées selon la diagonale de face $\mathbf{M}_{110}$, puis désaimanté, puis aimanté selon une arête de face $\mathbf{M}_{100}$ sont présentés.

P. maille (Å)	Aimantation M_{110}	c/a	Désaimanté	c/a	Aimantation M_{100}	c/a
a_{CFO} 222	8,241 Å	1.031	8,209 Å	1.035	8,249 Å	1.023
c_{CFO} 222	8,492 Å		8,498 Å		8,440 Å	
a_{CFO} 2m22	8,229 Å	1.033	8,218 Å	1.030	8,248 Å	1.028
c_{CFO} 2m22	8,497 Å		8,461 Å		8,483 Å	

Table 14: Paramètre de maille de la couche de $CoFe_2O_4$ au sein d'une hétérostructure de $CoFe_2O_4$ (5nm) / $BaTiO_3$ (9nm) en trois configurations : - configuration initiale aimanté selon une diagonale de face 110 - puis dés-aimanté - puis ré-aimanté selon une arête de face 100. Valeurs de $BaTiO_3$ associées sur tableau 13. Les couches ont été déposées sur un substrat de Nb:$SrTiO_3$ (001).

semble trop contraint pour qu'un champ magnétique saturant selon 110 modifie les paramètres de maille, même s'il apparait suffisant pour modifier les directions de contrainte.

L'aimantation selon 110 étant trop faible pour modifier le rapport c/a nous avons décidé d'appliquer une aimantation selon 100. En effet sous champ magnétique saturant, pour un cristal de ferrite cobalt-fer de composition très proche du notre, $Co_{0.8}Fe_{2.2}O_4$, la valeur absolue du coefficient de magnétostriction $|\lambda_{100}|$ est entre 6 et 10 fois supérieure à celle de $|\lambda_{110}|$, avec λ_{100} négatif et λ_{110} positif[65]. Avec une telle différence en magnétostriction, nous espérons observer une plus grande modification structurale, malgré l'état contraint.

Et en effet, le rapport c/a moyen passe pour $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ de 1.041 et 1.033 en configuration désaimantée, à 1.033 et 1.028 ce qui est nettement plus faible, et donc nous avons diminué la tétragonalité. De plus, les pentes passent avant aimantation de -5.29 et -1.52 pour $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$, à -3.64 et -1.67.

Ainsi un champ magnétique selon la direction 100 permet une meilleure magnétostriction à saturation que selon 110, et permet de mieux compenser les contraintes du substrat pour obtenir un matériau moins tétragonal. Notons tout de même que le matériau reste bien plus tétragonal que le matériau massif après application du champ magnétique. Il n'est donc pas possible de compenser totalement l'influence du substrat.

Ainsi dans la configuration initiale sans aimantation $CoFe_2O_4$ tend à être contraint par $BaTiO_3$ et le substrat $SrTiO_3$ (001). En revanche une fois soumis à une aimantation saturante qui le rend monodomaine, $CoFe_2O_4$ tend vers sa structure cubique, et impose à $BaTiO_3$ de modifier ses paramètres de maille pour s'y adapter. Cet effet est anisotrope et est plus important dans la direction 100, car l'effet de magnétostriction est plus important dans la direction 100 que dans la direction 110.

L'ensemble de ces observations permet de conclure que l'application d'un champ magnétique modifie les propriétés structurales par magnétostriction de $CoFe_2O_4$ et par propagation des contraintes celles de $BaTiO_3$.

4.4 Influence d'une polarisation électrique locale

Les résultats de la partie 4.1 de ce chapitre prouvent que les couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ interagissent structuralement. De plus, la partie précédente a montré que l'application d'un champ magnétique à $CoFe_2O_4$ permet de modifier les propriétés structurales des films minces du ferrimagnétique et du ferroélectrique. Or, il a été montré que les propriétés ferroélectriques de $BaTiO_3$ dépendent également de son état de contrainte, ne serait-ce que par le biais de la température de transition ferroélectrique-paraélectrique [31] ou de la tenue d'une polarisation. La contrainte semble donc avoir un rôle important dans l'établissement du couplage magnéto-électrique.

Ce raisonnement, valable, a toutefois l'inconvénient d'étudier le couplage magnétoélectrique de manière transitive, c'est à dire d'observer l'effet de A sur B et de B sur C pour conclure sur le lien entre A et C. Nous avons donc décidé de mettre en place une expérience où l'on modifie A et observe C, sans passer par B. Donc dans la métaphore, de modifier les propriétés électriques des échantillons, et d'observer directement leur réponse magnétique, indépendamment des effets de structure.

C'est l'objet de cette partie.

4.4.1 Stratégie : étude en PEEM de domaines ferroélectriques écrits en PFM

La stratégie mise en oeuvre dans cette étude a consisté à définir des domaines ferroélectriques au sein de la couche de $BaTiO_3$ par une polarisation électrique locale (écriture PFM), puis à observer ces domaines en microscopie PEEM. En particulier, nous avons mesuré ces zones à l'aide d'images utilisant le dichroïsme circulaire localement dans l'espoir de mettre en évidence un couplage magnétoélectrique direct.

4.4.2 Ecriture des domaines ferroélectriques en PFM

Les échantillons utilisés pour cette étude ont tous été élaborés sur un substrat de $SrTiO_3$ dopé Nb tel que décrit dans les parties précédentes. Les couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ ont été déposées dans les conditions de dépôt décrites dans la partie 3.1.1. La liste des échantillons avec leurs épaisseurs et nomenclature est résumée dans le tableau 15.

Chaque échantillon a par la suite été polarisé localement (écrit) à l'aide d'une pointe PFM, afin d'étudier les retournements ferroélectriques. Chaque zone à écrire de l'échantillon est d'abord balayée en PFM avec une drive amplitude DA = 4V, sur une zone de lecture carrée de taille 10 µm de côté. Si la zone ne présente pas de défauts majeurs risquant d'altérer les conditions de lecture (gros grain 3D, poussière, rayure, changement abrupt de topographie, etc...), la zone est écrite avec les paramètres décrits dans la figure 79. Chaque échantillon a

	$BaTiO_3$ 3 nm	$BaTiO_3$ 6 nm	$BaTiO_3$ 9 nm	$BaTiO_3$ 15 nm
$CoFe_2O_4$ 3 nm	$E_{3,3}$	$E_{6,3}$	$E_{9,3}$	$E_{15,3}$
$CoFe_2O_4$ 5 nm			$E_{9,5}$	
$CoFe_2O_4$ 15 nm		$E_{6,15}$		

Table 15: Liste des échantillon polarisés électriquement pour cette étude. Par simplicité, pour l'ensemble de cette partie, la nomenclature adoptée pour chaque échantillon E sera '$E_{i,j}$' avec i l'épaisseur en nanomètres de $BaTiO_3$ telle que déterminée en réflectivité, et j l'épaisseur en nanomètres de $CoFe_2O_4$.

été écrit sur plusieurs zones, avec différents potentiels afin de s'assurer de la reproductibilité de l'écriture. Les échantillons ont en commun une écriture à 4V et une écriture à 8V de manière à pouvoir comparer les échantillons entre eux.

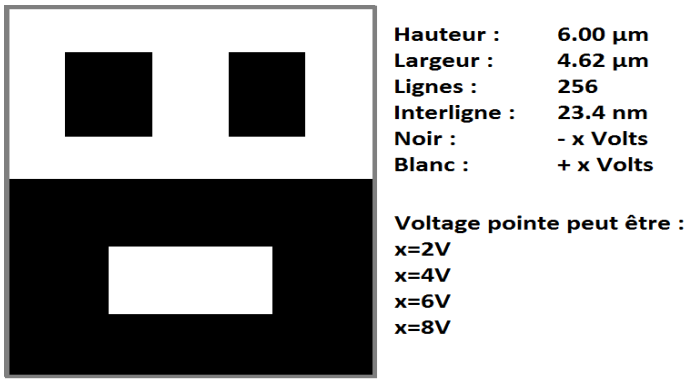

Figure 79: Paramètres d'écriture du motif PFM pour chaque zone écrite de chaque échantillon.

De manière générale, les échantillons présentent un contraste d'amplitude et surtout de phase important à 8V, comme observé sur les figures 80 et 81. D'après les conclusions de la partie 3.4, ces motifs sont bien écrits ferroélectriquement.

En revanche, les images obtenues à 4V sont, comme dans les parties précédentes, très peu contrastées en phase, malgré une amplitude relativement importante. On s'attend donc à ce que le contraste PEEM permette de bien visualiser les motifs à 8V, et peu ceux réalisés à 4V.

4.4.3 Conditions d'observations des domaines en X-PEEM.

Ces conditions ont été recherchées en utilisant le spectromicroscope de la ligne Hermès (Synchrotron Soleil).

Une fois les échantillons électriquement polarisés grâce au PFM, l'objectif a été de déterminer les conditions d'utilisation en X-PEEM afin de relier le contraste X-PEEM aux propriétés électriques et magnétiques de l'échantillon.

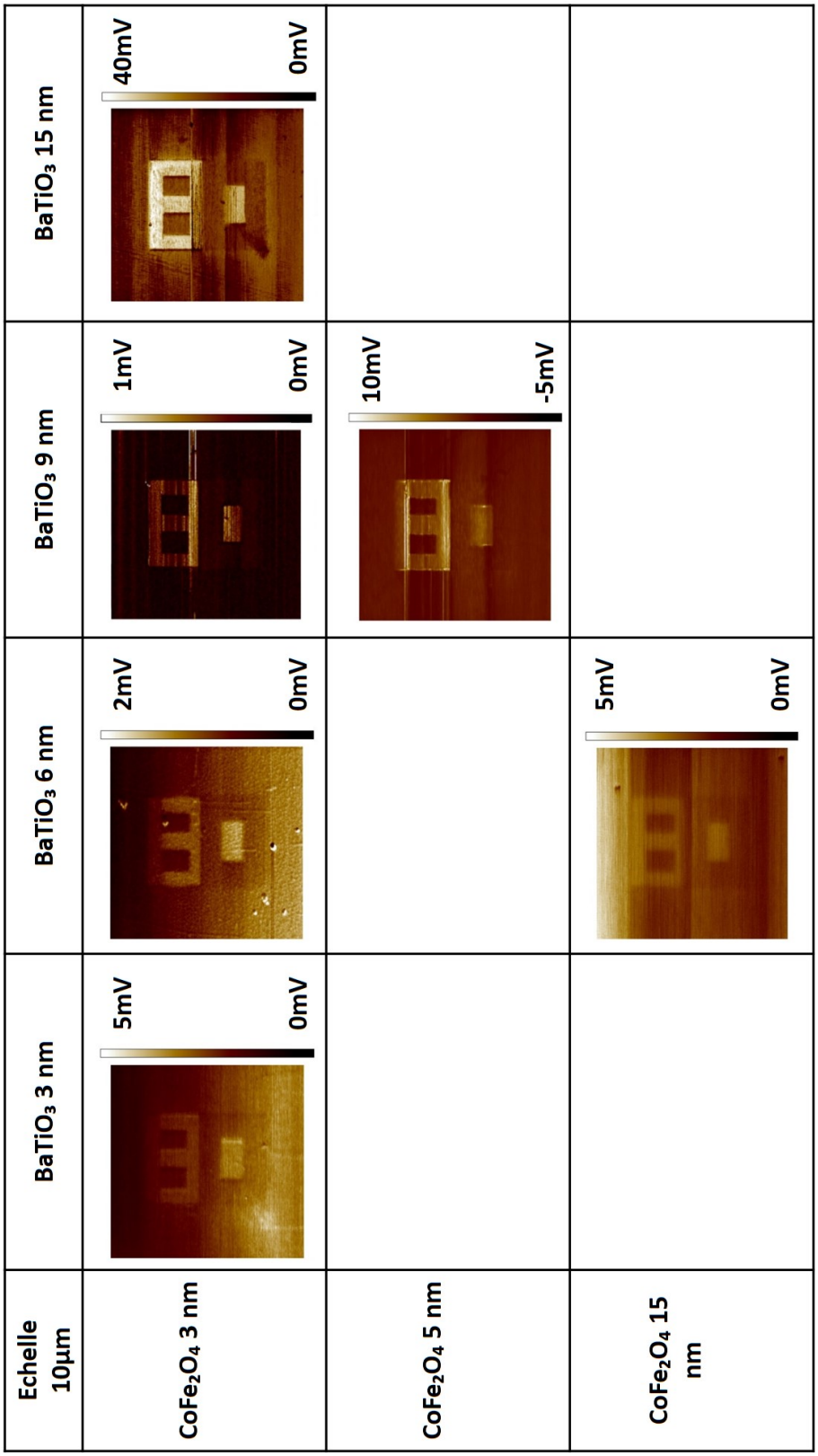

Figure 80: Images d'amplitude PFM après écriture à 8V.

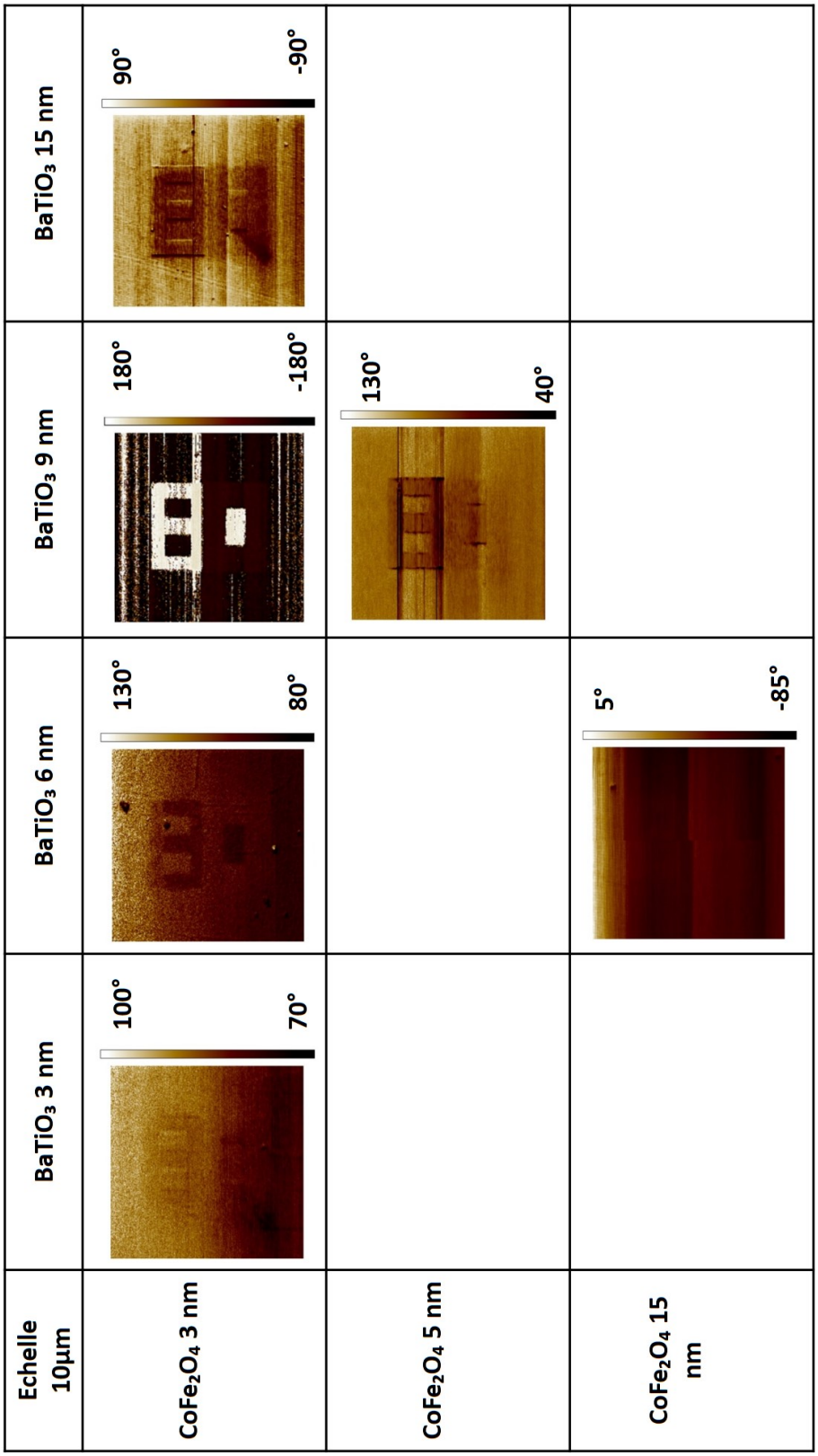

Figure 81: Images de phase PFM après écriture à 8V.

Une des premières problématiques a été de trouver les énergies de photons X permettant la visualisation des domaines ferroélectriques. Pour cela, nous avons considéré un échantillon ($E_{9,3}$) où nous étions certains d'avoir retourné la polarisation électrique selon un motif prédéfini de manière à trouver les énergies autour d'un seuil du Ti (cation à l'origine de la ferroélectricité de $BaTiO_3$) permettant de visualiser les domaines. Nous avons retrouvé le motif grâce aux pistes d'or de l'échantillon, puis enregistré les spectres du Ti en polarisations linéaires horizontales et verticales. La comparaison des spectres a permis de mettre en évidence des énergies sensibles aux variations de polarisation. Nous avons comparé les images acquises à ces énergies pour trouver les meilleures conditions de contraste. En combinant différentes images dans la gamme d'énergie du Ti, nous avons pu mettre en évidence une inversion de contraste des zones de polarisation électrique opposée (figure 82). Cette inversion de contraste semble bien liée à la polarisation électrique, car les impuretés crées par la lecture PFM (rangée noire sur les deux images) ne changent pas de contraste entre les deux images. Ces choix d'énergie L_{2B}-L_{2A} du Ti, à comparer à la différence entre les énergies L_{INTER} entre les seuils L_2 et L_3 et avant seuil L_3, permettent donc de visualiser les domaines ferroélectriques. Notons que ces énergies ne sont pas intuitives, en dichroïsme il est fréquent de considérer simplement le maximum des pics L_2 et L_3. Cette démarche préliminaire était donc nécessaire.

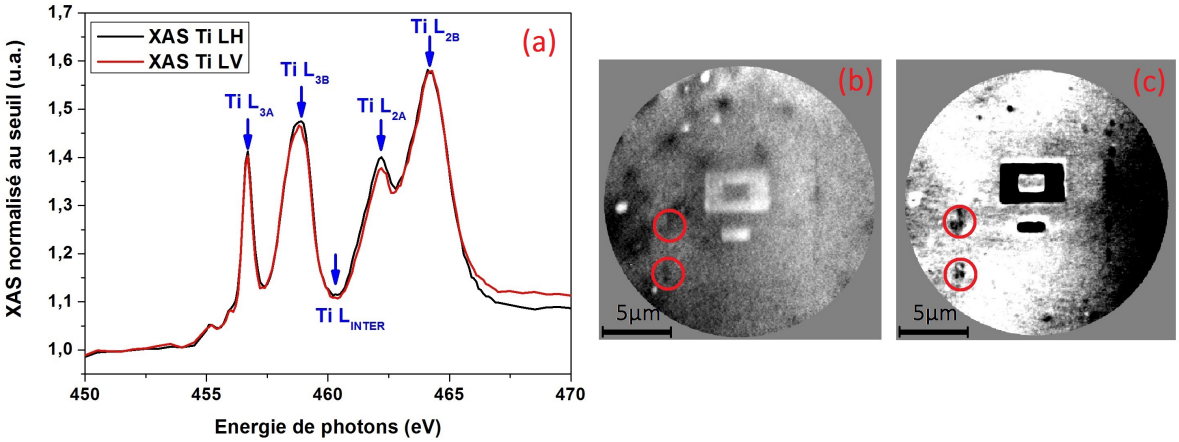

Figure 82: Spectres XAS du Ti de l'échantillon $E_{9,3}$ aux polarisations linéaires horizontales et verticales (a) ; Images X-PEEM représentant chacune des différences d'énergie : différence des images L_{2B} et L_{2A} du Ti (b) ; différence des images prises aux énergies de Ti L_{INTER} et avant seuil Ti L_3. On observe que les impuretés sur le côté de la zone de lecture du PFM conservent le même contraste (zones entourées en rouge à gauche du motif), mais que le contraste des zones de polarisation opposée est inversé.

Il existe deux manières de faire ressortir un contraste magnétique d'une zone donnée en spectromicroscopie utilisant le dichroïsme circulaire du Fe. La méthode classique est de se placer à une énergie donnée, par exemple au seuil L_{2A} du Fe, puis d'obtenir la différence des images

avec les photons en polarisation circulaire droite et gauche. C'est la manière conventionnelle de représenter une image XMCD, et qui permet de plus une étude quantitative. Cette méthode est efficace pour des contraste importants tels que sur la figure 83.

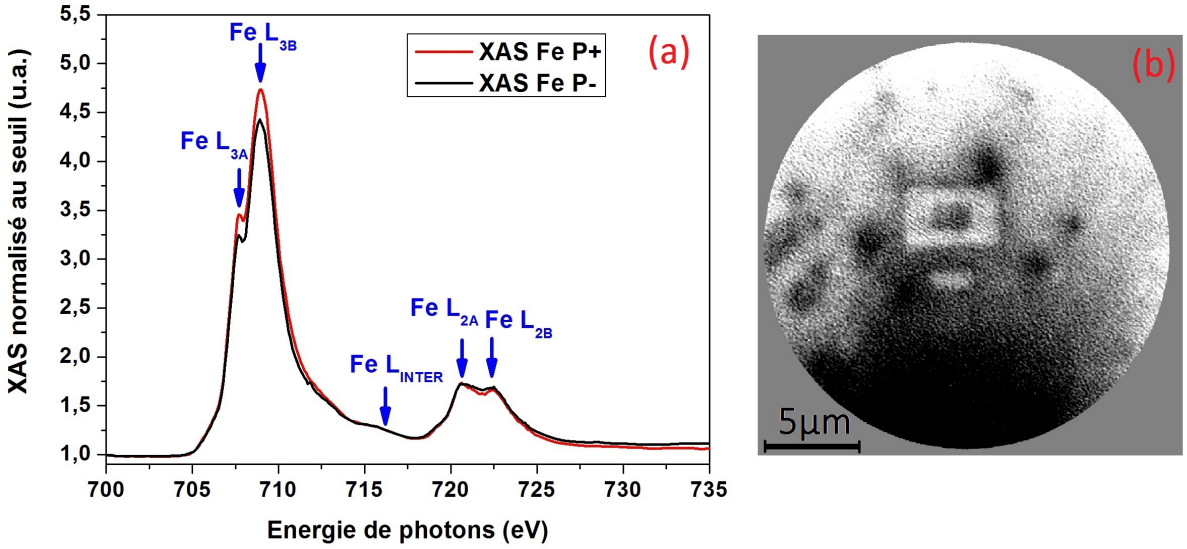

Figure 83: Spectre XAS du Fe pour les polarisations de lumière gauche et droite (a) ; Image XMCD du Fe à 708.2eV au pic L_{2B} du Fe (b)

Cependant, cette méthode n'est pas la méthode de choix pour faire ressortir un contraste faible, ce qui risquait d'être le cas des zones faiblement polarisées, notamment celles à 4V. Pour un tel cas, la solution la plus adaptée pour maximiser le contraste est de prendre la différence de deux images de même polarisation (par exemple circulaire droite) mais à des énergies correspondant chacune aux extrema du spectre XMCD.

Cette dernière méthode nous permet de faire ressortir un contraste important aux énergies du Fe, et a été utilisée pour le reste de l'étude qui suit, même pour les contrastes importants, de manière à pouvoir comparer de manière reproductibles toutes les zones de tous les échantillons.

4.4.4 Contrastes observés en X-PEEM

Chaque zone a été imagée en X-PEEM, de manière systématique aux énergies du Ti en polarisation linéaire horizontale (figure 84), et au seuil du Fe en polarisations circulaires gauches et droites (figure 85). Toutes les images ont été traitées numériquement pour corriger les artefacts expérimentaux, ainsi chaque image a été normalisée par une image défocalisée, le drift a été corrigé, et la dérive de l'intensité moyenne du faisceau a été prise en compte.

Dans toutes les zones traitées, le contraste en X-PEEM des motif PFM n'a pu être observé que pour les polarisations à 8V. Ainsi toutes les écritures à 6V ont été inefficaces lors de cette

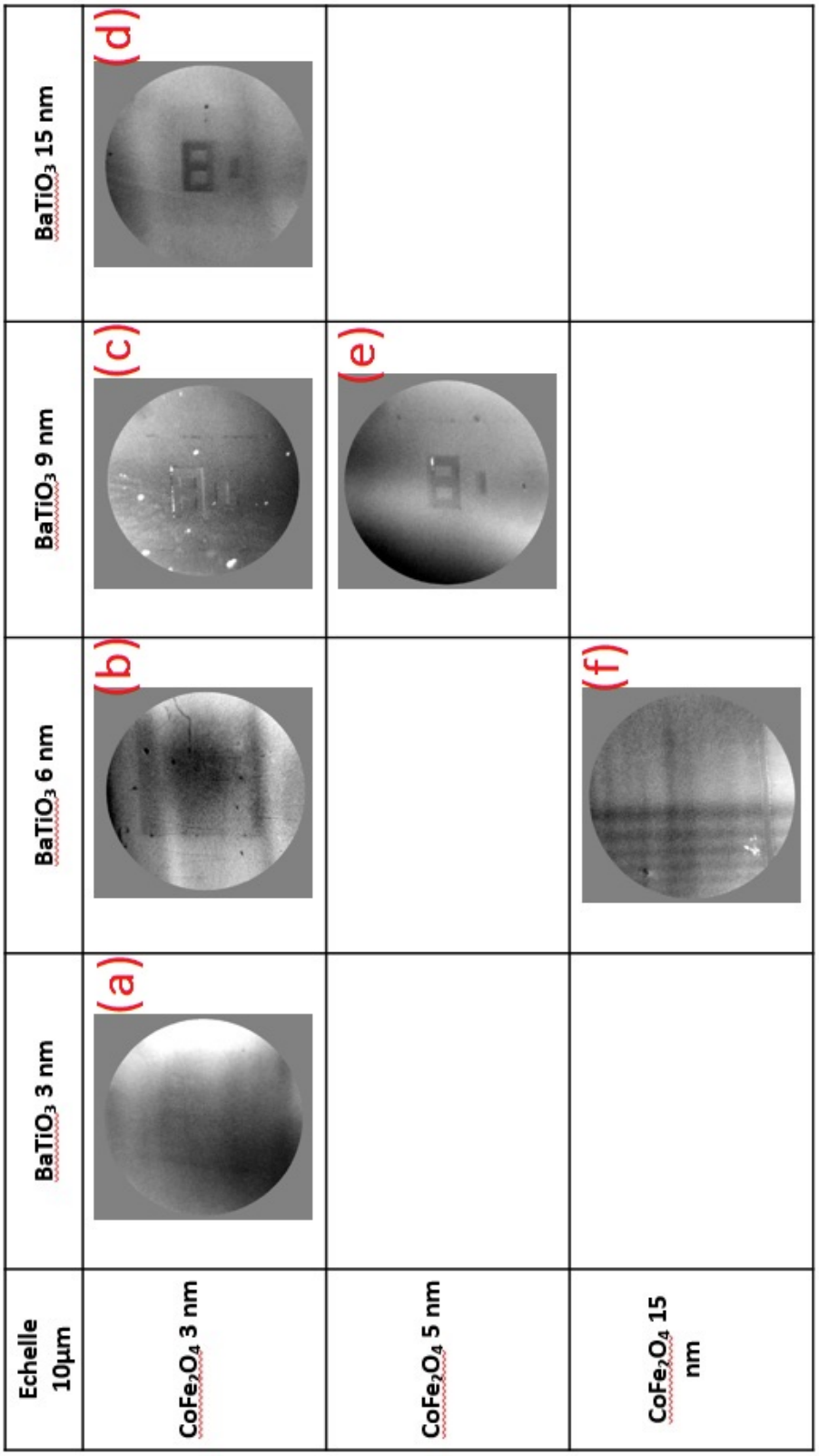

Figure 84: Images PEEM XLD du Ti, pour différents échantillons de différentes épaisseurs. Les images (a), (b), (c), (d), (e) et (f) sont classées par épaisseurs de $BaTiO_3$ croissantes, et à épaisseur de $BaTiO_3$ égale par épaisseurs de $CoFe_2O_4$ croissantes.

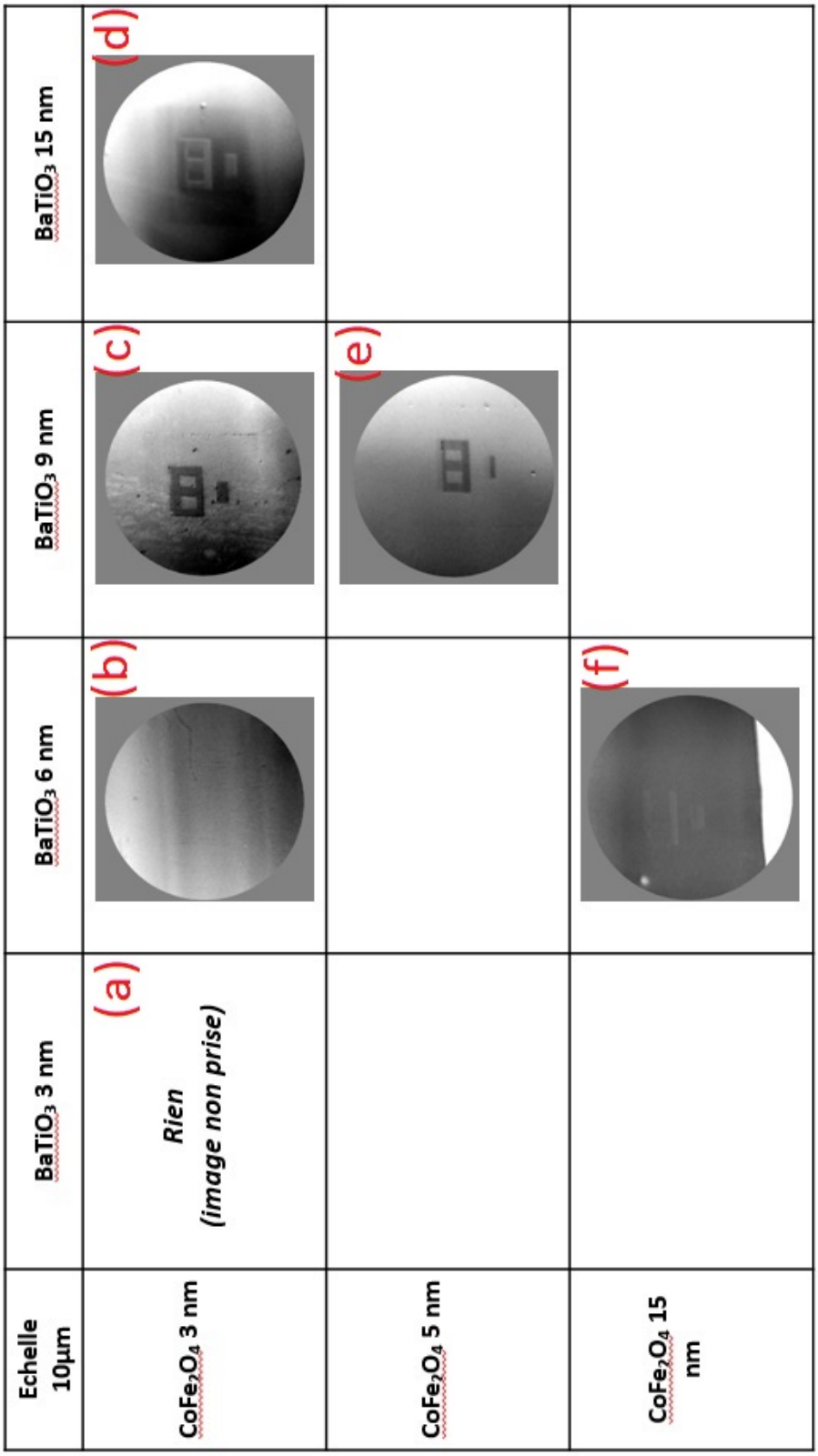

Figure 85: Images PEEM XMCD du Fe, pour différents échantillons de différentes épaisseurs. Les images (a), (b), (c), (d), (e) et (f) sont classées par épaisseurs de $BaTiO_3$ croissantes, et à épaisseur de $BaTiO_3$ égale par épaisseurs de $CoFe_2O_4$ croissantes.

expérience. Ceci confirme les résultats de la partie 3.4 sur l'existence d'une tension critique de retournement stable des domaines ferroélectriques.

Aucun contraste n'a pu être observé pour des épaisseurs de $BaTiO_3$ inférieures à 5 nm (images X-PEEM 84a et 85a). Pourtant, en PFM, nous avions réussi à observer un motif après avoir écrit à 8V pour ces échantillons. La polarisation électrique n'a donc pas tenu dans le temps. Ceci peut s'expliquer par le fait que la surface est plus proche de l'interface entre $BaTiO_3$ et le substrat de $SrTiO_3$ et donc est plus sensible au champ créé par la barrière Schottky favorisant l'alignement de toutes les polarisations vers le substrat. Par opposition, pour une épaisseur de $BaTiO_3$ d'au moins 9 nm (images X-PEEM 84c,d,e et 85c,d,e), les motifs sont bien visibles et ont une très bonne tenue ferroélectrique. Suffisamment d'épaisseur de $BaTiO_3$ a été polarisée pour que la barrière Schottky ne suffise plus à retourner la polarisation électrique.

La polarisation électrique observable au seuil du Ti est bien visible sur les images du Ti sous 3 nm (images X-PEEM 84b,c,d et 85b,c,d) et 5 nm de $CoFe_2O_4$ (images X-PEEM 84e et 85e) mais pas sous 15 nm (images X-PEEM 84f et 85f). Pourtant, d'après le PFM, nous avons cependant bien réussi à retourner la polarisation de $BaTiO_3$ malgré l'épaisseur de ferrite. Nous atteignons en fait ici la limite de résolution du PEEM en profondeur de pénétration, avec un libre parcours moyen d'échappement des électrons estimé à 5 nm. A 15 nm, la technique ne parvient tout simplement plus à capter les photoélectrons issus du Ti de $BaTiO_3$, trop profond.

Etrangement, le motif est plus visible aux énergies du Ti pour une épaisseur de ferrite plus importante (3 nm contre 5 nm). Ceci confirme certaines des observations précédentes, indiquant que la présence d'une surcouche de ferrite stabilise la polarisation électrique de $BaTiO_3$.

4.4.5 Mesures spectroscopiques

Un ensemble d'images des zones polarisées en PFM ont été obtenues, pour différentes polarisations, en fonction de l'énergie des photons X incidents. Ceci nous donne un jeu d'images XAS, qui ont été normalisés par le faisceau défocalisé et par la moyenne des 3 premières images avant seuil du XAS afin d'être indépendant de la topographie. Des spectres d'absorption XAS résolus spatialement sur ces images peuvent être obtenus en extrayant les spectres des différentes zones intéressantes (ROI : region of interest). Des ROIs sont placés sur chaque zone écrite (tension positive et négative), sur une zone lue en PFM mais non écrite, et une zone externe ni lue ni écrite en PFM (figure 86). Ces 4 types de zones correspondent bien à l'ensemble des situations présentes sur l'échantillon.

L'interprétation des courbes obtenues à partir de ces ROI n'est possible qu'en étudiant au préalable le comportement attendu pour un spectre d'absorption XAS du Fe, sous ses différentes formes cationiques. D'après les calculs effectués par P. Sainctavit à l'aide de la théorie des multiplets, les spectres XAS au seuil des pics L_3 et L_2 sont différents selon l'état du fer : Fe^{3+}

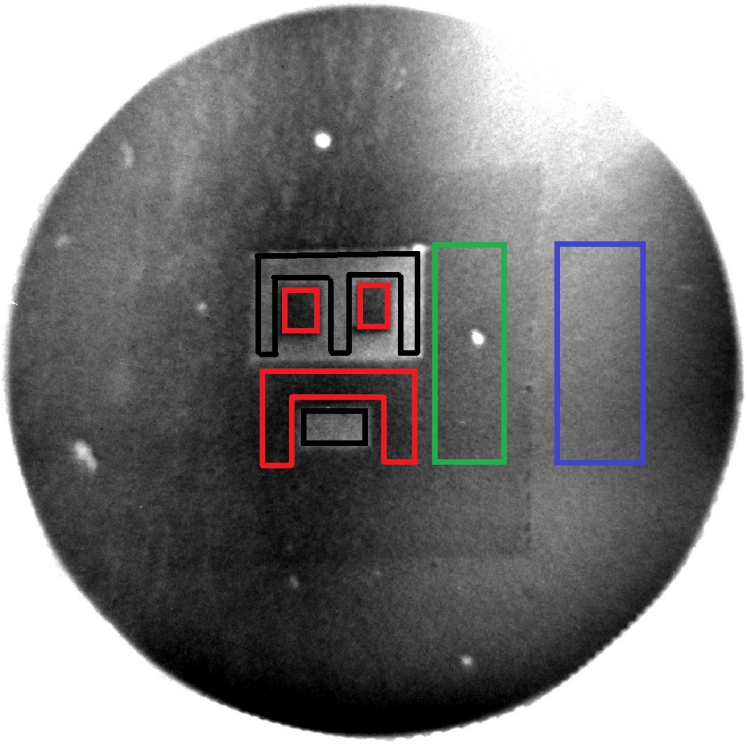

Figure 86: Les zones d'intérêts (ROI) pour les images XAS. Le code couleur est le suivant : noir ≡ écrit +8V, rouge ≡ écrit -8V, vert ≡ lu non écrit, bleu ≡ zone externe ni lue ni écrite.

ou du Fe^{2+} (figure 87). Parmi les différences notables, le maximum du pic L_3 du Fe est quelques eV plus bas pour du Fe^{2+} comparé au Fe^{3+}. Ceci est également valable pour le pic L_2. De plus, le rapport entre le pré-pic L_3 et le maximum du pic L_3 est plus élevé pour du Fe^{3+} que pour du Fe^{2+}. Ces décalages en énergie et ces rapports d'intensité de pics vont servir de critère pour comparer les spectres XAS des différents ROIs.

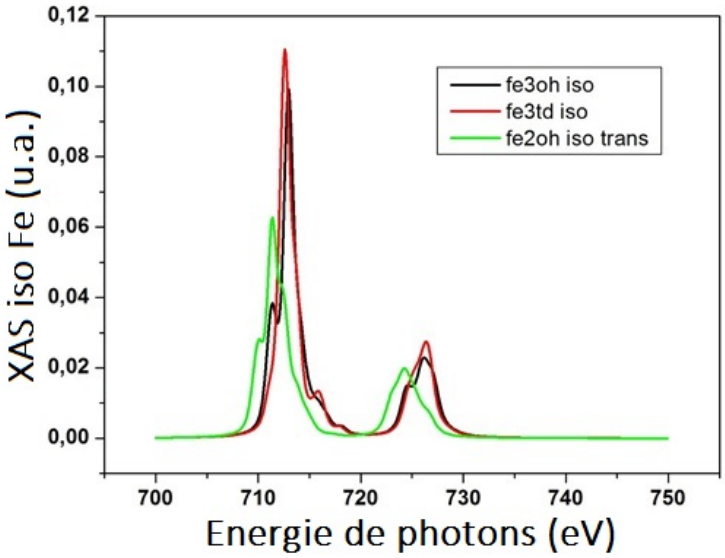

Figure 87: Courbes XAS théoriques calculées par P. Sainctavit pour les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} en sites octaédriques et tétraédriques.

Quelques tendances ressortent rapidement de ces spectres (figure 88). Partons du résultat de la partie sur la répartition des cations dans les différents sites octaédriques et tétraédriques, qui permet d'affirmer que le spinelle inverse étudiée ne possède que des ions Fe^{3+}. Tous les spectres des autres ROIs que la zone externe voient les maximums des pics L_3 et L_2 décalés vers les basses énergies, aussi bien en lecture qu'en écriture. De plus, le rapport pic / pré-pic L_3 est plus faible par rapport à la zone externe. Ainsi, ces résultats suggèrent que le simple fait de lire une zone à l'aide d'une pointe PFM va réduire une partie du Fe^{3+} en Fe^{2+}. Il y a donc une modification chimique de la surface par simple écriture PFM.

Le tableau de la figure 89 nous apporte des indications supplémentaires, en comparant le rapport pic / pré-pic L_3 pour les différents ROI du motif. La zone extérieure est la zone de référence. Nous constatons que la zone la plus réduite, soit celle avec le rapport le plus faible, est la zone écrite à +8V, ce qui correspond à la zone où l'on force un courant dans le sens opposé à la polarisation électrique spontanée de $BaTiO_3$ sous la couche de $CoFe_2O_4$. Le fait d'appliquer une tension alternative à ±4V lors de la lecture semble réduire le Fe légèrement, et une polarisation continue à +8V encore davantage. Par contraste, l'écriture à -8V ne semble pas avoir d'effet supplémentaire. Ainsi il s'agit bien de forcer la polarisation du Ti dans une

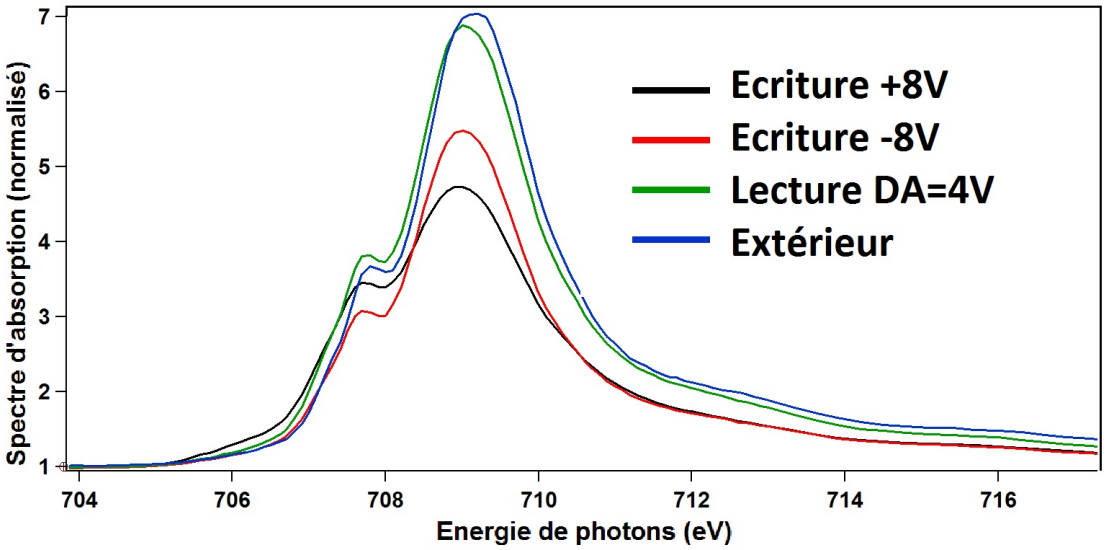

Figure 88: Spectres d'absorption XAS en polarisation circulaire droite pour les différents ROIs (même code couleur que la figure 86).

configuration opposée au reste de la couche qui maximise la réduction du Fe. Cette tendance se confirme pour tous les échantillons étudiés, quelle que soit leur épaisseur.

Motif 8V	$E_{3,3}$ 3+3nm	$E_{6,3}$ 6+3nm	$E_{9,3}$ 9+3nm	$E_{15,3}$ 15+3nm	$E_{9,5}$ 9+5nm	$E_{6,15}$ 6+15nm
Ecrit +8V	1.96	1.92	1.52	1.40	1.70	1.54
Ecrit -8V			2.13	1.24	1.96	1.61
Lue non écrit		2.04	2.06	1.35	2.01	1.64
Extérieur	2.43	2.22	2.25	1.80	2.13	1.74

Figure 89: Rapports des pic / pré-pic Fe L_3 des spectres XAS iso (moyenne des spectres des polarisations circulaires droites et gauches) en fonction de la zone étudiée lors d'une écriture du smiley à 8V.

4.4.6 Mesures complémentaires

Nous venons de voir qu'une partie au moins du contraste X-PEEM est d'origine chimique, lié à une réduction du Fe. Cependant, on peut aussi se demander si c'est la seule origine de ce contraste.

Les images d'asymétrie réalisées au seuil du Fe en polarisation linéaire horizontale (LH) sont censées être sensible à l'ordre antiferromagnétique (non-existant a priori), aux anisotropies de charge et à la quantité de Fe^{2+} formé. Or ces images d'asymétrie en polarisation LH (figure

90) sont similaires aux images XMCD, le motif apparait aussi clairement. Ce qui sous-tend que le changement de nature chimique est la principale origine du changement de contraste magnétique.

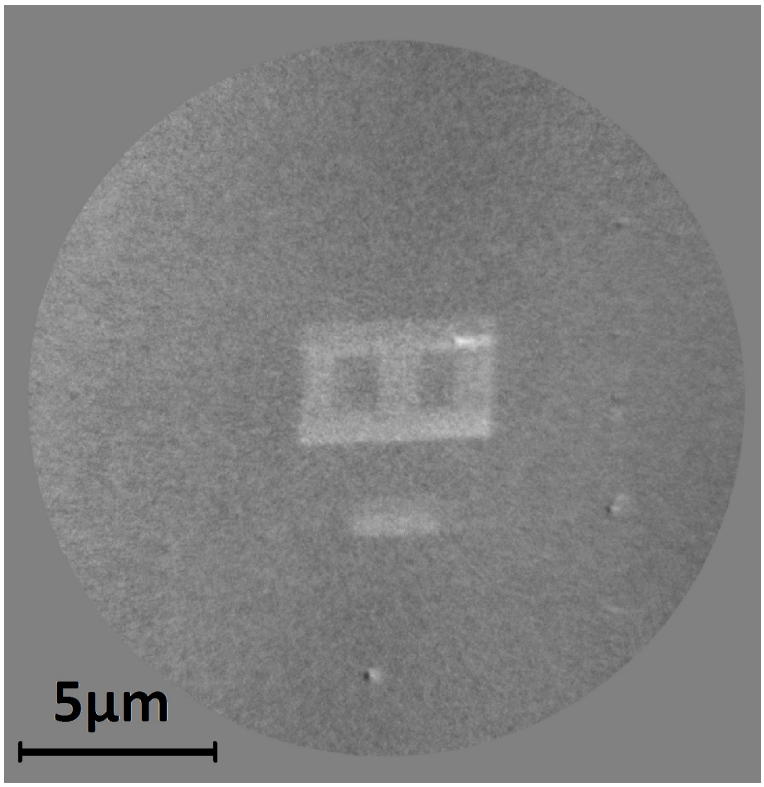

Figure 90: Image XLD au seuil du Fe, entre les pics L_{2A} et L_{2B} (énergies 720.7eV et 722.67eV), échantillon $E_{9,5}$

Pour confirmer certains de ces résultats, il est possible de ré-étudier les motifs écrits en PFM et analysés en X-PEEM, grâce à (une nouvelle fois) le PFM, ou encore en MFM. En PFM, tous les motifs ont pu être observés, bien qu'un peu atténués en phase (figure 91). Cette atténuation peut être due autant à une partie du BTO qui s'est de nouveau retourné, qu'au transport des échantillons lors des différentes expériences (France, Angleterre ...) qui aura légèrement abîmé la surface. Les motifs écrits à 4V, eux, ont complètement disparus, ce qui explique que nous n'ayons pu les observer en X-PEEM. Leur polarisation initiale devait être trop faible pour rester stable pendant des durées conséquentes.

Nous avons également choisi d'étudier les zones écrites à 8V en MFM pour compléter notre étude. Pour les échantillons natifs, ce n'est a priori pas la technique de choix pour les observations magnétiques. En effet, l'aimantation au sein de la couche de $CoFe_2O_4$ est essentiellement dans le plan, et le MFM n'est sensible qu'au champ magnétique de fuite perpendiculaire. De plus, les tailles de domaines magnétiques pour des couches d'épaisseurs aussi fines sont in-

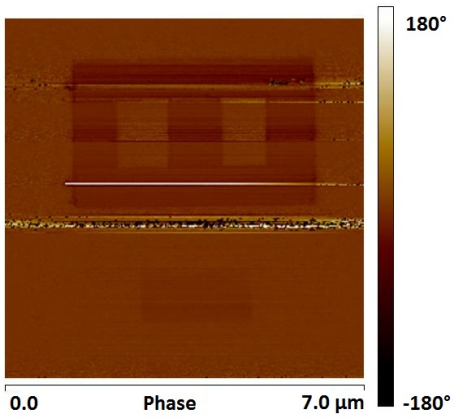

Figure 91: Image PFM d'une zone écrite à 8V après les expériences de X-PEEM, environ un mois après écriture, échantillon $E_{9,5}$

férieures à la résolution des appareils utilisés comme expliqué en partie 3.3. Ceci dit, comme le moment magnétique a été modifié par la modification de chimie, nous avons voulu vérifier si cela pouvait se retranscrire sous forme de domaines magnétiques hors plan.

Sur la figure 92 il est observé que proche de la surface nous sommes encore un peu sensibles à la surface en topographie. Plus loin de la surface, où la technique n'est sensible qu'au champ magnétique de fuite perpendiculaire issu du ferrite, nous n'avons plus de signal. Ainsi, il n'y a pas de magnétisme perpendiculaire de la surface tel que le seuil de détection du MFM permette de le mettre en évidence. La polarisation électrique de la surface en PFM ne semble donc pas avoir créé de modifications magnétiques hors plan de taille suffisante pour être visible en MFM. L'essentiel des modifications de magnétisme est donc bien plutôt d'origine chimique.

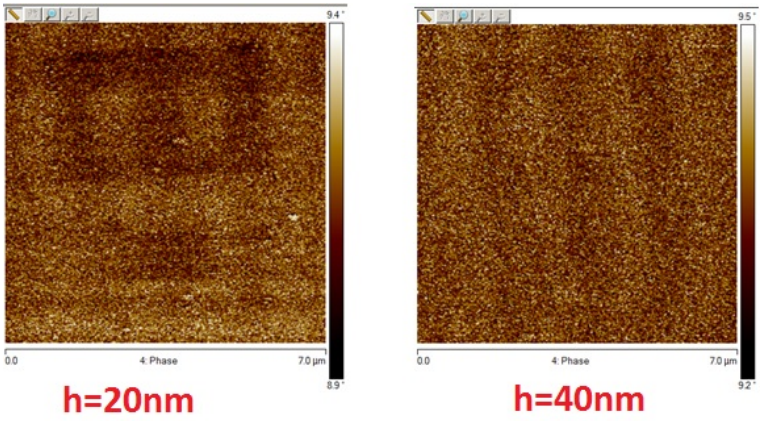

Figure 92: Images MFM d'une zone écrite à 8V après les expériences de X-PEEM. La zone de gauche est mesurée à 20 nm de la surface, la zone de droite à 40 nm de la surface.

4.4.7 Conclusions

Le but de l'expérience était de polariser la pérovskite grâce à une écriture PFM, puis d'étudier l'impact sur le magnétisme en X-PEEM. L'écriture en PFM permet de bien polariser le $BaTiO_3$ sous la ferrite, mais seulement au-dessus d'une tension critique suffisante (ici au moins 8V).

Le X-PEEM a permis de mettre en évidence que la simple lecture en PFM modifie la chimie de surface en réduisant le Fe^{3+} du ferrite en Fe^{2+}. La réduction est accrue pour l'application d'un potentiel électrique positif à la surface de l'échantillon, coïncidant à imposer un courant dans le sens contraire à la polarisation native de $BaTiO_3$.

En revanche, avec les techniques utilisés, il n'a pas été possible d'isoler une composante magnétique non liée à la modification de chimie dans le contraste X-PEEM, que ce soit en étudiant les images d'asymétrie en polarisation linéaire horizontale du Fe, ou en observant les motifs ultérieurement en MFM. Ainsi la modification majeure induite par une polarisation électrique en PFM est essentiellement de nature chimique.

On peut donc s'interroger, si la réduction observée est la seule origine du changement d'aimantation de la couche, ou si les mécanismes chimiques en jeu sont plus complexes.

Cette problématique est traitée dans la partie suivante.

4.5 Influence d'une polarisation électrique globale

Contrôler l'état d'aimantation à partir d'une polarisation électrique est séduisant. Mais comme discuté en partie 4.4, cette modification s'accompagne d'une modification de chimie, avec une réduction du Fe^{3+} de surface en Fe^{2+}. Cette observation soulève plusieurs questions de fond. Cette réduction est-elle pour autant la seule origine du changement d'aimantation du ferrite ? Cette variation dans les propriétés magnétiques de $CoFe_2O_4$ est-elle purement irréversible ?

Pour obtenir plus d'informations sur ce phénomène, nous avons effectué des mesures de dichroïsme magnétique en rémanence sur la ligne DEIMOS, après polarisation électrique macroscopique *in situ* de l'échantillon. Les spectres ont été obtenus en deux modes : le mode de fluorescence pour avoir une information en profondeur dans la couche, et le mode TEY pour avoir une information de surface. Ces spectres permettent de remonter à la proportion entre cations Fe^{2+} et Fe^{3+}, ainsi que la répartition des cations Fe^{3+} entre sites octaédriques et tétraédriques (voir partie 3.1). Ces mesures permettent de déterminer l'état chimique des cations de fer en fonction de la polarisation électrique macroscopique appliquées à l'échantillon.

Des résultats complémentaires de Piezo-Force Tunneling AFM sont présentés, et permettent de conclure sur la réversibilité des mécanismes en jeu.

4.5.1 Montage expérimental

Les mesures ont été réalisées sur la ligne DEIMOS (tout comme dans la partie 3.3). Un dispositif spécial a été utilisé afin de pouvoir polariser électriquement et mesurer le signal XMCD successivement *in situ,* nommé VTI² pour *Versatile Variable Temperature Insert.* Le montage expérimental est détaillé dans [66].

Plusieurs étapes ont été nécessaires à la mise en place de l'expérience.

Tout d'abord, un échantillon de dimensions $CoFe_2O_4$ (15nm) / $BaTiO_3$ (21nm) sur substrat de $SrTiO_3$ dopé Nb (conducteur) a été réalisé. Celui-ci a été recouvert d'une fine couche d'or servant d'électrode supérieure mais assez fine pour permettre les mesures en absorption, et de plots plus épais d'or sur les coins afin de pouvoir polariser convenablement électriquement l'échantillon entre la face supérieure et le dessous de l'échantillon qui sert de masse. Un schéma illustratif est donné figure 93

Cet échantillon est ensuite greffé à une plaque électronique permettant de réaliser les contacts, elle-même vissée à un porte échantillon (figure 94) destiné à être relié à une canne de transfert. La canne sur laquelle le porte échantillon est vissé contient aussi des fils électriques pour polariser l'échantillon et collecter le courant TEY (via la plaque électronique).

L'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau a été fixé à 45° de manière à avoir des composantes dans le plan et hors plan importantes.

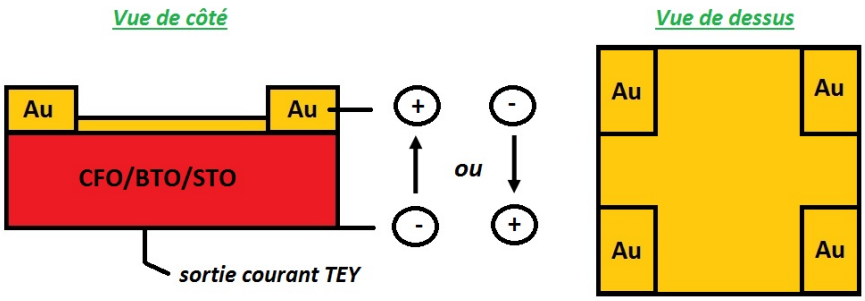

Figure 93: Schéma de l'échantillon lithographié pour le montage V²TI. Vue de côté (gauche) et vu de dessus (droite). La polarisation électrique est appliquée entre les faces supérieure et inférieure de l'échantillon.

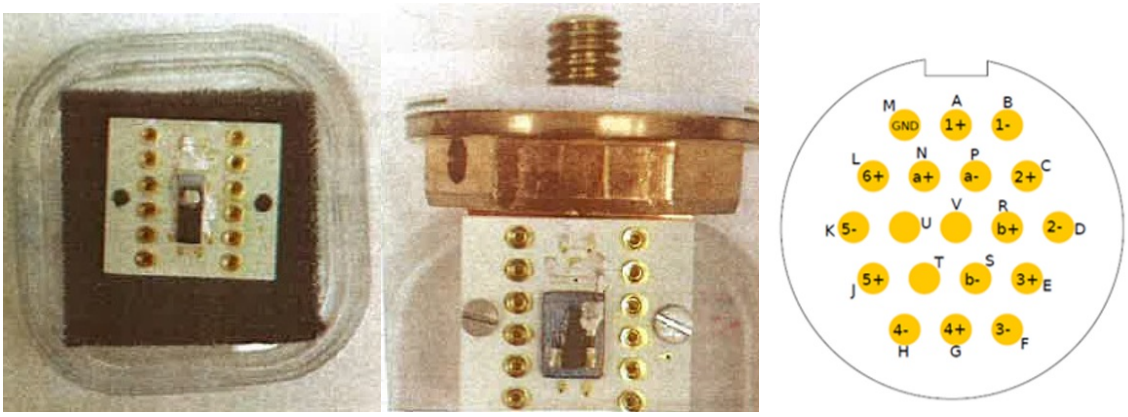

Figure 94: Photo de l'échantillon contacté sur une plaque électronique (gauche) ; Photo de la même plaque vissée au porte échantillon utilisé pour les mesures (milieu). Ce porte échantillon a été vissé à une canne de transfert de manière à permettre le contact électrique ; Schéma du connecteur vu de dessus (droite).

Il est possible de polariser électriquement l'échantillon tout en mesurant simultanément un spectre XMCD en fluorescence, mais cette polarisation est incompatible avec la collecte simultanée d'un courant TEY. Toutes les mesures en TEY ont donc été réalisées en rémanence. Dans cette partie, les spectres XMCD de fluorescence ne m'ont intéressé que pour leur comparaison avec les spectres XMCD obtenus en TEY. Les spectres de fluorescence présentés ici sont obtenus également en rémanence.

Des spectres XMCD ont été mesurés en fluorescence et TEY dans les 7 configurations successives suivantes : AG = non altéré, P1 = +4V, P2 = -8V, P3 = -8V; P4 = +6.7V; P5 = -7.44V; P6 = +6.59V.

4.5.2 Résultats

Les mesures d'XMCD ont été réalisées en mode fluorescence et en mode TEY, pour la configuration AG (figure 95) et pour toutes les autres polarisations qui ont suivi. Les spectres XMCD ont permis de déterminer dans chaque cas la répartition des cations de fer dans l'échantillon, par une combinaison linéaire des spectres théoriques identique à celle opérée en partie 3.1.

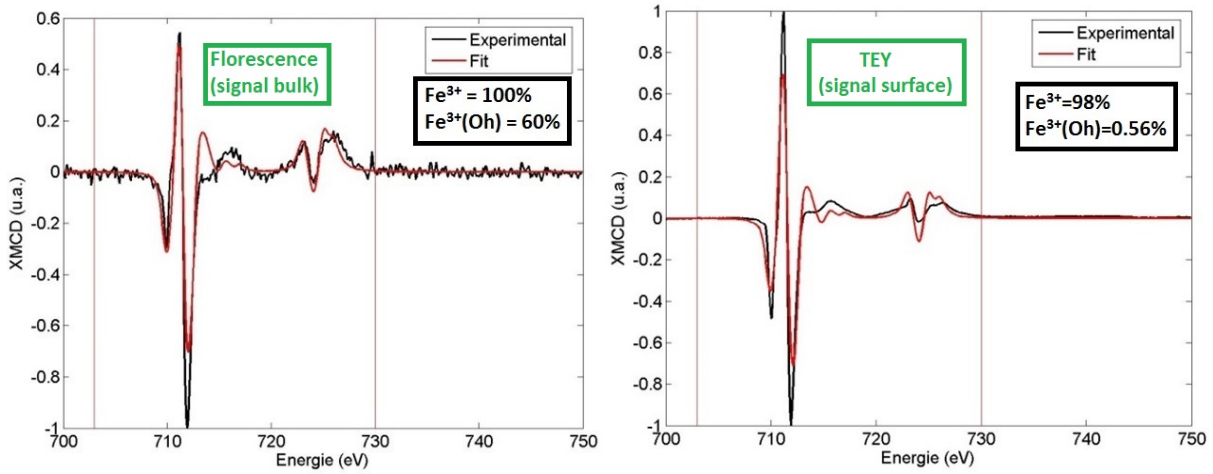

Figure 95: Spectres XMCD et ajustements des combinaisons linéaires de spectres théoriques pour un échantillon non altéré $CoFe_2O_4$ (15nm) / $BaTiO_3$ (21nm). Spectre obtenu en florescence (gauche) et en mode *Total Electron Yield* (droite).

Les conditions d'ajustement ont été adaptées pour donner une répartition de cations précise au dixième de pourcent près. Cela ne signifie pas que l'ajustement pour chaque courbe coïncide avec les courbes expérimentales au dixième de pourcent prêt, mais qu'on choisit la courbe ajustée qui s'approche le plus de la courbe expérimentale parmi plusieurs courbes ajustées différentes les unes des autres au dixième de pourcent prêt. La répartition des cations de fer pour chacune des 7 configurations est donnée sur la figure 96.

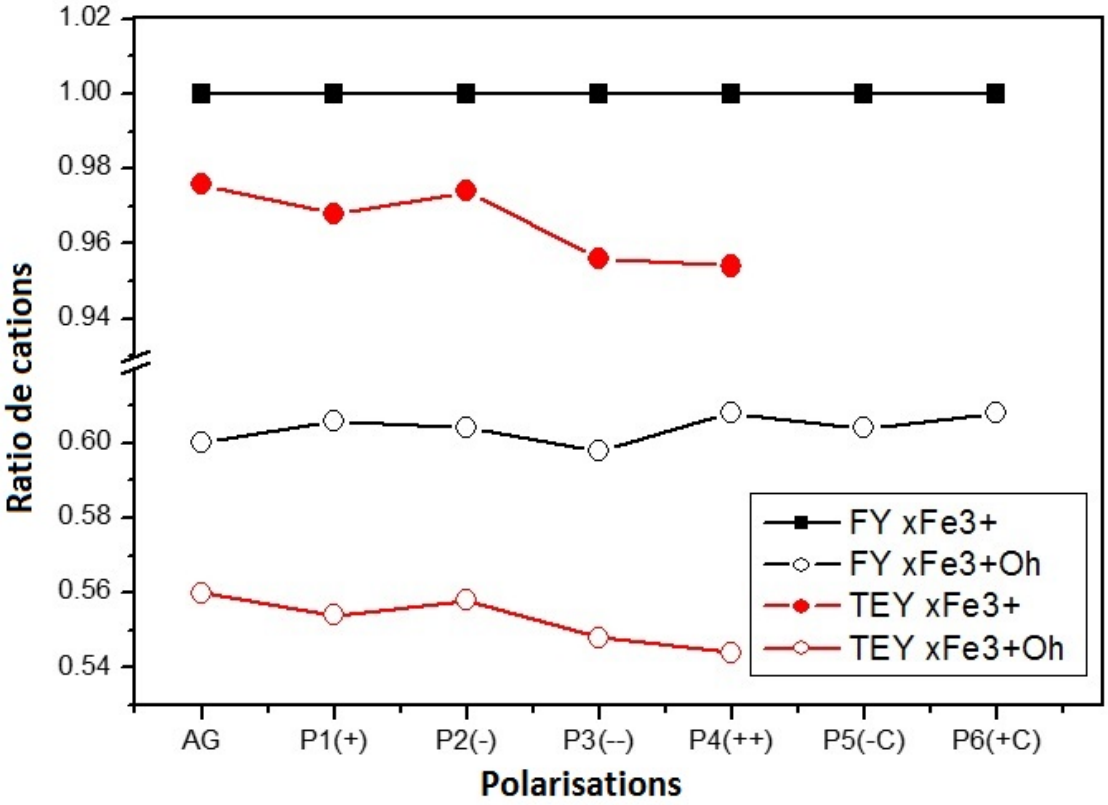

Figure 96: Représentation de la répartition des cations de Fe en fonction des différentes polarisations appliquées. xFe^{3+} représente le ratio de Fe^{3+} par rapport au Fe^{2+}, soit $\frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+}+Fe^{2+}}$. x$Fe^{3+}$Oh représente le ratio de Fe^{3+} en site octaédrique par rapport au Fe^{3+} en site tétraédrique, soit $\frac{Fe^{3+}_{Oh}}{Fe^{3+}_{Oh}+Fe^{3+}_{Td}}$. AG symbolise l'échantillon non altéré *as grown*.

Pour vérifier l'origine chimique ou non de ces modifications cationiques, nous avons observé l'évolution de la position du maximum des pics L_3 des spectres XMCD du Fe en fonction des polarisations appliquées. Les résultats sont présentés dans la figure 97.

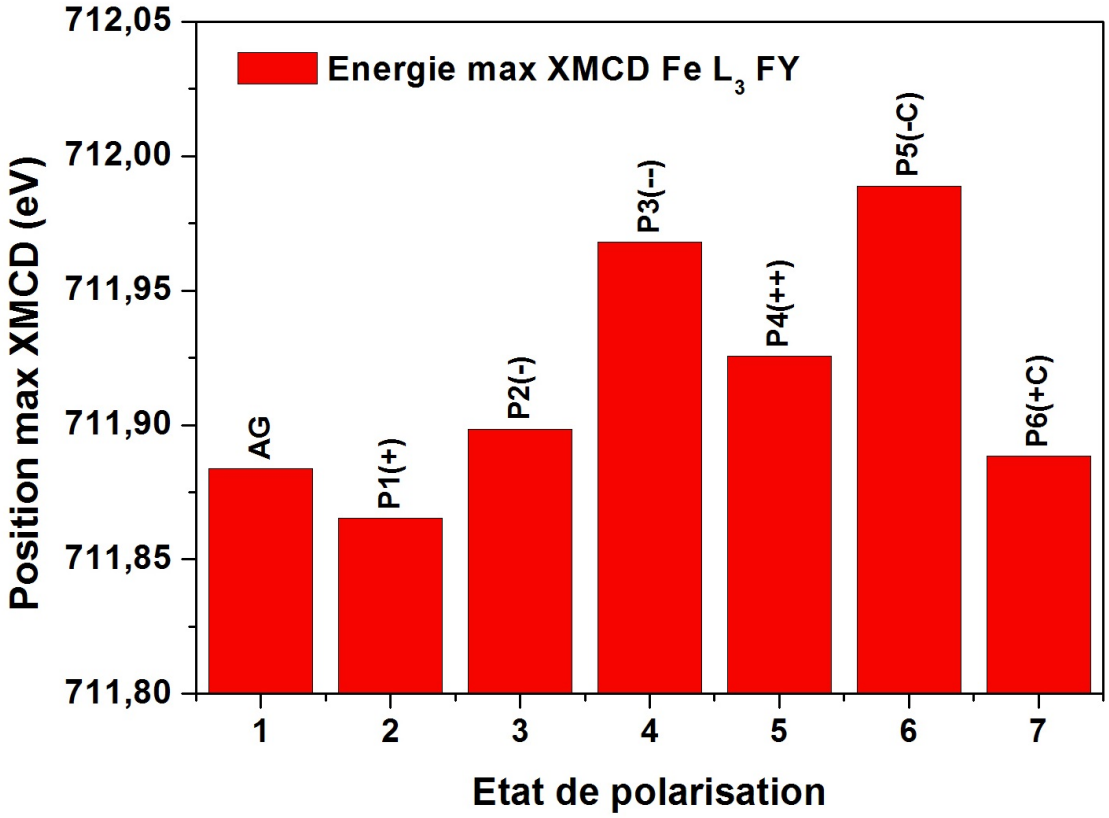

Figure 97: Position en énergie du maximum du pic L_3 du spectre XMCD du Fe en fonction des différentes polarisations appliquées. AG symbolise l'échantillon non altéré *as grown*.

4.5.3 Discussion

L'évolution de la répartition des cations de fer entre les configurations de la figure 96 est riche en enseignements.

En fluorescence, il n'y a pas de Fe^{2+} du tout, alors qu'en TEY il y en a un peu, et cette quantité augmente avec le temps et les polarisations successives. Ainsi il existe une réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} et celle-ci se localise principalement en surface. Ceci est cohérent avec les résultats de la partie précédente, à la différence que nous avions polarisé en surface alors, ce qui rendait le résultat plus facile à interpréter. Ce résultat est également cohérent avec la réduction du Co en surface de l'échantillon observée dans la partie 3.4.

La différence du comportement de surface est visible par des cations davantage réduits et par un ratio de Fe^{3+} en sites octaédriques plus important qu'en profondeur de $CoFe_2O_4$,

donc un caractère spinelle inverse plus marqué. Ces différences d'oxydation ont été détaillées et interprétées en partie 3.4, et sont probablement également à l'origine du comportement magnétique différent de celle-ci.

En fluorescence, le ratio de Fe^{3+} en sites octaédriques (par rapport aux Fe^{3+} en site tétraédriques) suit les variations de la polarisation. Une polarisation électrique positive augmente ce ratio, une polarisation électrique négative le diminue. Comme cette évolution suit la polarisation électrique, et que de plus elle est réversible, elle n'est pas liée à la réduction chimique irréversible. Ce résultat est important : il est possible de contrôler le paramètre d'inversion de spinelle de manière réversible dans la couche de $CoFe_2O_4$, et par conséquent son aimantation puisque celle-ci est directement liée au taux d'inversion.

Cette observation est confortée par l'évolution de la position du pic Fe L_3 avec la polarisation électrique (figure 97). En effet, la modification de la position du pic Fe L_3 prouve une modification d'ordre chimique. De plus, le sens d'évolution dépend du signe de la polarisation appliquée. La polarisation (+) fait décroitre les énergies du maximum (sens de la réduction) et la polarisation (-) va plutôt dans le sens position (plutôt oxydation). L'évolution serait compatible avec un lent changement de répartition des ions de Fe avec le temps, peut-être à cause du courant auquel s'additionne un effet de couplage magnéto-électrique.

Une explication possible de cette évolution serait une migration des cations au sein de $CoFe_2O_4$ selon la polarisation imposée. Une telle migration des ions Fe^{3+}, Fe^{2+} et Co^{2+} est en théorie possible d'après les récents travaux de Muhich *et al.* [67], d'autant plus que les barrières d'énergie sont plus faibles dans $CoFe_2O_4$ que pour d'autres ferrites telles que $NiFe_2O_4$ de par son paramètre de maille plus élevé.

Une autre explication serait des déplacements de lacune d'oxygène à l'interface entre $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$ qui forcerait des changements d'état de valence des cations. Ces mécanismes existent particulièrement aux interfaces d'oxydes (figure 98), et sont récemment particulièrement étudiés pour les propriétés de changement de résistance qu'ils permettent [68].

Ces résultats seraient une explication alternative à la variation d'XMCD lors des mesures de X-PEEM de la partie 4.4. Dans la partie 4.4, en effet, nous observons que le fer de la surface de $CoFe_2O_4$ est réduit, ce qui explique une partie de la variation d'aimantation à la base du contraste PEEM. Ces nouveaux résultats indiquent qu'il est possible qu'une contribution du contraste soit créée par un mouvement réversible des cations au sein de la couche.

En conclusion, la surface du ferrite a une distribution cationique différente qu'en profondeur, ainsi qu'une réduction cationique plus marquée initialement. Les polarisations successives agissent de manière irréversible sur la surface. En revanche, la polarisation électrique appliquée aux échantillons permet de modifier de manière réversible la proportion de Fe^{3+} en site octaédriques au sein de la couche

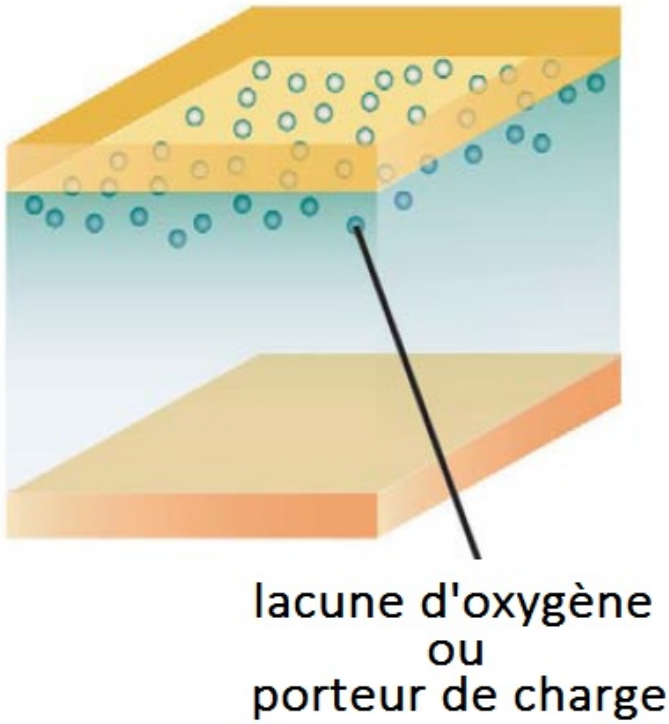

Figure 98: Chemin de conduction par mouvements de lacune d'oxygène ou de porteurs de charges à l'interface d'oxydes. D'après Sawa [68].

de $CoFe_2O_4$, et donc leur aimantation.

Ces mouvements réversibles de cations sont une explication possible des changements d'aimantation observés en X-PEEM, et de plus une alternative à la seule réduction de surface. Si ce mécanisme se valide, cela signifierait qu'il est possible de contrôler de manière réversible l'aimantation au sein du matériau à partir d'une polarisation électrique, soit le couplage magnéto-électrique tant souhaité.

La partie suivante discute de la plausibilité de ce mécanisme.

4.5.4 Résultats complémentaires en PF-TUNA

Afin de conclure sur les origines du changement d'aimantation après les polarisations successives en PFM, nous avons étudié un échantillon de $CoFe_2O_4$ (3 nm) / $BaTiO_3$ (9 nm) sur substrat de $SrTiO_3$ dopé Nb en PFM et PF-TUNA.

L'échantillon a été polarisé en PFM avec un motif de type smiley (cf figure 57) de dimensions 6 µm x 4.6 µm à $\pm 8V$. Le motif s'est bien imprimé sur l'échantillon (cf figure 99).

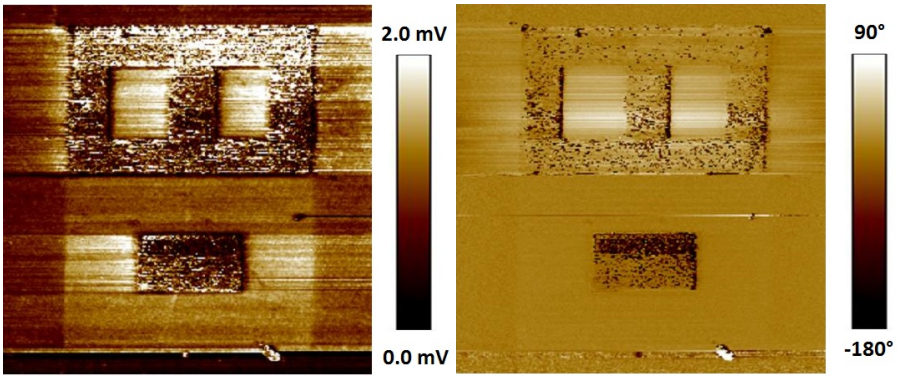

Figure 99: Images PFM d'amplitude (gauche) et de phase (droite) d'un échantillon $CoFe_2O_4$ (3 nm) / $BaTiO_3$ (9 nm). Taille de fenêtre PFM de 7 µm.

Le courant entre la pointe et l'échantillon a été mesuré pour différentes zones du motif en PF-TUNA, pour différents sens du courant (selon que le potentiel appliqué à la pointe soit +4V ou -4V). Les images résultantes sont données en figure 100.

Sur ces images du courant, plusieurs observations sont notables.

Tout d'abord, les zones à +8V sont de contraste plus important que les zones à -8V pour une lecture avec un potentiel V_{pointe} de -4V, donc le courant électrique est plus important dans cette zone. Pour un potentiel V_{pointe} de -4V nous avons donc $R_{+8V} < R_{-8V}$.

Nous observons un comportement opposé pour un potentiel V_{pointe} de +4V et donc dans ce cas $R_{-8V} < R_{+8V}$.

Les résistances sont plus faibles si le potentiel de la pointe est de signe contraire au potentiel

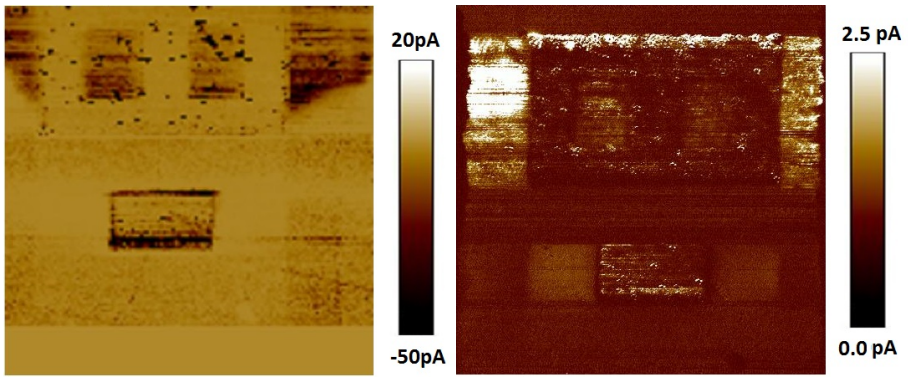

Figure 100: Images de courant obtenues après une première lecture à -4V (gauche), et une lecture après de nombreux balayages à +4V (droite). Taille de fenêtre PFM de 7 µm.

d'écriture de la zone. Ce résultat est cohérent avec les sens de facile circulation du courant selon la direction de polarisation imposée à $BaTiO_3$ (figure 101).

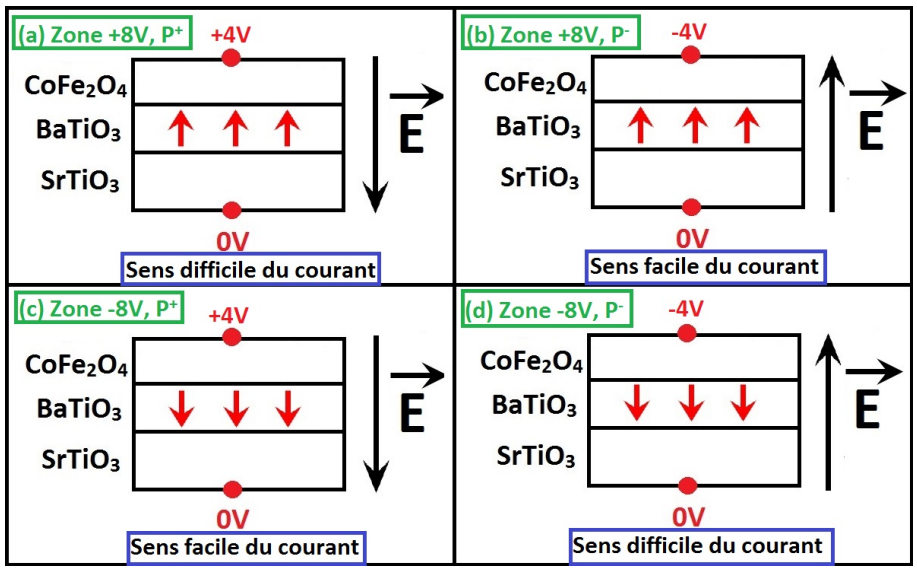

Figure 101: Sens de passage facile ou difficile du courant selon la direction de polarisation de $BaTiO_3$ et le potentiel appliqué par la pointe à la surface de l'échantillon V_{pointe}. Les cas (b) et (c) permettent d'obtenir un courant plus élevé que (a) et (d), donc une résistance électrique plus faible.

L'autre remarque importante est le contraste d'une valeur plus faible du courant dans la deuxième image, obtenue plus tard dans les mesures. Au fur et à mesure des lectures successives à +4V ou -4V, l'intensité du contraste du motif en PF-TUNA diminue continuellement. Enfin, une lecture à 8V a été réalisée, et plus aucune image du motif n'a pu être obtenue en PF-TUNA après celle-ci.

Nous avons donc observé de nouveau le motif en PFM, et celui-ci a été effacé par les mesures

de courant (figure 102).

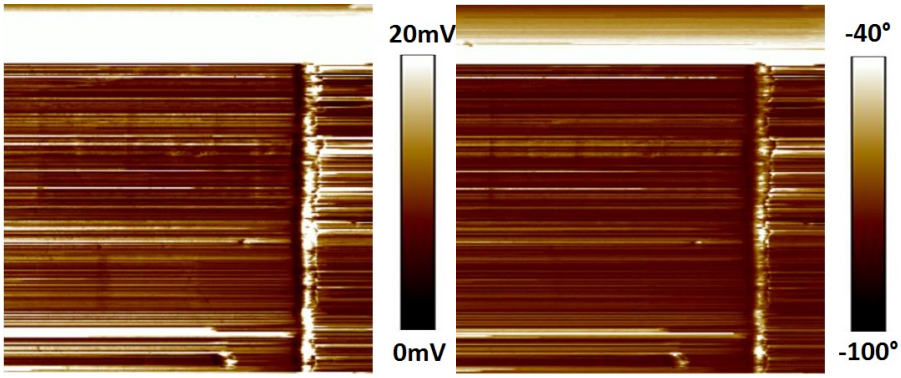

Figure 102: Images PFM d'amplitude (gauche) et de phase (droite) de l'échantillon $CoFe_2O_4$ (3 nm) / $BaTiO_3$ (9 nm) après les mesures de PF-TUNA.

Si l'écriture PFM provoquait une réduction irréversible de la surface, avec perte d'atomes d'oxygène, il y aurait toujours une différence de résistance entre les zones polarisée à +8V et -8V. Or ce que l'on observe, c'est que les variations de résistance épousent les variations du potentiel imposé en surface, et qu'après une lecture avec un potentiel saturant de 8V, tout a été effacé, et aucune différence de résistance n'a plus été obtenue en PF-TUNA.

Ces observations accréditent l'hypothèse d'un mouvement réversible des cations au sein du ferrite selon le potentiel électrique appliqué, et non d'une réduction irréversible comme nous aurions pu initialement le craindre. C'est donc ce mouvement réversible des cations qui est à l'origine des modifications de l'aimantation observées en XMCD-PEEM. Il y a donc un couplage magnétoélectrique réversible passant par un déplacement chimique des cations du ferrite.

Ces observations sont de plus cohérentes avec un mécanisme de déplacement de lacunes d'oxygènes à l'interface entre les oxydes, qui a pour conséquences un changement de résistance local. Les propriétés de tels mécanismes sont actuellement étudiées pour des applications dans les RAM résistives [69], et permettent d'observer différents états de résistances selon la polarisation appliquée [68] (figure 103).

4.5.5 Conclusion

Cette série d'expériences de polarisations montre bien l'existence d'un couplage magnétoélectrique. En effet, nous avons modifié les propriétés électriques locales de $BaTiO_3$ et mesuré en conséquence une modification du contraste XMCD de $CoFe_2O_4$, donc de son aimantation locale. De plus, les mécanismes mis en jeu montrent que la polarisation appliquée induit des changements de résistance entre les couches d'oxydes, ce qui pourrait avoir des applications intéressantes dans un domaine différent de celui étudié initialement, les RAM résistives.

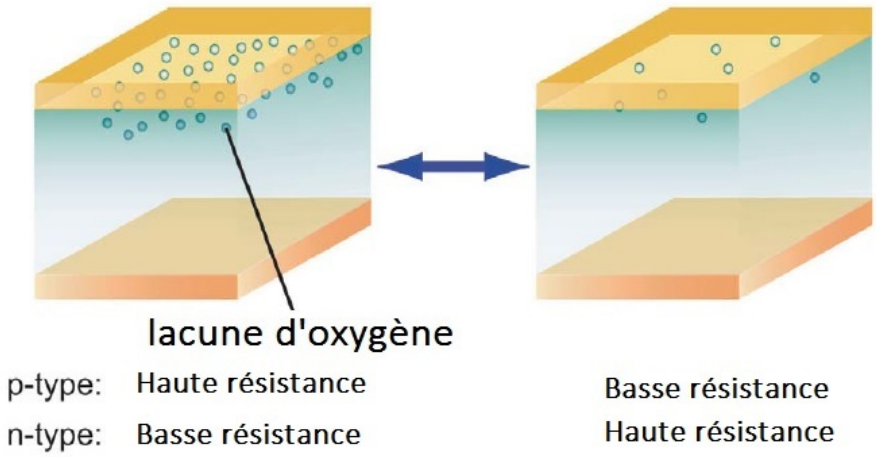

Figure 103: Modification de la densité de lacunes d'oxygène à l'interface entre deux oxydes avec la polarisation appliquée, qui influe sur l'état de résistance. D'après Sawa [68].

Cette expérience prouve aussi une tendance que nous avons retrouvée tout au long des résultats de cette thèse. Ce résultat est que les couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ et toutes leurs propriétés sont fortement couplées entre elles, à tel point qu'il parait difficile de modifier une propriété sans en modifier plusieurs autres. En effet, la modification des propriétés électriques n'a pas fait que modifier les propriétés magnétiques, elle a aussi modifié la chimie de $CoFe_2O_4$.

Ce couplage fort des couches et de toutes leurs propriétés est à prendre en compte lors de la comparaison de deux propriétés individuelles. C'est à la fois une des faiblesses et des forces de la nature artificielle de ce système multiferroïque.

Conclusion

Cette thèse s'ancre dans le contexte de l'étude des matériaux multiferroïques magnétoélectriques. Son objectif principal est d'élucider les mécanismes de couplage magnétoélectrique dans un système modèle de $CoFe_2O_4$ sur $BaTiO_3$ en films minces épitaxiés.

La première étape a été l'obtention de matériaux modèles pour l'étude. Des échantillons en films minces de $CoFe_2O_4$ ont été déposés sur $BaTiO_3$, lui-même déposé sur un substrat de Nb:$SrTiO_3$ (001), par épitaxie par jets moléculaires sous ultravide. Des mesures *in situ* par des techniques de diffraction de surface (RHEED) et de spectroscopie de photoélectrons (XPS) nous ont permis de vérifier la qualité cristalline et la bonne stœchiométrie de nos échantillons. Les vitesses de dépôt sont bien calibrées et permettent d'obtenir des échantillons d'épaisseur désirée de manière reproductible.

Les propriétés individuelles des couches ont ensuite été étudiées. Le choix de l'auteur a été de les séparer au nombre de 4 : chimie, structure, magnétisme et électricité. Chacun des cas a été traité de manière exhaustive, et de manière individuelle pour chaque film mince. L'étude de la chimie a permis de déterminer la répartition des cations au sein de la ferrite. Cette distribution influence directement le magnétisme, et ces résultats ont été très importants pour l'étude ultérieure du couplage. L'étude de structure, réalisée principalement en diffraction de surface par rayons X a permis de mettre en évidence l'impact des épaisseurs de couches sur les contraintes au sein des films minces. Une détermination complète des paramètres de maille a pu également être faite. Enfin, les études magnétiques (réalisées également en synchrotron par dichroïsme magnétique de rayons X) et électriques permettent principalement de conclure que le système est simultanément ferroélectrique et ferrimagnétique à température ambiante, et ce malgré les faibles épaisseurs en jeu. De plus, la sur-couche de ferrite, de manière contre-intuitive, améliore grandement la tenue de la ferroélectricité au sein de $BaTiO_3$.

Cet état des lieux des propriétés individuelles des couches nous sert de base pour discuter de l'interaction entre les couches de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$.

Notamment, les résultats montrent que les modifications d'épaisseur d'une couche de $CoFe_2O_4$ modifient ses contraintes, et que la modification de contrainte se propage à $BaTiO_3$. J'ai aussi pu montrer que la réciproque est vraie. Plus que les contraintes, ce sont également les propriétés électriques et magnétiques des couches qui sont modifiées par la modification d'une quelconque des deux couches.

Pour mettre en évidence un couplage magnétoélectrique, nous avons tenté des méthodes directes de mesure entre aimantation et polarisation électrique. Mais les mesures de spectroscopie d'absorption au seuil du Ti pour différentes aimantations ne permettent pas d'observer de modification nette des propriétés électrique, de même que les mesures d'anisotropie magné-

tique de spin en neutrons polarisés à différentes polarisations ne permettent pas d'observer de modification nette des propriétés magnétiques. L'approche simpliste d'observer directement les seules propriétés individuelles souhaitées dans le couplage s'avère inefficace. Nous avons donc choisi d'étudier ce couplage par le biais des autres propriétés individuelles mises en évidence.

Ainsi, l'application d'un champ magnétique permet de modifier les contraintes au sein simultanément de $BaTiO_3$ et $CoFe_2O_4$ par combinaison des effets magnétostrictif et piézoélectrique. Il est admis que les propriétés ferroélectriques de $BaTiO_3$ dépendent de son état de contrainte, ce qui présente une première preuve de couplage dans le sens aimantation $\rightarrow$ polarisation électrique, avec un mécanisme indirect transitant par la contrainte.

Le sens du couplage polarisation électrique $\rightarrow$ aimantation est ensuite étudié. L'application d'une polarisation électrique locale (à l'aide d'une pointe conductrice en PFM), permet d'observer une réponse magnétique par imagerie XMCD en X-PEEM, en synchrotron. Les résultats montrent que les zones polarisées électriquement possèdent des aimantations différentes selon le potentiel appliqué. Ce changement d'aimantation s'accompagne cependant d'une réduction de la surface de l'échantillon. Des mesures complémentaires de polarisation totale des échantillons et de dichroïsme magnétique ont permis de mettre en évidence l'existence d'un mouvement des cations du ferrite entre différents sites, de manière réversible. Nous montrons ainsi que la réduction de surface est une conséquence de l'écriture en PFM, mais que l'origine du changement d'aimantation provient bien d'un mouvement réversible des cations provoqué par la polarisation électrique. Ainsi, il existe bien un couplage indirect dans le sens aimantation $\rightarrow$ polarisation électrique, qui transite par les mouvements de cations. Ce mécanisme s'accompagne de changements de résistance réversibles sous application de la polarisation électrique, ouvrant la voie à des applications pour les RAM résistives.

Ainsi, nous avons étudié de manière aussi complète que possible aujourd'hui les propriétés individuelles des couches du système $CoFe_2O_4$ sur $BaTiO_3$ en films minces, ainsi que la manière dont les couches interagissent. Ce système est multiferroïque à température ambiante, stable, et il est possible de modifier ses propriétés électriques par une aimantation, et réciproquement de contrôler son aimantation via une polarisation électrique. Les mécanismes mis en évidence dans chaque direction du couplage sont bien différents, et nécessitent une étude détaillée des propriétés individuelles pour être bien comprises.

Cette étude d'un système artificiel fortement intriqué montre qu'elle ne peut être exhaustive que si tous les paramètres individuels sont pris en compte. Cette forte corrélation des paramètres et des couches est une des faiblesses, mais aussi une des forces des systèmes artificiels fortement couplés.

Cette conclusion justifie l'utilité de l'approche synchrotron adoptée lors de cette thèse en réponse à la problématique posée. En effet, l'électronique nécessite des matériaux de plus petites

dimensions, multifonctionnels et, comme ce travail a pu le montrer, aux propriétés fortement couplées. Les techniques synchrotrons mettent à disposition des outils fiables pour étudier des phénomènes de très faible amplitude sur des couches de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, notamment grâce aux flux importants de photons. Le contrôle de l'énergie des photons permet d'accéder aux seuils d'éléments chimiques, et donne accès aux des phénomènes physiques dont on souhaite analyser le couplage (Co et Fe pour le magnétisme, Ti pour la ferroélectricité par exemple). A mesure que l'on réduit la taille des systèmes utilisés et que l'on augmente leur complexité, les techniques synchrotrons continueront de prouver leur utilité pour découpler les propriétés et élucider les mécanismes, comme cela a été le cas dans cette thèse.

Ce travail ouvre des perspectives réjouissantes quant à la pertinence des matériaux multiferroïques dans l'électronique moderne. La compréhension des mécanismes de couplage élucidés dans cette thèse permettent d'envisager l'étude de systèmes plus complexes, et plus proches des systèmes utilisés en pratique dans l'électronique. Parmi des exemples d'axes de recherche, nous pouvons imaginer des structures tridimensionnelles, avec l'inclusion d'agrégats du ferrite au sein d'une matrice de ferroélectrique. Un tel système augmenterait considérablement la surface de contact entre les phases ferroïques et devrait favoriser des valeurs de couplages nettement plus élevées. Les propriétés de changement de résistance avec la polarisation électrique s'ancrent de manière très naturelle dans la thématique des RAM résistives, d'un très grand enjeu aussi bien en recherche qu'en industrie. Des tests d'incorporation du système $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ dans des composants électroniques de manière à utiliser simultanément les propriétés multiferroïques et résistives seraient prometteurs.

Plus que le système en lui-même, c'est la stratégie mise en oeuvre qui permet d'envisager l'avenir avec optimisme. Nous sommes partis d'un système modèle aux mécanismes mal compris, dans lequel nous avons élucidé les couplages entre ordres ferroïques, et découverts une nouvelle propriété (résistive). Ces résultats permettront d'explorer les nombreux et prometteurs axes d'applications avec une base solide.

References

[1] N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, and R. Ramesh, Phys. Today **63**, 38 (2010).

[2] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, Science **299**, 1719 (2003).

[3] D. Lee, R. K. Behera, P. Wu, H. Xu, Y. Li, S. B. Sinnott, S. R. Phillpot, L. Chen, V. Gopalan, *et al.*, Physical Review B **80**, 060102 (2009).

[4] W. J. Merz, Physical Review **95**, 690 (1954).

[5] J. Seidel, L. W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y.-H. Chu, A. Rother, M. Hawkridge, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, *et al.*, Nature materials **8**, 229 (2009).

[6] I. Dzyaloshinskii, "On the magneto-electrical effect in antiferromagnets," (1960).

[7] D. Astrov, Sov. Phys. JETP **11**, 708 (1960).

[8] G. Smolenskii and I. Chupis, Soviet Physics Uspekhi **25**, 475 (1982).

[9] C. A. Vaz, J. Hoffman, C. H. Ahn, and R. Ramesh, Advanced Materials **22**, 2900 (2010).

[10] M. Fiebig, Journal of Physics D: Applied Physics **38**, R123 (2005).

[11] H. Zheng, J. Wang, S. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. Shinde, S. Ogale, F. Bai, *et al.*, Science **303**, 661 (2004).

[12] J. Scott, Nature materials **6**, 256 (2007).

[13] W. Eerenstein, N. Mathur, and J. F. Scott, Nature **442**, 759 (2006).

[14] H. J. Molegraaf, J. Hoffman, C. A. Vaz, S. Gariglio, D. Van Der Marel, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, Advanced Materials **21**, 3470 (2009).

[15] K. Sone, S. Sekiguchi, H. Naganuma, T. Miyazaki, T. Nakajima, and S. Okamura, Journal of Applied Physics **111**, 124101 (2012).

[16] C.-W. Nan, M. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, Journal of Applied Physics **103**, 031101 (2008).

[17] A. Barbier, T. Aghavnian, V. Badjeck, C. Mocuta, D. Stanescu, H. Magnan, C. Rountree, R. Belkhou, P. Ohresser, and N. Jedrecy, Physical Review B **91**, 035417 (2015).

[18] M. Bibes, J. E. Villegas, and A. Barthélémy, Advances in Physics **60**, 5 (2011).

[19] A. Chen and Y. Zhao, APL Materials **4**, 032303 (2016).

[20] S. Zhang, Y. Zhao, P. Li, J. Yang, S. Rizwan, J. Zhang, J. Seidel, T. Qu, Y. Yang, Z. Luo, *et al.*, Physical Review Letters **108**, 137203 (2012).

[21] S. Valencia, A. Crassous, L. Bocher, V. Garcia, X. Moya, R. O. Cherifi, C. Deranlot, K. Bouzehouane, S. Fusil, A. Zobelli, A. Gloter, N. D. Mathur, A. Gaupp, R. Abrudan, F. Radu, A. Barthélémy, and M. Bibes, Nature materials **10**, 753 (2011).

[22] T. Koyama, H. Hata, K.-J. Kim, T. Moriyama, H. Tanigawa, T. Suzuki, Y. Nakatani, D. Chiba, and T. Ono, Applied Physics Express **6**, 033001 (2013).

[23] R. Ramesh and N. A. Spaldin, Nature materials **6**, 21 (2007).

[24] T. H. Lahtinen, K. J. Franke, and S. van Dijken, Scientific Reports **2**, 258 (2012).

[25] Y. Cho, S. Hashimoto, N. Odagawa, K. Tanaka, and Y. Hiranaga, Nanotechnology **17**, S137 (2006).

[26] M. Bibes, A. Barthélémy, *et al.*, Nature materials **7**, 425 (2008).

[27] J. Dionot, *Topology of ferroelectric polarization at the BaTiO3 (001) surface from ab initio calculations and electron microscopy-spectroscopy*, Ph.D. thesis, Université Paris Sud-Paris XI (2015).

[28] Q. Zhang, T. Cagin, and W. A. Goddard, Proceedings of the National Academy of Sciences **103**, 14695 (2006).

[29] Z. Li, S.-K. Chan, M. Grimsditch, and E. Zouboulis, Journal of Applied Physics **70**, 7327 (1991).

[30] A. Barbier, C. Mocuta, D. Stanescu, P. Jegou, N. Jedrecy, and H. Magnan, Journal of Applied Physics **112**, 114116 (2012).

[31] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. Chen, X. Pan, V. Gopalan, *et al.*, Science **306**, 1005 (2004).

[32] S. Matzen, *Films ultraminces épitaxiés de MnFe2O4, CoFe2O4 et NiFe2O4 pour le filtrage de spin à température ambiante*, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2011).

[33] Z. Li, E. Fisher, J. Liu, and M. Nevitt, Journal of materials science **26**, 2621 (1991).

[34] M. Scigaj, N. Dix, J. Gázquez, M. Varela, I. Fina, N. Domingo, G. Herranz, V. Skumryev, J. Fontcuberta, and F. Sánchez, Scientific Reports **6**, 31870 (2016).

[35] S. Djaziri, *Élasticité et endommagement sous chargement bi-axial de nano-composites W/Cuen couches minces sur polyimide: apport des techniques synchrotrons*, Ph.D. thesis, Poitiers (2012).

[36] M.-A. Leroy, *Films minces épitaxiés de chrome pour l électronique de spin: propriétés de volume: d interface*, Ph.D. thesis, Ph. D. thesis, Université de Lorraine (2013).

[37] S. Cherifi, R. Hertel, S. Fusil, H. Béa, K. Bouzehouane, J. Allibe, M. Bibes, and A. Barthélémy, Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters **4**, 22 (2010).

[38] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, Physical Review Letters **58**, 737 (1987).

[39] C. Chen, Y. Idzerda, H.-J. Lin, N. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Physical Review Letters **75**, 152 (1995).

[40] J. Stöhr, H. Padmore, S. Anders, T. Stammler, and M. Scheinfein, Surface Review and Letters **5**, 1297 (1998).

[41] T. Jungk, Á. Hoffmann, and E. Soergel, Applied Physics Letters **89**, 163507 (2006).

[42] S. V. Kalinin, A. N. Morozovska, L. Q. Chen, and B. J. Rodriguez, Reports on Progress in Physics **73**, 056502 (2010).

[43] A. Ramos, J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, C. Gatel, P. Bayle-Guillemaud, B. Warot-Fonrose, and E. Snoeck, Physical Review B **75**, 224421 (2007).

[44] S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, F. Petroff, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, J. Cezar, A. Barbier, M.-A. Arrio, and P. Sainctavit, Applied Physics Letters **99**, 052514 (2011).

[45] S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, F. Petroff, J. Cezar, M.-A. Arrio, P. Sainctavit, C. Gatel, *et al.*, Physical Review B **83**, 184402 (2011).

[46] H. S. C. O'Neill and A. Navrotsky, American Mineralogist **68**, 181 (1983).

[47] T. Aghavnian, J.-B. Moussy, D. Stanescu, R. Belkhou, N. Jedrecy, H. Magnan, P. Ohresser, M.-A. Arrio, P. Sainctavit, and A. Barbier, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **202**, 16 (2015).

[48] P. Ohresser, E. Otero, F. Choueikani, K. Chen, S. Stanescu, F. Deschamps, T. Moreno, F. Polack, B. Lagarde, J.-P. Daguerre, *et al.*, Review of Scientific Instruments **85**, 013106 (2014).

[49] C. Carvallo, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, N. Menguy, Y. Wang, G. Ona-Nguema, and S. Brice-Profeta, American Mineralogist **93**, 880 (2008).

[50] P. Kuiper, B. Searle, L.-C. Duda, R. Wolf, and P. Van der Zaag, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **86**, 107 (1997).

[51] J. H. Scofield, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **8**, 129 (1976).

[52] T. Fujii, F. De Groot, G. Sawatzky, F. Voogt, T. Hibma, and K. Okada, Physical review B **59**, 3195 (1999).

[53] T. Suzuki, Y. Nishi, and M. Fujimoto, Philosophical Magazine A **79**, 2461 (1999).

[54] H. S. Nalwa, *Handbook of Thin Films, Five-Volume Set*, Vol. 5 (Academic Press, 2001).

[55] G. Arlt and P. Sasko, Journal of Applied Physics **51**, 4956 (1980).

[56] T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasama, H. Kakemoto, and T. Tsurumi, Japanese Journal of Applied Physics **47**, 7607 (2008).

[57] C. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D. Djayaprawira, M. Takahashi, R. J. Joseyphus, and A. Narayanasamy, Applied Physics Letters **83**, 2862 (2003).

[58] D. Margulies, F. Parker, M. Rudee, F. Spada, J. Chapman, P. Aitchison, and A. Berkowitz, Physical Review Letters **79**, 5162 (1997).

[59] J.-B. Moussy, S. Gota, A. Bataille, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, F. Delille, B. Dieny, F. Ott, T. Doan, P. Warin, *et al.*, Physical Review B **70**, 174448 (2004).

[60] A. Bataille, *Etude des propriétés physiques des films de Fe3O4 épitaxiés et de la polarisation en spin à l'interface Fe3O4/γ-Al2O3*, Ph.D. thesis, Université Paris Sud-Paris XI (2005).

[61] M. Rioult, *Hematite-based epitaxial thin films as photoanodes for solar water splitting*, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique (2015).

[62] A. Gruverman, A. Kholkin, A. Kingon, and H. Tokumoto, Applied Physics Letters **78**, 2751 (2001).

[63] K.-I. Park, S. Xu, Y. Liu, G.-T. Hwang, S.-J. L. Kang, Z. L. Wang, and K. J. Lee, Nano Letters **10**, 4939 (2010).

[64] Y. Qi, S. M. Anlage, H. Zheng, and R. Ramesh, Journal of materials research **22**, 1193 (2007).

[65] R. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams, Physical Review **99**, 1788 (1955).

[66] L. Joly, B. Muller, E. Sternitzky, J.-G. Faullumel, A. Boulard, E. Otero, F. Choueikani, J.-P. Kappler, M. Studniarek, M. Bowen, *et al.*, Journal of synchrotron radiation **23**, 652 (2016).

[67] C. L. Muhich, V. J. Aston, R. M. Trottier, A. W. Weimer, and C. B. Musgrave, Chemistry of Materials **28**, 214 (2015).

[68] A. Sawa, Materials today **11**, 28 (2008).

[69] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, Advanced materials **21**, 2632 (2009).

ÉCOLE DOCTORALE
Physique
en Île-de-France
(EDPIF)

Titre : Couplages magnéto-électriques dans le système multiferroïque artificiel : $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$

Mots clés : multiferroïques, couplage magnétoélectrique, $BaTiO_3$, $CoFe_2O_4$, films minces, synchrotron

Résumé : Les matériaux magnetoélectriques multiferroïques sont particulièrement attrayants dans le domaine de l'électronique de spin, notamment dans la perspective de contrôler l'aimantation d'un matériau à partir d'un champ électrique. Les multiferroïques dits artificiels, constitués de phases ferroélectriques et magnétiques séparées, permettent de contourner la rareté de matériaux multiferroïques intrinsèques. S'ils peuvent présenter des valeurs de couplage plus élevées les mécanismes en jeu sont encore mal compris. Leur compréhension requiert l'étude d'échantillons parfaitement cristallisés et maitrisés. L'association en films minces (entre 3 et 20nm) épitaxiés de $BaTiO_3$, ferroélectrique de référence et de $CoFe_2O_4$, ferrimagnétique très magnétostrictif et à haute température de Curie, constitue un système modèle bien adapté à une telle étude. Dans cette thèse, nous réalisons des films minces de grande qualité cristalline de $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ sur substrat $SrTiO_3$(001) par épitaxie par jets moléculaires sous plasma d'oxygène atomique. Dans un premier temps, nous étudions indépendamment pour chaque phase les propriétés individuelles de chimie, structure, magnétisme et ferroélectricité, notamment via des techniques de synchrotron. Forts de cette base, nous mettons en place différentes expériences d'étude du couplage magnétoélectrique direct et indirect, avec l'application d'une polarisation électrique et une mesure d'aimantation, et vice versa. Nous observons l'existence d'un couplage magnétoélectrique, notamment grâce la forte interaction des couches de $CoFe_2O_4$ et $BaTiO_3$. En revanche, les mécanismes indirects dominent, et impliquent des modifications structurales et chimiques via des mouvements ioniques. Ces mécanismes ioniques créent des modifications réversibles de résistance à température ambiante ouvrant la voie, au-delà des propriétés multiferroïques, à de possibles applications pour les RAM résistives.

Title : Magnetoelectric coupling in the artificial multiferroic system : $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$

Keywords : multiferroïcs, magnetoelectric coupling, $BaTiO_3$, $CoFe_2O_4$, thin films, synchrotron

Abstract : Magnetoelectric multiferroics are of particular interest in the field of spintronics, especially for the possible control of the magnetization using an electric field. The lack of intrinsic multiferroics can be circumvented by using artificial multiferroics, made with individual ferroelectric and magnetic phases. Although they may exhibit higher coupling values, the precise coupling mechanisms involved are still not well understood. Getting insights in the understanding of these phenomena requires studying well mastered and crystallized samples. The combination of $BaTiO_3$ thin films (3 to 20nm), the prototypical ferroelectric, and of $CoFe_2O_4$ ones, a highly magnetostrictive ferromagnet with a high Curie temperature, constitutes a suitable model system well suited for such a study. In this thesis, we realized $CoFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ thin films of high crystalline quality by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy on a $SrTiO_3$ (001) substrates. First, we study independently for each phase the individual properties of chemistry, structure, magnetism and ferroelectricity, using in particular a range of synchrotron techniques. Based on those fundamental results, we set up direct and indirect magnetoelectric coupling experiments, where we apply an electric polarization to measure a change in magnetization, and vice versa. We manage to observe the magnetoelectric coupling, mainly through the strong interaction of the $CoFe_2O_4$ and $BaTiO_3$ films. The indirect mechanisms dominate however and involve structural as well as chemical modifications through ion displacement. Those ion displacement create reversible changes in resistance at room temperature. These results imply that, in addition to the evidenced multiferroic properties, the system makes also promise for resistive RAM devices applications.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France