



Conception et réalisation de détecteurs dédiés à l'analyse de couches minces par spectrométrie Mossbauer : application à l'étude des propriétés magnétiques de films d'oxydes multiferroïques.

Florian Appert

► To cite this version:

Florian Appert. Conception et réalisation de détecteurs dédiés à l'analyse de couches minces par spectrométrie Mossbauer : application à l'étude des propriétés magnétiques de films d'oxydes multiferroïques.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMR133 . tel-01778403

HAL Id: tel-01778403

<https://theses.hal.science/tel-01778403>

Submitted on 25 Apr 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Physique

Préparée au sein de l'Université de Rouen-Normandie

Conception et réalisation de détecteurs dédiés à l'analyse de couches minces par spectrométrie Mössbauer : application à l'étude des propriétés magnétiques de films d'oxydes multiferroïques

**Présentée et soutenue par
Florian APPERT**

**Thèse soutenue publiquement le 20 décembre 2017
devant le jury composé de**

M. Jean-Marc GRENECHE	Directeur de recherche CNRS, Université du Maine	Président
M. Frédéric OTT	Chercheur CEA, Centre d'études de Saclay	Rapporteur
M. Nicolas TIERCELIN	Chargé de recherche CNRS, Ecole Centrale de Lille	Rapporteur
Mme Angela VELLA	Professeur des Universités, Université de Rouen-Normandie	Examineur
M. Jean JURASZEK	Maître de conférences HDR, Université de Rouen-Normandie	Co-directeur
M. Jean-Marie LE BRETON	Professeur des Universités, Université de Rouen-Normandie	Co-directeur

Thèse dirigée par Jean JURASZEK et Jean-Marie LE BRETON au laboratoire du Groupe de Physique des Matériaux de l'Université Rouen-Normandie



Remerciements

Ce travail de thèse a été préparé au Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'université de Rouen-Normandie au sein de l'équipe de recherche sur les matériaux magnétiques et leurs applications (ERMMA).

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Philippe Pareige, directeur du GPM, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie très sincèrement l'ensemble des membres du jury pour l'évaluation de mon travail de thèse. Merci à Frédéric Ott et Nicolas Tiercelin d'avoir bien voulu accepter d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie Angela Vella d'avoir été examinatrice de ce travail et Jean-Marc Grenèche qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je souhaite bien évidemment remercier mes directeurs de thèse. Je remercie très sincèrement Jean-Marie Le Breton pour avoir suivi avec un grand intérêt mon travail durant ces années. Je remercie également Jean Juraszek. Jean, merci pour ton suivi quotidien, tes conseils avisés, ton optimisme à toute épreuve et le nombre incalculable d'heures que tu m'as consacré. Ces trois années sont passées beaucoup trop vite! Merci pour tout.

J'adresse un remerciement particulier à Samuel Jouen. Samuel, merci pour ton aide précieuse et ton soutien durant les moments de doute.

Je remercie l'équipe d'Agnès Barthélémy du laboratoire UMφ-CNRS-Thalès, en particulier Cécile Carrétéro et Manuel Bibes pour la synthèse des films minces de ferrite de bismuth.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Daniel Sando pour les nombreuses discussions que nous avons eues au sujet du ferrite de bismuth, ainsi qu'à Brahim Dkhil pour ses éclaircissements concernant les cartographies de l'espace réciproque.

J'adresse également mes remerciements à Nathalie Viart et Christophe Lefevre pour la synthèse des échantillons de ferrite de gallium et leurs efforts constants pour parvenir à la synthèse de couches enrichies en ^{57}Fe de grande qualité.

Pour finir, je souhaiterais exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble des personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail, je pense notamment à Charly, Fabien, Martin, Antoine, Jonathan, merci à tous.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	vii
Introduction générale	1
I Généralités	3
I.1 Multiferroïques	4
I.2 Le ferrite de bismuth BiFeO_3	10
I.3 Références	16
II La spectrométrie Mössbauer	21
II.1 Principe de la résonance γ nucléaire	22
II.2 Interactions hyperfines	25
II.3 Texture magnétique	29
II.4 Mise en œuvre expérimentale	34
II.5 Conclusion	41
II.6 Références	42
III Développement instrumental autour de la spectrométrie Mössbauer	45
III.1 Introduction	46
III.2 Détecteur CEMS couplé à un module thermoélectrique	48
III.3 Détecteur CEMS basse température à channeltron TM	66
III.4 Conclusion	74
III.5 Références	75

IV Structure magnétique de couches minces de BiFeO_3 épitaxié suivant (1 1 0)	81
IV.1 Introduction	82
IV.2 Description des échantillons	83
IV.3 Analyse par spectrométrie Mössbauer	84
IV.4 Conclusion	103
IV.5 Références	104
V Etude de la phase tétragonale du BiFeO_3 dans des couches minces orientées (00 1)	107
V.1 Introduction	108
V.2 Description des échantillons	108
V.3 Diffraction de rayons X	109
V.4 Analyse par spectrométrie Mössbauer	111
V.5 Discussion	117
V.6 Conclusion	120
V.7 Références	121
Conclusion et perspectives	125
A Liste des acronymes	129

Liste des figures

I.1	Schéma illustrant les différents types de couplage dans un multiferroïque. . .	4
I.2	Nombres de publications sur les magnétoélectriques depuis 1999.	7
I.3	Vue schématique d'une hétérostructure magnétoélectrique.	7
I.4	Vanne de spin basée sur le multiferroïque BFO.	8
I.5	Capteur de champ magnétique basé sur un matériau multiferroïque composite. .	9
I.6	Tête de lecture/écriture basée sur un composite multiferroïque	9
I.7	Structure cristallographique du BFO rhomboédrique.	10
I.8	Vue schématique d'une cycloïde magnétique.	12
I.9	Schéma d'une contrainte épitaxiale de compression et de tension.	13
I.10	Structures cristallographiques du BFO en couche mince	13
I.11	Diagramme de phase température-contrainte de films minces de BFO.	14
II.1	Principe de la résonance entre un émetteur et un absorbeur.	22
II.2	Énergie de recul.	23
II.3	Isotopes utilisables en Mössbauer.	25
II.4	Déplacement isomérique.	26
II.5	Interaction quadripolaire électrique.	27
II.6	Interaction dipolaire magnétique.	28
II.7	Déplacement quadripolaire.	29
II.8	Effet de l'angle entre le B_{hf} et le faisceau γ	30
II.9	Cas d'une distribution planaire et R_{23}	31
II.10	Cycloïde suivant une direction τ	32
II.11	Évolution de $2\epsilon(\theta)$ et $B_{hf}(\theta)$ pour une modulation cycloïdale.	33
II.12	Modèle et spectre Mössbauer pour une modulation cycloïdale.	34
II.13	Décroissance radioactive du ^{57}Co	35
II.14	Absorption résonnante et largeur de raie mesurée	36

II.15	Transducteur utilisé en spectrométrie Mössbauer	36
II.16	Spectromètre Mössbauer en transmission.	37
II.17	Spectromètre Mössbauer en rétrodiffusion.	38
II.18	Différents rayonnements Mössbauer.	39
II.19	Chaîne d'acquisition d'un spectromètre Mössbauer.	39
III.1	Schéma d'un compteur à gaz proportionnel classique.	49
III.2	Différents régimes de fonctionnement d'un compteur à gaz	49
III.3	Schéma de principe du fonctionnement d'un compteur proportionnel	50
III.4	Vue en coupe d'un compteur à flux gazeux utilisé en CEMS.	52
III.5	Détail d'un module thermoélectrique ou module Peltier.	53
III.6	Schéma du détecteur CEMS à module thermoélectrique	54
III.7	Schéma fonctionnel de la carte de commande du module TEC.	56
III.8	Bruit électronique lié à l'alimentation du module TEC	57
III.9	Électronique faible bruit développée pour la commande du module TEC.	58
III.10	Boîtier de la carte électronique.	58
III.11	Logiciel de contrôle de la carte électronique	59
III.12	Application d'une température de consigne au détecteur CEMS à module TEC.	60
III.13	Premiers essais du compteur CEMS à effet Peltier.	62
III.14	Montage du détecteur CEMS à module TEC dans l'entrefer de l'électro-aimant.	64
III.15	Premiers essais sous champ magnétique du détecteur CEMS à module TEC	65
III.16	Fonctionnement et constitution d'un channeltron TM	66
III.17	Description du channeltron TM utilisé	67
III.18	Câblage du channeltron TM utilisé (mode pulse-counting).	68
III.19	Configuration du cryostat pour un fonctionnement à 4,2 K	69
III.20	Description du cryostat à circulation d'hélium	69
III.21	Description du boîtier de connexion adjoint à la partie supérieure du cryostat.	70
III.22	Montage du channeltron au niveau de la tête froide du cryostat.	71
III.23	Photographie de l'ensemble du montage en fonctionnement	72
III.24	Exemple de spectre Mössbauer à 10 K utilisant le détecteur à channeltron.	73
IV.1	Spectres CEMS sous incidence normale des couches de BFO de 144 nm.	84
IV.2	Schéma d'une cycloïde se propageant selon [11-2] et ajustement des spectres CEMS selon un tel arrangement de spins de fer	86

IV.3	Schéma du modèle de modulation cycloïdale des moments magnétiques combinée à une phase colinéaire dans le plan de l'échantillon et spectres CEMS. . .	87
IV.4	Schéma décrivant les analyses CEMS en incidence normale et en géométrie inclinée à 45°.	89
IV.5	Représentation schématique du modèle utilisé pour la détermination de l'orientation de la phase colinéaire.	89
IV.6	Spectres CEMS à température ambiante de couches minces de BFO sur LAO et STO épitaxiées selon (110).	90
IV.7	Représentation schématique des angles β_i caractérisant une phase colinéaire où les moments magnétiques AFM sont alignés suivant [001].	91
IV.8	Spectres CEMS des couches minces de BFO sur LAO pour différentes épaisseurs mesurés selon les trois configurations k_1 , k_2 et k_3	92
IV.9	Spectres CEMS des couches minces de BFO sur STO pour différentes épaisseurs mesurés selon les trois configurations k_1 , k_2 et k_3	93
IV.10	Valeurs des angles β_i entre la direction du faisceau γ incident et le champ hyperfin de la phase colinéaire en fonction de l'épaisseur des couches.	94
IV.11	Spectres Raman des couches de BFO sur LAO(110) d'épaisseur variable.	96
IV.12	Cartographies RSM des couches de BFO sur LAO et STO de 144 nm d'épaisseur.	98
IV.13	Contrainte moyenne dans le plan $a - b$ vs épaisseur des couches	100
IV.14	Diagramme de phase magnétique selon épaisseur et la contrainte.	101
IV.15	Vue schématique d'une cycloïde de période 70 nm se propageant selon $[1\ 1\ \bar{2}]$	102
V.1	Diffractogrammes de rayons X pour les échantillons de BFO sur LAO(001).	109
V.2	Cartographies de l'espace réciproque des échantillons de BFO déposés sur LAO(001).	110
V.3	Spectres CEMS à 290 K du BFO sur LAO en fonction de l'épaisseur	112
V.4	Spectres CEMS du BFO sur LAO pour 58 à 13 nm d'épaisseur <i>vs</i> température.	114
V.5	Spectre CEMS du BFO sur LAO de 9 nm d'épaisseur <i>vs</i> température.	115
V.6	Champ hyperfin moyen de la phase T-BFO <i>vs</i> température	117
V.7	Inclinaison de l'axe principal du gradient de champ électrique.	118
V.8	Champ hyperfin moyen et paramètre de maille de la phase T <i>vs</i> épaisseur des couches	119

Liste des tableaux

IV.1 Paramètres hyperfins de la phase colinéaire dans BFO(110).	88
IV.2 Valeurs théoriques et ajustées intervenant dans l'ajustement des spectres CEMS de BFO sur LAO(1 1 0) et STO(1 1 0).	91
IV.3 Proportion de phase cycloïdale en fonction de l'épaisseur pour BFO sur LAO(1 1 0) et STO(1 1 0).	94
V.1 Paramètres hyperfins et aires relatives de la phase T-BFO déduits des ajuste- ments des spectres CEMS à 290 K	113

Introduction générale

Il existe aujourd'hui un très grand intérêt pour les couches minces ou multicouches magnétiques car elles sont à la base de nombreuses applications technologiques actuelles ou en devenir. Cet engouement n'a cessé de croître depuis la découverte à la fin des années 1980 de la magnétorésistance géante, qui est à la base de l'électronique de spin (*spintronique*). Cette technologie, qui consiste à manipuler le spin de l'électron en plus de sa charge, a déjà révolutionné le stockage d'informations par la réalisation de capteurs de champ magnétique extrêmement sensibles pour les têtes de lecture des disques durs. On peut citer aussi la réalisation de mémoires vives magnétiques non volatiles appelées MRAM.

Dans le but d'augmenter les potentialités des composants électroniques et/ou spintroniques, voire même de réduire leur consommation énergétique, de nouvelles perspectives sont offertes par les matériaux multiferroïques, en particulier ceux combinant un ordre ferroélectrique et magnétique. Du fait du couplage magnéto-électrique, il est en effet possible de contrôler leurs propriétés magnétiques par un champ électrique et inversement. La simple application d'une tension *électrique*, peu gourmande en énergie, suffirait pour inscrire une information *magnétique* fiable et non volatile dans un élément mémoire basé sur cet effet.

Les matériaux présentant ces propriétés couplées entre-elles à température ambiante sont extrêmement rares car les mécanismes physiques à l'origine de la ferroélectricité et du magnétisme apparaissent antagonistes. Cependant, un matériau en particulier se distingue au sein des multiferroïques, de par ces propriétés exceptionnelles, il s'agit du ferrite de bismuth BiFeO_3 (BFO). Cet oxyde fonctionnel conserve en effet ses propriétés ferroélectrique et antiferromagnétique au-delà de la température ambiante. Ceci le rend par conséquent particulièrement intéressant pour les applications, notamment lorsqu'il se présente sous forme de couche mince, en général épitaxiée sur un substrat.

Les contraintes épitaxiales, liées à un désaccord paramétrique de maille avec le substrat, peuvent influencer les propriétés physiques des couches minces déposées. Cette méthode d'ingénierie des propriétés physiques par effet de contrainte imposée par un substrat, "*strain engineering*" en anglais, a été utilisée dès le début des années 2000 pour améliorer la mobilité des porteurs de charge dans les technologies CMOS. Elle s'est révélée depuis une méthode de choix pour modifier de manière contrôlée la structure magnétique, pouvant s'avérer complexe, de nanostructures d'oxydes fonctionnels tels que le [BFO](#).

Pour l'étude du magnétisme de ces nanostructures d'oxydes, la spectrométrie Mössbauer par électrons de conversion (CEMS) du ^{57}Fe , en tant que sonde locale des interactions hyperfines au noyau de ^{57}Fe , peut apporter des informations précieuses sur le magnétisme des sites de fer. La caractérisation d'une structure magnétique complexe, pour un matériau à l'échelle du nanomètre, peut cependant nécessiter un développement instrumental autour de la technique, pour mener à bien des expériences originales apportant des informations inédites.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités concernant les matériaux multiferroïques et leur applications. Le [BFO](#) et ses propriétés, objet d'étude de cette thèse, sera plus particulièrement décrit. Le second chapitre introduit la technique d'analyse qui est au cœur de ce travail, à savoir la spectrométrie Mössbauer, tant sur ses aspects théoriques que sur sa mise en œuvre expérimentale. Le troisième chapitre est consacré au développement instrumental de deux détecteurs pour spectrométrie Mössbauer adaptés à l'étude des propriétés magnétiques de couches minces à température variable. Le quatrième chapitre porte sur l'étude des propriétés magnétiques de couches minces de [BFO](#) épitaxiées suivant (110). Nous nous intéresserons en particulier à l'influence de l'épaisseur des couches sur la structure magnétique pour deux types de substrat différents. Dans le cinquième et dernier chapitre, nous étudierons des couches de [BFO](#) (001) soumises à de fortes contraintes de compression et présentant une phase tétragonale dont les propriétés magnétiques seront étudiées en fonction de l'épaisseur des couches.

Chapitre I

Généralités

Sommaire

I.1 Multiferroïques	4
I.1.1 Généralités	4
I.1.2 Couplage magnétoélectrique	6
I.1.3 Applications	8
I.2 Le ferrite de bismuth BiFeO_3	10
I.2.1 Structure cristallographique	10
I.2.2 Propriétés ferroélectriques	11
I.2.3 Propriétés magnétiques	11
I.2.4 Comportement sous contrainte épitaxiale	12
I.3 Références	16

I.1 Multiferroïques

I.1.1 Généralités

Le concept de multiferroïque a été introduit dans les années 90 par Schmid [1] pour définir des matériaux monophasés regroupant simultanément au moins deux des trois ordres ferroïques principaux, à savoir le ferromagnétisme, la ferroélectricité et/ou la ferroélasticité (Fig. I.1). Rappelons que la ferroélectricité correspond à l'apparition d'une polarisation électrique spontanée au dessus d'une certaine température. De même dans les matériaux ferromagnétiques, les spins portés par les charges peuvent s'aligner spontanément dans la même direction. Enfin, la ferroélectricité conduit à l'existence d'une déformation mécanique rémanente suite à une l'application d'une contrainte. Ces trois ordres ferroïques sont caractérisés par des cycles d'hystérésis.

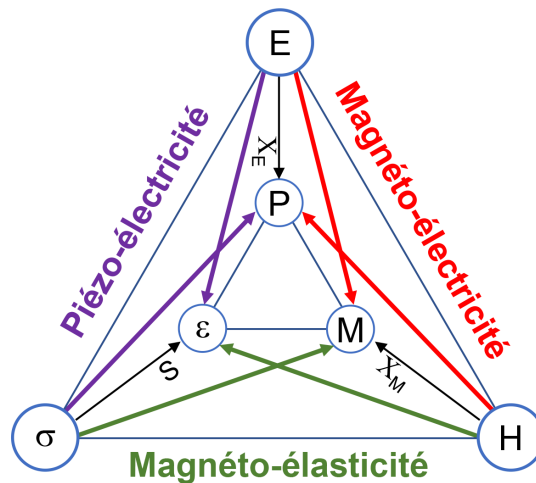


FIGURE I.1 – Schéma illustrant les différents types de couplages dans un matériau multiferroïque. E : Champ électrique ; H : Champ magnétique ; σ : Contrainte mécanique ; P : Polarisation électrique ; M : Aimantation ; ϵ : Déformation. Figure inspirée de [2].

Ces ordres peuvent être couplés entre eux et on distingue ainsi trois grandes familles de matériaux multiferroïques :

- Les piézo-électriques, couplant la ferroélectricité et la ferroélasticité, pour lesquels une contrainte mécanique contrôle la polarisation électrique du matériau et inversement, un champ électrique entraîne une déformation mécanique.
- Les matériaux magnétostrictifs pour lesquels un champ magnétique peut être utilisé pour déformer le matériau ou à l'inverse, on peut influencer sur l'ordre magnétique par application d'une contrainte mécanique.

- Enfin, les matériaux magnétoélectriques dans lesquels les propriétés magnétiques peuvent être contrôlées par un champ électrique et inversement.

Les multiferroïques combinant ferroélectricité et ferromagnétisme sont particulièrement intéressants pour de nombreuses applications technologiques comme par exemple dans le stockage d'information numérique. Dans les mémoires magnétiques de type MRAM, l'information est inscrite en orientant les domaines ferromagnétiques. Pour écrire cette information, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique induit par la circulation d'un courant électrique et donc des pertes par effet Joule. Une réduction drastique de la consommation électrique de ces mémoires pourrait être rendue possible par l'utilisation de structures basées sur un matériau multiferroïque magnétoélectrique dans lesquels seule l'application d'une tension est nécessaire pour le contrôle du champ magnétique.

On distingue deux catégories de matériaux multiferroïques magnétoélectriques. Les premiers, dits de type-I, présentent des ordres magnétiques et électriques relativement indépendants et qui apparaissent à des températures différentes. Le couplage magnétoélectrique y est généralement faible. Les multiferroïques de type-II présentent, à l'inverse, des températures critiques pour le magnétisme et la ferroélectricité assez proches. C'est généralement la mise en ordre magnétique qui conduit à l'ordre ferroélectrique. Dans ces matériaux, le couplage magnétoélectrique est assez élevé, mais les températures critiques sont malheureusement beaucoup trop basses pour envisager des applications.

Enfin, deux voies existent pour aboutir à l'obtention d'un multiferroïque magnétoélectrique. La première démarche consiste à trouver un matériau *intrinsèquement* multiferroïque, c'est-à-dire un composé dans lequel les propriétés ferroélectrique et ferromagnétique existent au sein même de celui-ci. L'autre voie vise à fabriquer artificiellement un multiferroïque en combinant les propriétés d'un matériau ferroélectrique d'une part, et d'un matériau magnétique d'autre part sous forme d'une hétérostructure. On parle alors de multiferroïques *extrinsèques*. L'obtention d'un couplage entre les deux propriétés nécessite que l'épaisseur des matériaux soit suffisamment faible. Les multiferroïques extrinsèques se présentent donc en général sous la forme des couches minces et multicouches d'épaisseur nanométrique.

I.1.2 Couplage magnétoélectrique

Les matériaux magnétoélectriques, pour lesquels il est possible de modifier l'aimantation par l'application d'un champ électrique et inversement de contrôler la polarisation électrique à l'aide d'un champ magnétique, présentent un engouement important du fait de leur grand nombre d'applications potentielles dans le domaine de l'électronique et notamment de la spintronique.

Malheureusement, dans la nature, très peu de matériaux sont magnétoélectriques car les mécanismes à l'origine du ferromagnétisme et de la ferroélectricité ne sont pas compatibles, les électrons d des métaux de transitions responsables des propriétés magnétiques étant très peu polarisables [3].

Un couplage entre ferroélectricité et ferromagnétisme a été supposé pour la première fois en 1894 par Curie [4] considérant des molécules pouvant produire une aimantation par l'application d'un champ électrique et, réciproquement, être polarisées par un champ magnétique. L'aspect théorique a été développé plus tard par Landau *et al.* [5]. L'effet magnétoélectrique linéaire, c'est à dire l'apparition d'une polarisation directement proportionnelle au champ magnétique appliqué (et inversement) est gouverné par les équations :

$$M_i = \alpha_{ij} E_j \quad (\text{I.1})$$

$$P_i = \alpha_{ij} H_j \quad (\text{I.2})$$

où M est l'aimantation, E le champ électrique, P la polarisation, H le champ magnétique et α_{ij} le tenseur correspondant à l'effet magnétoélectrique. Notons que ce tenseur est limité par le produit des valeurs des susceptibilités magnétique et électrique $\alpha_{ij} \leq \chi_{ij}^E \cdot \chi_{ij}^M$. Un fort couplage magnétoélectrique est donc attendu uniquement pour des composés à forte susceptibilité électrique et magnétique.

En 1959, Dzyaloshinskii [6] prédit l'existence d'un couplage magnétoélectrique dans le composé Cr_2O_3 . Cet effet est mesuré expérimentalement dès l'année suivante par Astrov [7] et Folen *et al.* [8]. Ils montrent l'existence d'un couplage maximal d'environ $10^{-2} \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ à une température de 260 K. Des valeurs de couplage plus élevées, de l'ordre de $10^{-1} \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ sont reportées pour des composés de TbPO_4 [9] et $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ [10], mais l'observation de l'effet magnétoélectrique se fait toujours à très basse température.

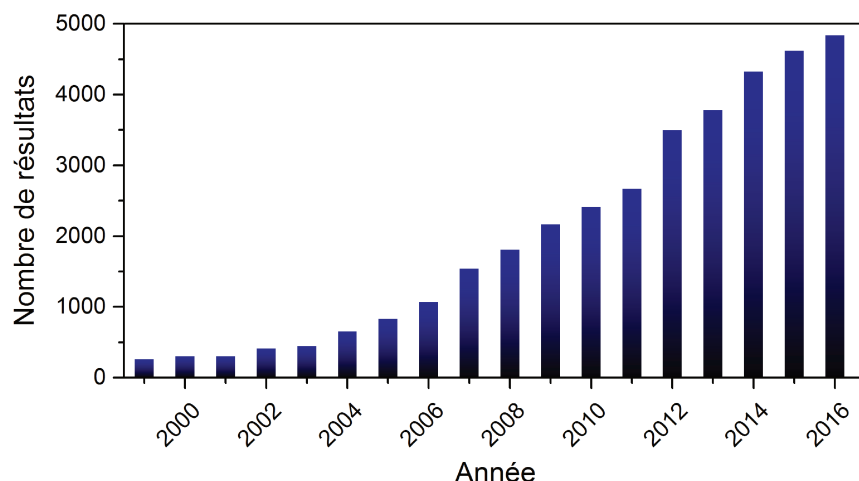


FIGURE I.2 – Nombre de publications par an concernant les matériaux magnétoélectriques depuis 1999. Résultats extraits de *GoogleScholar*.

Les recherches concernant ces matériaux se sont ensuite quelque peu essouffées devant la rareté des composés magnétoélectriques. Ce n'est qu'au milieu des années 2000 que Kimura *et al.* [11] découvrent des propriétés magnétoélectriques géantes dans le composé TbMnO_3 . Cette découverte a conduit à un véritable bond au niveau du nombre de publications concernant les matériaux magnétoélectriques, comme présenté sur la figure I.2. Cependant, le couplage magnétoélectrique mis en évidence dans TbMnO_3 reste trop faible et rend difficile toute application technologique.

Plus récemment, des effets de couplage magnétoélectrique beaucoup plus importants, allant jusqu'à $10^2 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ à température ambiante, ont été rapportés pour des matériaux composites (multiferroïques extrinsèques) formés de deux phases, l'une apportant le ferromagnétisme et l'autre la ferroélectricité. Des composites combinant notamment un matériau magnétostrictif à un piezoélectrique sous forme d'empilement de couches minces (Fig. I.3) sont largement étudiés depuis plusieurs années [12–14].

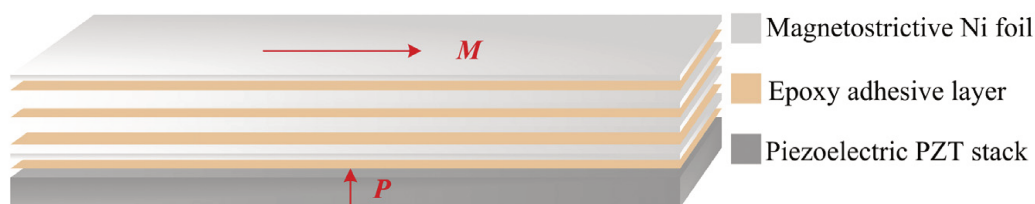


FIGURE I.3 – Vue schématique d'une hétérostructure résultante d'un empilement de couches magnétostrictives (Ni) et piezoélectriques (PZT) exacerbant l'effet magnétoélectrique. Figure issue de [14].

I.1.3 Applications

Ces matériaux à la frontière entre plusieurs propriétés physiques sont particulièrement intéressants d'un point de vue applicatif.

La ferroélectricité est ainsi à la base des mémoires [Ferroelectric Random Access Memory \(FeRAM\)](#), un type de mémoire non volatile qui repose sur le même principe qu'une mémoire vive à accès aléatoire, mais à laquelle est adjointe une couche ferroélectrique pour obtenir la non-volatilité. Le ferromagnétisme est quant à lui utilisé depuis longtemps pour le stockage d'information (bande magnétique, disque dur). La combinaison de ces deux propriétés dans un seul et même composé multiferroïque ouvre la voie à une toute nouvelle électronique, non plus basée sur des courants d'électrons mais sur leur spins, on parle de *spintronique*.

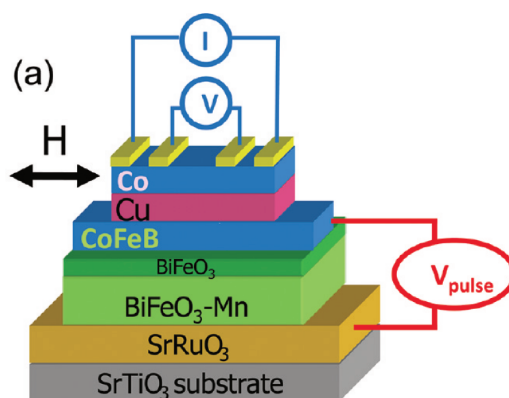
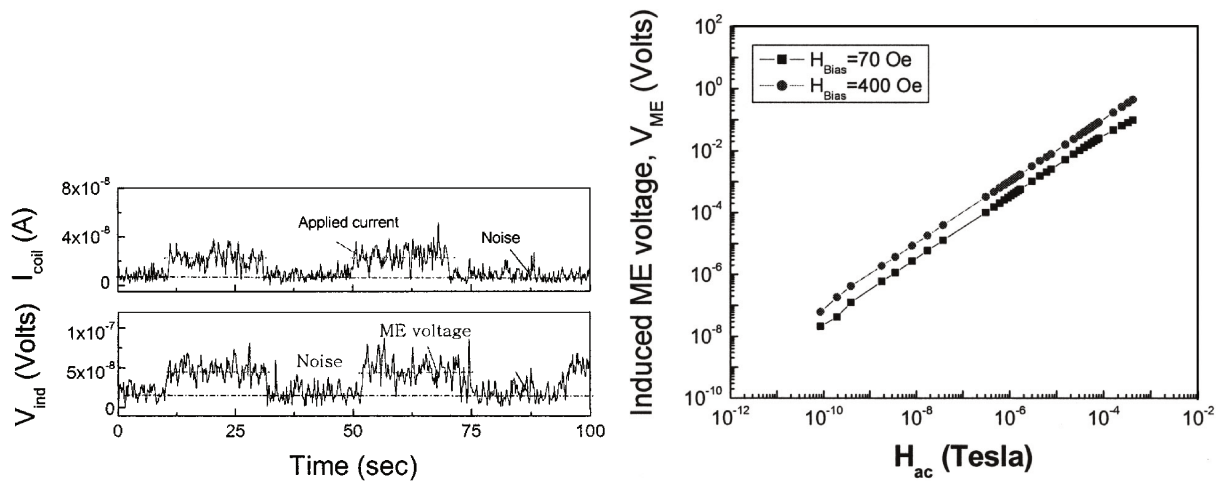


FIGURE I.4 – Vanne de spin basée sur le multiferroïque BiFeO_3 (BFO). Figure issue de [15].

Les multiferroïques sont aussi étudiés pour des applications de détection de champ magnétique, comme démontré par Dong *et al.* [16], où un empilement de couches piézoélectrique et magnétoélectrique de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ montre une extrême sensibilité au champ magnétique du fait du couplage magnétoélectrique. Le champ magnétique minimal ainsi détecté, à température ambiante, est de l'ordre de 6×10^{-11} T (Fig. I.5). Ce niveau de sensibilité est comparable à ceux d'un [Superconducting QUantum Interference Device \(SQUID\)](#) ou d'un [Magnetic Force Microscopy \(MFM\)](#) mais pour un coût infiniment moindre.

Ce type de système est aussi un excellent candidat pour remplacer les têtes de lecture/écriture magnétorésistives des disques durs, qui sont actuellement composées d'un empilement complexe d'une dizaine de couches de quelques nanomètres d'épaisseurs. Le système proposé par Vopsaroiu *et al.* [17] permettrait d'en réduire la taille et la complexité tout en augmentant considérablement les capacités de détection du champ magnétique et donc la densité d'information stockable, atteignant ainsi $1 \text{ TB}\cdot\text{in}^{-2}$.



(a) Correspondance entre le courant injecté dans les bobines de Helmholtz I_{coil} pour générer un champ de 6×10^{-11} T et la réponse en tension V_{ind} du composite. (b) Tension induite par le couplage magnétoélectrique en fonction du champ magnétique appliquée. La réponse linéaire est parfaite pour une utilisation comme capteur.

FIGURE I.5 – Capteur de champ magnétique basé sur un matériau multiferroïque composite. Figures issues de [16].

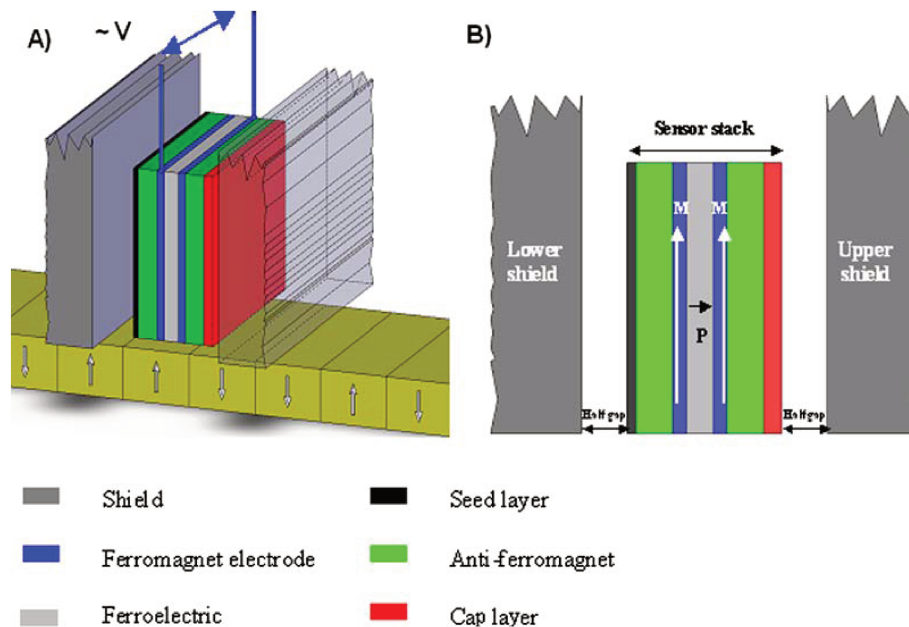


FIGURE I.6 – Tête de lecture/écriture pour disque dur basée sur un composite multiferroïque (en vert/gris). Figure issue de [17].

I.2 Le ferrite de bismuth BiFeO_3

Le ferrite de bismuth BiFeO_3 est un des rares composés à présenter un comportement multiferroïque à température ambiante, ce qui en fait le matériau multiferroïque le plus étudié actuellement, représentant à lui seul plus d'un tiers des publications se rapportant aux multiferroïques [18]. Synthétisé pour la première fois en 1957 par Royen et Swars [19], c'est sous forme de couche mince qu'il est le plus étudié aujourd'hui du fait des nombreuses applications potentielles.

I.2.1 Structure cristallographique

La plupart des matériaux à la fois isolants et magnétiques cristallisent dans une structure de type perovskite ABO_3 . Dans cette structure, l'ion A est localisé sur un des coins du cube et l'ion magnétique est situé au centre du cube, entouré par un octaèdre d'ions oxygène.

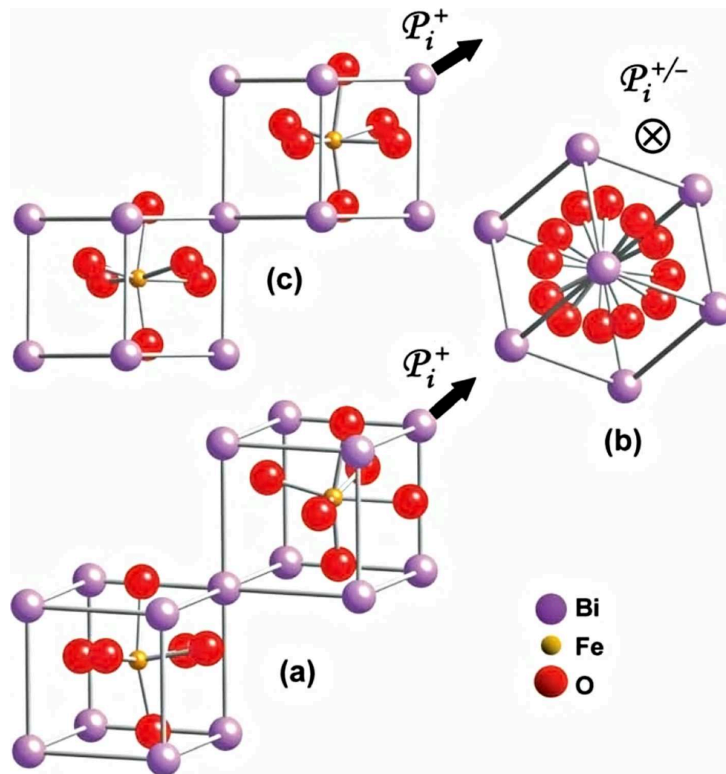


FIGURE I.7 – Structure cristallographique du BiFeO_3 rhomboédrique vue selon différentes directions. (a) Vue en perspective de la maille cristalline. (b) Maille vue selon la direction pseudo-cubique $\langle 111 \rangle$ (axe de polarisation) (c) Vue selon la direction pseudo-cubique $\langle 110 \rangle$ (perpendiculaire à la direction de polarisation). Figure issue de [20].

Le BFO sous forme massive cristallise dans une structure pérovskite, de groupe d'espace $R3c$ [21], mais dont la maille cristalline est légèrement distordue pour tendre vers une structure rhomboédrique. De fait, sa structure se retrouve constituée de deux blocs de type pérovskite connectés le long de la diagonale du cube ($\langle 111 \rangle$ en notation pseudo-cubique), comme représenté sur la figure I.7a.

Les caractéristiques de la maille rhomboédrique sont $a_{rh} = 3,96 \text{ \AA}$ et $\alpha_{rh} = 0,6^\circ$ [20]. L'ion Fe^{3+} se trouve au centre de chaque cube dans un environnement octaédrique d'oxygène. Les ions Bi^{3+} occupent quant à eux les sommets des cubes. Les deux octaèdres d'oxygène sont tournés différemment selon l'axe $\langle 111 \rangle$ d'un angle de $13,8^\circ$ dans le sens horaire et anti-horaire qui, combiné aux différents variants cristallographique, conduisent à la formation de huit directions de polarisation possibles selon $\langle 111 \rangle$. Enfin, notons que la maille du BFO est parfois décrite comme une maille hexagonale déformée de paramètres $a_{\text{hex}} = 5,58 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex}} = 13,87 \text{ \AA}$ [21].

I.2.2 Propriétés ferroélectriques

Le BFO présente un ordre ferroélectrique en dessous de la température de Curie égale à 1103 K [22]. L'apparition de cet ordre est lié à une transition structurale qui déplace les ions Bi^{3+} le long de l'axe pseudo-cubique $[111]$, modifiant le barycentre des charges positives et négatives. Ces charges ne sont alors plus compensées et une polarisation spontanée apparaît suivant la direction $[111]$. L'ordre ferroélectrique est caractérisé par une polarisation rémanente de l'ordre de $60 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, et par un champ électrique coercitif de $12 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ [23].

I.2.3 Propriétés magnétiques

La structure antiferromagnétique de type G du BFO massif a été mise en évidence dès les années soixantes par Kiselev *et al.* [24] [21, 25], avec une température de Néel mesurée de 643 K . Par la suite, des études par diffraction de neutrons en haute résolution par Sosnowska *et al.* [26] ont montré l'existence d'une structure magnétique plus complexe où les moments magnétiques du Fe^{3+} sont soumis à une modulation spatiale sur une longue distance conduisant à une spirale cycloïdale sur une période de 62 à 64 nm [26, 27]. Il s'agit ici d'une structure magnétique incommensurable, dans le sens où sa période est bien plus grande que la maille cristalline [26]. Dans cette structure, représentée sur la figure I.8, les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont légèrement inclinés l'un par rapport à l'autre, conduisant à l'apparition d'une faible aimantation locale, qui est cependant nulle à

l'échelle de la cycloïde [27]. Les spins tournent dans le plan $(\bar{1}2\bar{1})$ contenant la direction de polarisation électrique $[111]$ et sa direction de propagation.

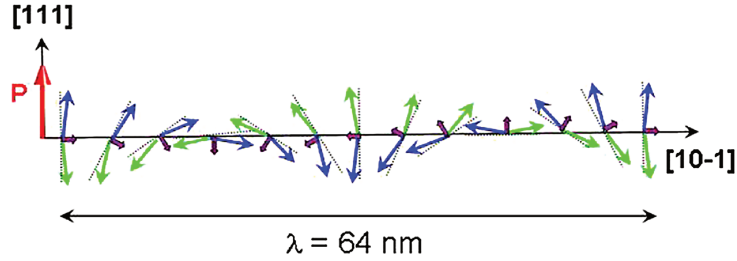


FIGURE I.8 – Vue schématique d'une cycloïde se propageant selon la direction $[10\bar{1}]$. Les moments magnétiques des deux sous-réseaux magnétiques sont légèrement inclinés, conduisant à l'apparition d'une aimantation locale. Figure issue de [27].

De nombreuses études se sont intéressées à la stabilité de la cycloïde dans le BFO massif sous l'influence de divers paramètres. L'ordre cycloïdal est, par exemple, détruit pour laisser place à un ordre antiferromagnétique de type G sous l'effet d'un très fort champ magnétique, de l'ordre de 18 T [28, 29]. La substitution du bismuth par d'autres éléments comme le lanthane ou le dysprosium permettent de réduire ce champ critique, jusqu'à faire disparaître la cycloïde magnétique en champ nul [30, 31]. On peut aussi citer les travaux de Park *et al.* [32] qui montrent l'influence de la taille de nanoparticules de BFO sur la cycloïde, avec une suppression de celle-ci en-dessous d'une taille critique. Notons enfin l'effet d'une forte pression uniaxiale ($\sim 7 \text{ MPa}$) induisant une rotation du plan de la cycloïde d'une soixantaine de degrés [33].

I.2.4 Comportement sous contrainte épitaxiale

Les films minces étudiés dans la suite de ce manuscrit sont déposés sur des substrats d'oxydes dont le paramètre de maille est légèrement différent du BFO massif. Ce désaccord paramétrique est à l'origine d'une contrainte élastique dans le film, dite contrainte d'épitaxie. Elle est exprimée comme un pourcentage du désaccord paramétrique de maille entre le film et le substrat $\epsilon(\%)$. Lorsque le paramètre de maille du substrat est plus grand que celui du film à l'état massif ($\epsilon > 0$), la couche mince est soumise à une contrainte de tension. À l'inverse, lorsque le paramètre de maille du substrat est plus petit que celui du film ($\epsilon < 0$), ce dernier se retrouve sous une contrainte de compression. Cet effet est représenté schématiquement sur la figure I.9.

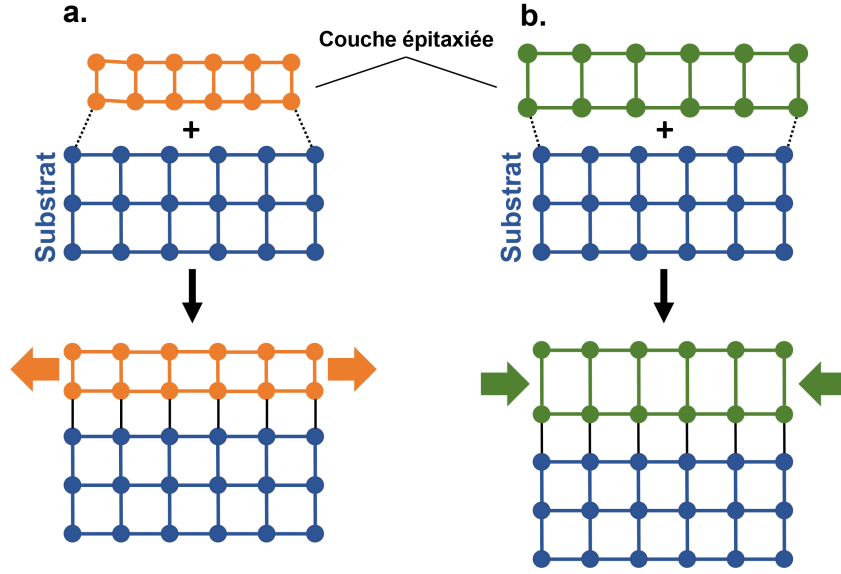


FIGURE I.9 – Schéma d’une contrainte induite par un désaccord de paramètre de maille entre le substrat et la couche épitaxiée conduisant à une contrainte de tension (a) ou de compression (b).

Les premières études du **BFO** sous forme de couche mince par [34] ont permis de mettre en évidence une structure cristalline différente du massif. En dessous d’une certaine épaisseur de couche, la structure du **BFO** peut en effet être stabilisée par épitaxie sous une forme monoclinique. Cette nouvelle structure conduit à une augmentation importante de la polarisation, passant de $6,1 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans le massif à environ $60 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

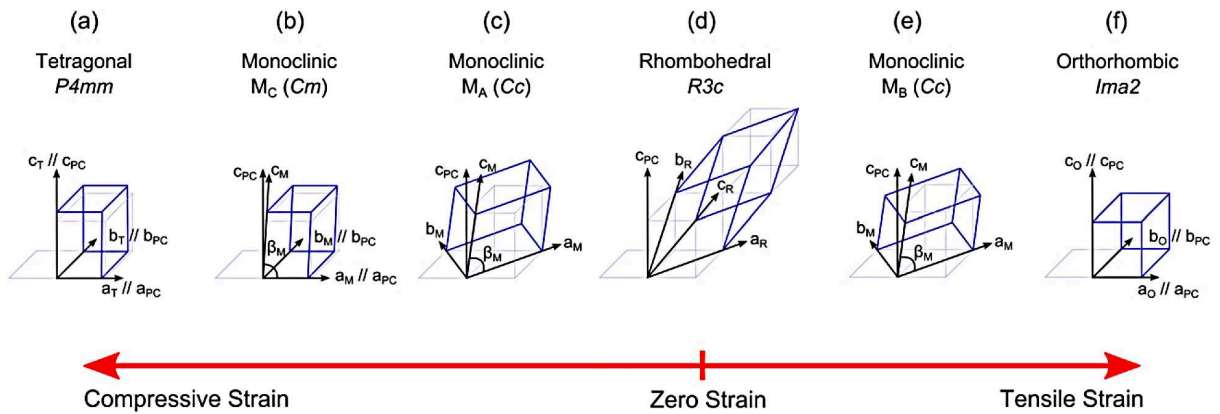


FIGURE I.10 – Résumé des différentes structures cristallographiques que le **BFO** peut adopter sous forme de couche mince. (a) La phase rhomboédrique du **BFO** typique du massif existe pour une contrainte quasi-nulle, obtenue dans le cas d’épitaxie selon (1 1 1). (d) Pour des contraintes compressives, la structure tend vers une structure tétragonale $P4mm$. (f) Une phase orthorhombique est stabilisée pour des contraintes de tensions modérées. La maille primitive pseudo-cubique d’une structure perovskite est représentée en gris clair. Figure issue de [35].

Un résumé des différentes structures mises en évidence dans **BFO** selon le niveau de contrainte épitaxiale est présenté sur la figure I.10. Pour des contraintes épitaxiales relativement faibles (*i.e.* des paramètres de mailles du substrat proches du **BFO** massif), le **BFO** se stabilise sous une forme semblable à la phase rhomboédrique observée dans le massif, cette phase est couramment appelée *phase R* dans la littérature. Pour de fortes contraintes de tension, le **BFO** se rapproche d'une structure orthorhombique de groupe d'espace $Ima2$. A l'opposé, pour des contraintes de compression élevées, typiquement inférieurs à $-4,5\%$, le **BFO** se présente sous une forme tétragonale. Cette configuration est particulière car elle conduit à une augmentation du paramètre de maille hors du plan d'épitaxie, provoquant un changement dans la configuration de la maille. De ce fait, les octaèdres d'oxygène ne sont plus translatés selon la diagonale du cube (1 1 1), mais sont contraints à se déplacer suivant l'axe c de la maille pseudo-cubique [36]. Cette nouvelle phase, monoclinique, est en faite très proche d'une structure tétragonale de groupe d'espace $P4mm$. Elle est dénommée *phase T* dans la littérature.

Ces différentes structures vont induire des changements dans les propriétés ferroélectrique et magnétiques; ils sont résumés sur la figure I.11. Une étude systématique de l'influence de la contrainte sur l'ordre cycloïdal, de par la croissance de couches minces de **BFO** sur différents substrats [35, 37] a été réalisée. Ces résultats montrent que pour des

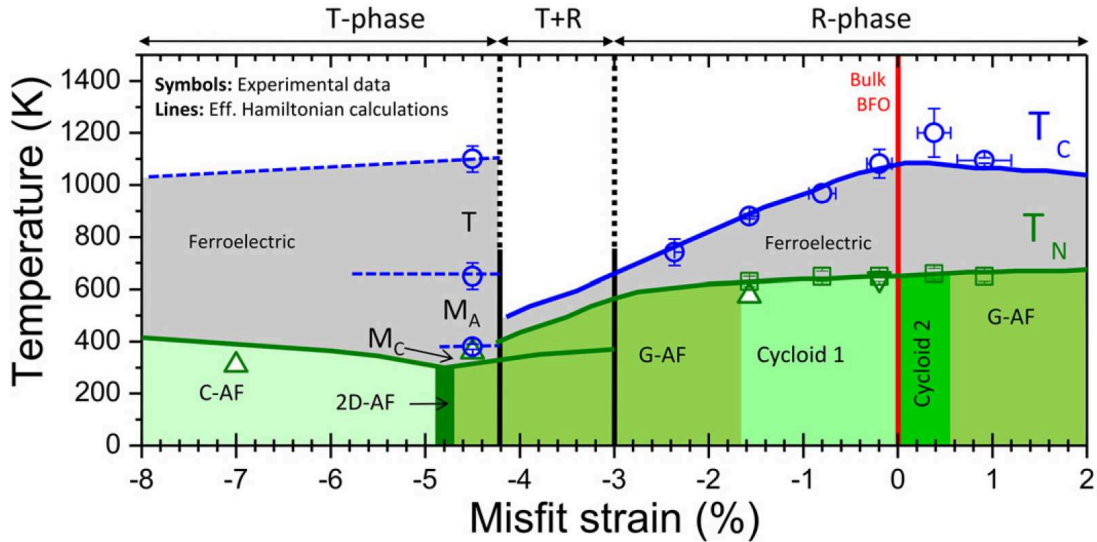


FIGURE I.11 – Diagramme de phase en fonction de la température et la contrainte appliquée pour des films minces de **BFO** regroupant les résultats de diverses études théoriques et expérimentales. Les lignes en pointillées reste hypothétiques. Les frontières des différents domaines magnétiques sont représentées verticalement par simplicité mais elles restent mal définies. Figure issue de [35].

contraintes de tensions inférieures à 0,5 %, la cycloïde se propage selon une direction $[110]$ (cycloid 2 sur la figure I.11). Dans le cas de contraintes de compression allant jusqu'à $-1,6\%$, la cycloïde se propage selon $[1\bar{1}0]$ (cycloid 1 sur la figure I.11). Pour les contraintes supérieures de compression et de tension, il apparaît une phase présentant un ordre pseudo-colinéaire G-AF. Enfin, pour les contraintes de compression extrêmes, supérieures à 5 %, la structure magnétique tend vers un antiferromagnétique de type C. Notons que les transitions entre ces différents états sont du premier ordre, ce qui autorise la coexistence de plusieurs phases magnétiques au voisinage des transitions, comme observé précédemment par spectrométrie Mössbauer [38].

La température de Néel (T_N) n'évolue que très peu sur un domaine de contrainte allant de -3 à 2% restant au alentour de 640 K [39], au contraire de la température de Curie (T_C) qui décroît rapidement lorsque la contrainte de compression augmente, passant de 1100 K à pour le massif à environ 500 K pour la phase tétragonale [40]. La température de Néel commence à se rapprocher de la température ambiante pour des contraintes inférieures à -3% . Elle est évaluée à environ 330 K pour une contrainte de $-4,5\%$ [40, 41]. On note que pour les fortes contraintes de compression ($< -3\%$), les températures critiques pour la ferroélectricité et le magnétisme tendent à se rejoindre, cette région demeure cependant assez mal connue.

Précisons que la structure tétragonale du BFO n'a été observée expérimentalement qu'à partir de 2009 par Béra *et al.* [42] dans des couches minces déposées sur $\text{LaAlO}_3(001)$, avec une polarisation qui tend à s'orienter dans la direction $[001]$, du fait de la déformation de la maille hors-du-plan de la couche. Cette réorientation s'accompagne d'une augmentation de la valeur de la polarisation pouvant atteindre jusqu'à $150\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [42–46], soit plus du double de celle mesurée pour une couche mince de structure rhomboédrique [34].

L'obtention de la phase tétragonale du BFO dépend fortement des conditions de dépôts [47], et les échantillons élaborés montrent généralement la co-existence de phases rhomboédrique et tétragonale, en plus de phases parasites comme $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [45, 48, 49]. Cette phase est métastable et n'a jamais *a priori* été observée dans le massif. C'est grâce aux contraintes d'épitaxie qu'elle peut être stabilisée dans les films minces. Une étude de Mazumdar *et al.* [49] montre que la transition phase R vers phase T est réversible et qu'il est possible de passer l'une à l'autre par application d'un champ électrique.

I.3 Références

- [1] H. SCHMID : Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162(1):317–338, jan 1994. [4](#)
- [2] L. W. MARTIN, S. P. CRANE, Y.-H. CHU, M. B. HOLCOMB, M. GAJEK, M. HUIJBEN, C.-H. YANG, N. BALKE et R. RAMESH : Multiferroics and magnetoelectrics : thin films and nanostructures. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(43):434220, oct 2008. [4](#)
- [3] N. A. HILL : Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29):6694–6709, jul 2000. [6](#)
- [4] P. CURIE : Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 3(1):393–415, 1894. [6](#)
- [5] L. D. LANDAU, L. P. PITAEVSKII et E. M. LIFSHITZ : *Electrodynamics of Continuous Media*. Elsevier Science & Technology, 1984. ISBN 0750626348. [6](#)
- [6] I. DZYALOSHINSKII : On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *Soviet Physics JETP-Ussr*, 10(3):628–629, 1960. [6](#)
- [7] D. ASTROV : Magnetoelectric effect in chromium oxide. *Sov. Phys. JETP*, 13(4):729–733, 1961. [6](#)
- [8] V. J. FOLEN, G. T. RADO et E. W. STALDER : Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 . *Physical Review Letters*, 6(11):607–608, jun 1961. [6](#)
- [9] G. T. RADO, J. M. FERRARI et W. G. MAISCH : Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO_4 . *Physical Review B*, 29(7):4041–4048, apr 1984. [6](#)
- [10] G. NÉNERT et T. T. M. PALSTRA : Magnetic and magnetoelectric properties of $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$. *Physical Review B*, 76(2), jul 2007. [6](#)
- [11] T. KIMURA, T. GOTO, H. SHINTANI, K. ISHIZAKA, T. ARIMA et Y. TOKURA : Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426(6962):55–58, nov 2003. [7](#)
- [12] Y. JIA, H. LUO, X. ZHAO et F. WANG : Giant magnetoelectric response from a piezoelectric/magnetostrictive laminated composite combined with a piezoelectric transformer. *Advanced Materials*, 20(24):4776–4779, dec 2008. [7](#)

- [13] J. M., J. HU, Z. LI et C.-W. NAN : Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites : from bulk to thin films. *Advanced Materials*, 23(9):1062–1087, feb 2011.
- [14] C. TANG et C. LU : Strong self-biased magnetoelectric charge coupling in a homogenous laminate stack for magnetic sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 686:723–726, nov 2016. [7](#)
- [15] J. ALLIBE, S. FUSIL, K. BOUZEHOUE, C. DAUMONT, D. SANDO, E. JACQUET, C. DERANLOT, M. BIBES et A. BARTHÉLÉMY : Room temperature electrical manipulation of giant magnetoresistance in spin valves exchange-biased with BiFeO₃. *Nano Letters*, 12(3):1141–1145, mar 2012. [8](#)
- [16] S. DONG, J.-F. LI et D. VIEHLAND : Ultrahigh magnetic field sensitivity in laminates of TERFENOL-D and Pb(mg_{1/3}nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ crystals. *Applied Physics Letters*, 83(11):2265–2267, sep 2003. [8](#), [9](#)
- [17] M. VOPSAROIU, J. BLACKBURN, A. M.-P. et M. G. CAIN : Multiferroic magnetic recording read head technology for 1Tbit/in² and beyond. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07F506, apr 2008. [8](#), [9](#)
- [18] G. CATALAN et J. E. SCOTT : Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 21(24):2463–2485, jun 2009. [10](#)
- [19] P. ROYEN et K. SWARS : Das system wismutoxyd-eisenoxyd im bereich von 0 bis 55 mol% eisenoxyd. *Angewandte Chemie*, 69(24):779–779, dec 1957. [10](#)
- [20] F. ZAVALICHE, S. Y. YANG, T. ZHAO, Y. H. CHU, M. P. CRUZ, C. B. EOM et R. RAMESH : Multiferroic BiFeO₃ films : domain structure and polarization dynamics. *Phase Transitions*, 79(12):991–1017, dec 2006. [10](#), [11](#)
- [21] J.M. MOREAU, C. MICHEL, R. GERSON et W.J. JAMES : Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6):1315–1320, jan 1971. [11](#)
- [22] Robert T. SMITH, Gary D. ACHENBACH, Robert GERSON et W. J. JAMES : Dielectric properties of solid solutions of BiFeO₃ with Pb(Ti, Zr)O₃ at high temperature and high frequency. *Journal of Applied Physics*, 39(1):70–74, jan 1968. [11](#)

- [23] D. LEBEUGLE, D. COLSON, A. FORGET et M. VIRET : Very large spontaneous electric polarization in BiFeO_3 single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields. *Applied Physics Letters*, 91(2):022907, jul 2007. [11](#)
- [24] S. KISELEV, R. OZEROV et G. ZHDANOV : Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO_3 by neutron diffraction. 7:742, 1963. [11](#)
- [25] V.G. BHADE et M.S. MULTANI : Mössbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic BiFeO_3 . *Solid State Communications*, 3(9):271–274, sep 1965. [11](#)
- [26] I. SOSNOWSKA, T. P. NEUMAIER et E. STEICHELE : Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15(23):4835–4846, aug 1982. [11](#)
- [27] D. LEBEUGLE, D. COLSON, A. FORGET, M. VIRET, A. M. BATAILLE et A. GUKASOV : Electric-field-induced spin flop in BiFeO_3 single crystals at room temperature. *Physical Review Letters*, 100(22), jun 2008. [11](#), [12](#)
- [28] B. RUETTE, S. ZVYAGIN, A. P. PYATAKOV, A. BUSH, J. F. LI, V. I. BELOTELOV, A. K. ZVEZDIN et D. VIEHLAND : Magnetic-field-induced phase transition in BiFeO_3 observed by high-field electron spin resonance : cycloidal to homogeneous spin order. *Physical Review B*, 69(6), feb 2004. [12](#)
- [29] M. TOKUNAGA, M. AZUMA et Y. SHIMAKAWA : High-field study of strong magnetoelectric coupling in single-domain crystals of BiFeO_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(6):064713, jun 2010. [12](#)
- [30] G. Le BRAS, D. COLSON, A. FORGET, N. GENAND-RIONDET, R. TOURBOT et P. BONVILLE : Magnetization and magnetoelectric effect in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x \leq 0.15$). *Physical Review B*, 80(13), oct 2009. [12](#)
- [31] D. LEBEUGLE : *Coexistence of ferroelectricity and magnetism in the multiferroic compounds BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$* . Thèse, Université Paris Sud - Paris XI, novembre 2007. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00239463>. [12](#)
- [32] T.-J. PARK, G. C. PAPAETHYMIU, A. J. VIESCAS, A. R. MOODENBAUGH et S. S. WONG : Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles. *Nano Letters*, 7(3):766–772, mar 2007. [12](#)

- [33] M. RAMAZANOGLU, W. RATCLIFF, H. T. YI, A. A. SIRENKO, S.-W. CHEONG et V. KIRYUKHIN : Giant effect of uniaxial pressure on magnetic domain populations in multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review Letters*, 107(6), aug 2011. [12](#)
- [34] J. WANG : Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613): 1719–1722, mar 2003. [13](#), [15](#)
- [35] D. SANDO, A. BARTHÉLÉMY et M. BIBES : BiFeO₃ epitaxial thin films and devices : past, present and future. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(47):473201, oct 2014. [13](#), [14](#)
- [36] H. M. CHRISTEN, J. H. NAM, H. S. KIM, A. J. HATT et N. A. SPALDIN : Stress-induced RMA-MC-symmetry changes in BiFeO₃ films. *Physical Review B*, 83(14), apr 2011. [14](#)
- [37] D. SANDO, A. AGBELELE, D. RAHMEDOV, J. LIU, P. ROVILLAIN, C. TOULOUSE, I. C. INFANTE, A. P. PYATAKOV, S. FUSIL, E. JACQUET, C. CARRÉTERO, C. DERANLOT, S. LISENKOV, D. WANG, J.-M. Le BRETON, M. CAZAYOUS, A. SACUTO, J. JURASZEK, A. K. ZVEZDIN, L. BELLAICHE, B. DKHIL, A. BARTHÉLÉMY et M. BIBES : Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain. *Nature Materials*, 12(7):641–646, apr 2013. [14](#)
- [38] A. AGBELELE : *Structure magnétique de couches minces épitaxiées du multiferroïque BiFeO₃*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2015. [15](#)
- [39] W. RATCLIFF, D. KAN, W. CHEN, S. WATSON, S. CHI, R. ERWIN, G. J. MCINTYRE, S. C. CAPPELLI et I. TAKEUCHI : Neutron diffraction investigations of magnetism in BiFeO₃ epitaxial films. *Advanced Functional Materials*, 21(9):1567–1574, mar 2011. [15](#)
- [40] I. C. INFANTE, S. LISENKOV, B. DUPÉ, M. BIBES, S. FUSIL, E. JACQUET, G. GENESTE, S. PETIT, A. COURTIAL, J. JURASZEK, L. BELLAICHE, A. BARTHÉLÉMY et B. DKHIL : Bridging multiferroic phase transitions by epitaxial strain in BiFeO₃. *Physical Review Letters*, 105(5), jul 2010. [15](#)
- [41] G. J. MACDOUGALL, H. M. CHRISTEN, W. SIEMONS, M. D. BIEGALSKI, J. L. ZARESTKY, S. LIANG, E. DAGOTTO et S. E. NAGLER : Antiferromagnetic transitions in tetragonal-like BiFeO₃. *Physical Review B*, 85(10), mar 2012. [15](#)
- [42] H. BÉA, B. DUPÉ, S. FUSIL, R. MATTANA, E. JACQUET, B. WAROT-FONROSE, F. WILHELM, A. ROGALEV, S. PETIT, V. CROS, A. ANANE, F. PETROFF, K. BOUZEHOUE, G. GENESTE,

- B. DKHIL, S. LISEKOV, I. PONOMAREVA, L. BELLAICHE, M. BIBES et A. BARTHÉLÉMY : Evidence for room-temperature multiferroicity in a compound with a giant axial ratio. *Physical Review Letters*, 102(21), may 2009. [15](#)
- [43] C. EDERER et N. A. SPALDIN : Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Physical Review B*, 71(6), feb 2005.
- [44] D. RICINSCHI, K.-Y. YUN et M. OKUYAMA : A mechanism for the $150 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ polarization of BiFeO_3 films based on first-principles calculations and new structural data. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(6):L97–L105, jan 2006.
- [45] A. J. HATT, N. A. SPALDIN et C. EDERER : Strain-induced isosymmetric phase transition in BiFeO_3 . *Physical Review B*, 81(5), feb 2010. [15](#)
- [46] L. YOU, Z. CHEN, X. ZOU, H. DING, W. CHEN, L. CHEN, G. YUAN et J. WANG : Characterization and manipulation of mixed phase nanodomains in highly strained BiFeO_3 thin films. *ACS Nano*, 6(6):5388–5394, jun 2012. [15](#)
- [47] N. DIX, R. MURALIDHARAN, M. VARELA, J. FONTCUBERTA et F. SÁNCHEZ : Mapping of the epitaxial stabilization of quasi-tetragonal BiFeO_3 with deposition temperature. *Applied Physics Letters*, 100(12):122905, mar 2012. [15](#)
- [48] R. J. ZECHES, M. D. ROSSELL, J. X. ZHANG, A. J. HATT, Q. HE, C.-H. YANG, A. KUMAR, C. H. WANG, A. MELVILLE, C. ADAMO, G. SHENG, Y.-H. CHU, J. F. IHLEFELD, R. ERNI, C. EDERER, V. GOPALAN, L. Q. CHEN, D. G. SCHLOM, N. A. SPALDIN, L. W. MARTIN et R. RAMESH : A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO_3 . *Science*, 326(5955):977–980, nov 2009. [15](#)
- [49] D. MAZUMDAR, V. SHELKE, M. ILIEV, S. JESSE, A. KUMAR, S. V. KALININ, A. P. BADDORF et A. GUPTA : Nanoscale switching characteristics of nearly tetragonal BiFeO_3 thin films. *Nano Letters*, 10(7):2555–2561, jul 2010. [15](#)

Chapitre II

La spectrométrie Mössbauer

Sommaire

II.1 Principe de la résonance γ nucléaire	22
II.2 Interactions hyperfines	25
II.2.1 Interaction monopolaire électrique	26
II.2.2 Interaction quadripolaire électrique	27
II.2.3 Interaction dipolaire magnétique	28
II.2.4 Interactions hyperfines combinées	28
II.3 Texture magnétique	29
II.3.1 Cas général	30
II.3.2 Cas d'une distribution planaire des spins	31
II.3.3 Cas d'une modulation cycloïdale	32
II.4 Mise en œuvre expérimentale	34
II.4.1 Source radioactive et rayonnements impliqués	34
II.4.2 Modulation de l'énergie des photons γ incidents par effet Doppler	35
II.4.3 Montage	37
a) Géométrie de transmission	37
b) Géométrie de rétrodiffusion	38
II.4.4 Chaîne d'acquisition	39
II.4.5 Traitement des données	40
II.5 Conclusion	41
II.6 Références	42

La spectrométrie Mössbauer est une technique nucléaire de caractérisation des matériaux. Elle s'appuie sur l'effet éponyme découvert par Rudolf Ludwig Mössbauer lors de sa thèse en 1958 [1] et qui lui valu le prix Nobel en 1961. Cette technique est fondée sur l'absorption et l'émission sans recul de photons γ dans les solides. Elle permet d'obtenir des renseignements uniques sur les propriétés magnétiques, électriques et structurales d'un matériau.

II.1 Principe de la résonance γ nucléaire

A l'image d'une résonance acoustique (Fig. II.1a), le phénomène de résonance γ nucléaire se produit lorsqu'un photon γ émis par un noyau émetteur lors de sa désexcitation est absorbé par un noyau absorbeur de même nature, qui passe alors dans un état excité (Fig. II.1b). Pour que cette résonance ait lieu, il est nécessaire que l'énergie du photon incident soit exactement celle correspondant à la transition entre les niveaux fondamental et excité, notée $\Delta E = E_f - E_i$.

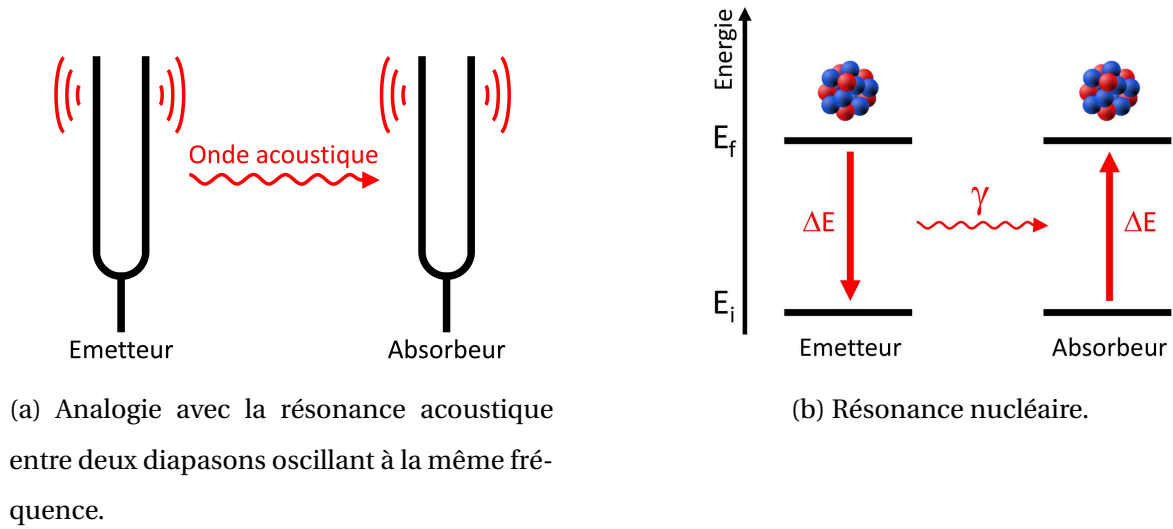


FIGURE II.1 – Principe de la résonance entre un émetteur et un absorbeur.

Cependant, plusieurs phénomènes s'opposent à l'apparition de cette résonance. Tout d'abord, le niveau d'énergie excité possède une durée de vie finie τ qui, du fait du principe d'incertitude d'Heisenberg, conduit à une incertitude sur l'énergie du photon émis. On parle de distribution spectrale. Elle se présente sous la forme d'une lorentzienne de largeur à mi-hauteur :

$$\Gamma = \hbar/\tau \quad (\text{II.1})$$

avec $\hbar$ la constante de Planck réduite.

D'autre part, l'agitation thermique va contribuer à élargir cette distribution spectrale. En effet, si le noyau émetteur se déplace dans la direction du noyau absorbeur avec une vitesse relative v , alors l'énergie du photon émis sera affectée, par effet Doppler, d'une quantité

$$\Delta E_{thermique} = E_{\gamma} \frac{v}{c} \quad (\text{II.2})$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide et $E_{\gamma} = h\nu_0$ l'énergie du photon (h la constante de Planck et ν_0 la fréquence du photon).

De plus, un photon possède une impulsion

$$p_{\gamma} = E_{\gamma}/c \quad (\text{II.3})$$

Dans le cas d'un atome isolé, la conservation de l'impulsion implique nécessairement un recul du noyau émetteur. Ce recul est quantifié par une impulsion $p_{recul} = -p_{\gamma}$, ce qui traduit en énergie vaut

$$E_R = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mc^2} \quad (\text{II.4})$$

avec M la masse du noyau émetteur. Du fait de la conservation de l'énergie, l'énergie du photon émis sera donc diminuée de cette quantité E_R . De manière symétrique, elle sera augmentée de la même quantité lors de l'absorption (Fig. II.2).

$$E_{\gamma_{Emission}} = \Delta E - E_R \quad \text{et} \quad E_{\gamma_{Absorption}} = \Delta E + E_R \quad (\text{II.5})$$

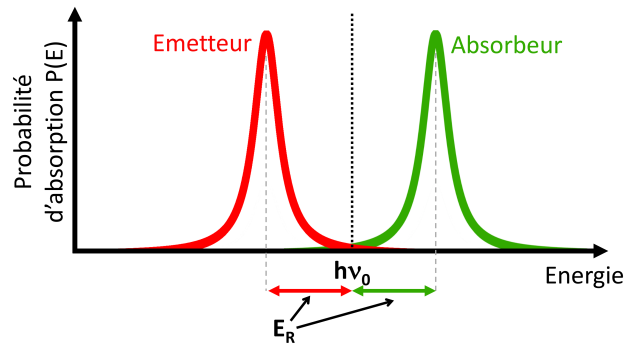


FIGURE II.2 – Décalage des raies d'émission et d'absorption du fait de l'énergie de recul du noyau.

L'énergie de recul pour un atome libre est typiquement de $10^{-4} - 10^{-1}$ eV, ce qui est largement supérieur à la largeur typique du profil d'émission des photons γ $10^{-9} - 10^{-6}$ eV. On comprend alors aisément que sa présence empêche tout recouvrement des raies d'émission et d'absorption, réduisant à néant la possibilité d'observation d'une résonance pour un atome libre.

La prise en compte de l'élargissement de la distribution spectrale par effet Doppler vue précédemment permet toutefois d'observer une résonance si la vitesse relative v est suffisamment élevée (Eq. II.2), ce qui est atteignable à température ambiante (énergie cinétique de l'ordre de $k_B T \approx 2,5 \times 10^{-2}$ eV soit de l'ordre de grandeur de l'énergie de recul E_R). Ce n'est cependant pas envisageable expérimentalement au vu de la très faible probabilité d'absorption.

Un tel comportement suggère qu'en abaissant la température, donc en réduisant l'élargissement Doppler, l'absorption résonnante devrait être diminuée. Or c'est un comportement inverse qu'observa R. Mössbauer en étudiant les transitions de l'isotope ^{191}Ir . Ces travaux ont permis de montrer que si le noyau émetteur est lié à l'intérieur d'un solide, alors ce dernier peut absorber cette énergie de recul et limiter l'élargissement Doppler, néfaste pour une bonne résolution énergétique. L'énergie du photon émis est ainsi précisément définie et autorise la résonance, seul subsiste l'élargissement lié au principe d'incertitude.

La probabilité d'émission d'un photon sans recul est appelée « fraction sans recul » ou « facteur de Lamb-Mössbauer », elle s'exprime :

$$f = \exp \left[- \frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c^2)} \right] \quad (\text{II.6})$$

avec $\langle x^2 \rangle$ la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau autour de sa position d'équilibre dans la direction de propagation du rayonnement γ et $\hbar$ la constante de Planck réduite. Ce facteur dépend de la température puisque qu'une diminution de cette dernière conduit à une amplitude de déplacement $\langle x^2 \rangle$ plus faible et donc à un accroissement de la fraction résonnante.

Pour finir, l'effet Mössbauer peut être théoriquement observé pour l'ensemble des noyaux, en pratique, il existe cependant plusieurs limitations. Tout d'abord, la durée de vie du niveau excité ne doit pas être trop longue au risque d'impacter fortement la résolution en énergie (Eq. II.1). Dans le cas du ^{57}Fe , le niveau excité $E_0 = 14,4$ keV possède un temps de vie de $\tau = 140$ ns, ce qui correspond à une résolution en énergie de l'ordre de $\Gamma = 5 \times 10^{-9}$ eV, permettant d'accéder aux interactions hyperfines. Ensuite, la fraction résonnante f doit être suffisamment élevée ($f = 0,8$ à température ambiante pour ^{57}Fe), ce qui impose une énergie de transition suffisamment faible (Eq. II.6). Enfin, le parent radioactif doit avoir une demi-vie $T_{1/2}$ assez longue pour être utilisé expérimentalement ($T_{1/2} = 280$ j pour ^{57}Co , parent du ^{57}Fe). Pour l'étude du magnétisme, l'application de la technique à l'isotope ^{61}Ni pourrait se révéler intéressante. Malheureusement son parent radioactif, le ^{61}Co possède une demi-vie de seulement 99 min, limitant son étude au rayonnement synchrotron.

Il existe une cinquantaine d'isotopes exploitables en spectrométrie Mössbauer (*cf.* Fig. II.3), les plus couramment utilisés en laboratoire étant le ^{57}Fe et le ^{119}Sn .

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba																
87 Fr	88 Ra																
		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

FIGURE II.3 – Tableau périodique des éléments regroupant, en bleu, les isotopes exploitables en spectrométrie Mössbauer.

II.2 Interactions hyperfines

Au niveau atomique, les noyaux sont soumis à des champs électriques et magnétiques créés par leur environnement. Cet environnement va perturber les niveaux d'énergie nucléaire entraînant translation et/ou levée de dégénérescence. Un spectre Mössbauer classique est composé d'une série de pics caractéristiques d'un environnement atomique particulier, on parle de site nucléaire. Ces perturbations, également appelées interactions hyperfines, sont au nombre de trois :

- monopolaire électrique, caractérisé par le déplacement isomérique, noté δ
- dipolaire électrique, caractérisée par la séparation quadripolaire, noté ΔE_Q
- dipolaire magnétique, caractérisée par le champ hyperfin, noté B_{hf}

II.2.1 Interaction monopolaire électrique

L'interaction monopolaire électrique survient entre les charges nucléaires et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Elle se traduit par une translation des niveaux d'énergie nucléaires et donc une variation ΔE de l'énergie du photon associé, qui s'exprime :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \left(\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle \right) \quad (\text{II.7})$$

avec ϵ_0 la permittivité électrique du vide, Z la charge nucléaire, $\psi(0)$ la fonction d'onde électronique au site nucléaire, $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$ les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et l'état fondamental respectivement.

Cette interaction est caractérisée par un paramètre, nommé déplacement isomérique δ qui quantifie le décalage de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission (Fig. II.4). Pour un noyau source donné, δ est directement proportionnel à la densité électrique du noyau Mössbauer étudié. Il dépend fortement de la structure et fournit des informations chimiques tel que l'état d'oxydation, la coordinence ou la covalence.

Ce paramètre est une grandeur relative qui dépend de la source utilisée, il est, par convention, exprimé par rapport à celui du fer- α mesuré à température ambiante.

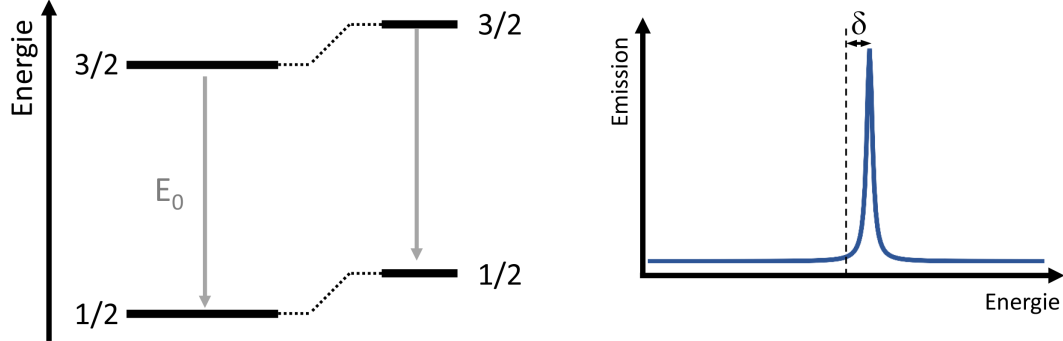


FIGURE II.4 – Translation des niveaux d'énergie du ^{57}Fe de l'état fondamental $I = 1/2$ vers l'état excité $I = 3/2$ du fait de l'interaction monopolaire électrique et spectre Mössbauer associé

II.2.2 Interaction quadripolaire électrique

L'effet quadripolaire électrique est dû à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau Mössbauer. De cette asymétrie résulte un **Gradient de Champ Électrique, ou Electrical Field Gradient (GCE)** au noyau, qui est une grandeur tensorielle définie par

$$\Delta E = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{avec } V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} \quad (\text{II.8})$$

avec V le potentiel électrique au noyau.

L'hamiltonien d'interaction du moment quadripolaire Q avec le **GCE** possède pour valeurs propres

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_i^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.9})$$

avec V_{zz} la composante du **GCE** suivant l'axe principal Oz du **GCE**, η le paramètre d'asymétrie du **GCE** compris entre 0 et 1, tel que $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, I le spin nucléaire et m la composante du spin suivant l'axe Oz .

La dégénérescence d'un niveau de spin $I > 1/2$ est ainsi partiellement levée et se traduit par l'apparition de deux raies de transition entre l'état excité et l'état fondamental. Dans le cas du ^{57}Fe , la levée de dégénérescence de l'état excité conduit à deux niveaux (Fig. II.5), séparés d'une grandeur

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

où ΔE_Q est appelée séparation quadripolaire.

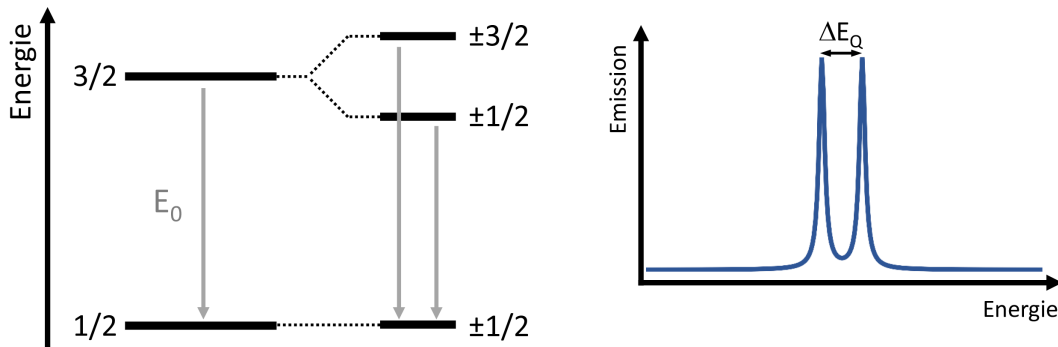


FIGURE II.5 – Levée de dégénérescence du niveau excité du fait de l'interaction quadripolaire électrique et spectre Mössbauer associé

II.2.3 Interaction dipolaire magnétique

L'interaction dipolaire magnétique résulte de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire μ et l'induction magnétique effective au noyau B_{eff} . B_{eff} représente la somme de l'induction magnétique B_{hf} créée au noyau par son environnement électronique et l'induction magnétique extérieure B_{app} . L'effet Zeeman nucléaire conduit à une levée de dégénérescence sur une amplitude de variation d'énergie de

$$\Delta E_M = -\mu B = -g_I \mu_N B m_I \quad (II.11)$$

où g_I est le facteur de Landé nucléaire, μ_N le magnéton nucléaire et m_I la composante du vecteur spin I selon la direction de l'induction. Ce paramètre est directement proportionnel à l'induction magnétique au noyau, ce qui rend sa mesure possible par spectrométrie Mössbauer (Fig. II.6).

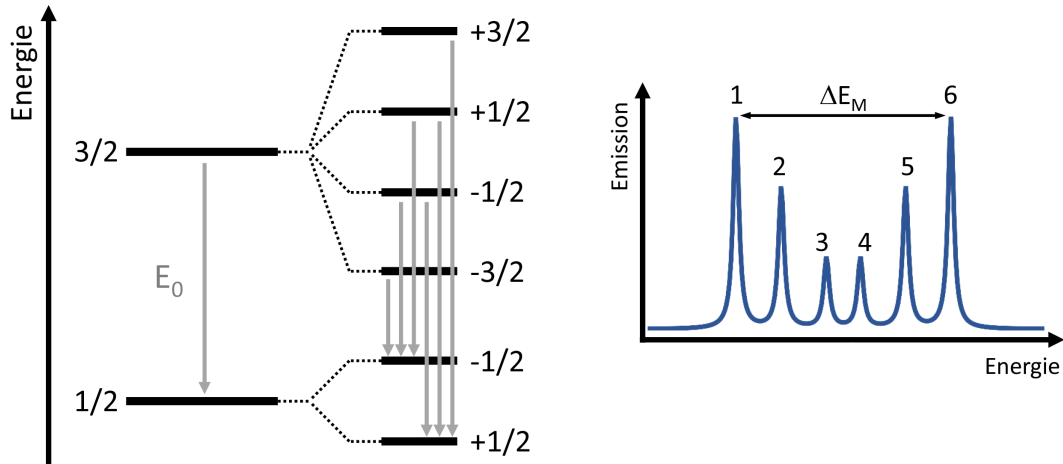


FIGURE II.6 – Effet de l'interaction dipolaire magnétique et spectre Mössbauer associé

II.2.4 Interactions hyperfines combinées

Dans la grande majorité des cas, les trois types d'interactions vues ci-dessus agissent simultanément sur le noyau Mössbauer. Le déplacement isomérique va produire un décalage de l'ensemble du spectre. La combinaison de l'interaction quadripolaire et de l'interaction magnétique va quant à elle décaler les niveaux, initialement équidistants, du sextuplet magnétique d'une quantité $\pm 2\epsilon$ conduisant à un spectre asymétrique. Dans le cas où l'interaction dipolaire magnétique supplante fortement l'interaction quadripolaire électrique, cette dernière est traitée comme une perturbation.

Cette quantité est appelée déplacement quadripolaire et son expression au premier ordre est, dans le cas où $\eta = 0$:

$$2\epsilon(\theta) = \frac{\Delta E_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{II.12})$$

avec θ l'angle formé par l'axe principal du gradient de champ électrique et la direction du champ hyperfin et ΔE_Q la séparation quadripolaire. L'altération des niveaux nucléaires est présentée en figure II.7, sur cette dernière 2ϵ représente la différence entre l'écart des raies 5 et 6 et celui des raies 1 et 2, soit

$$2\epsilon = \Delta_{56} - \Delta_{12} \quad (\text{II.13})$$

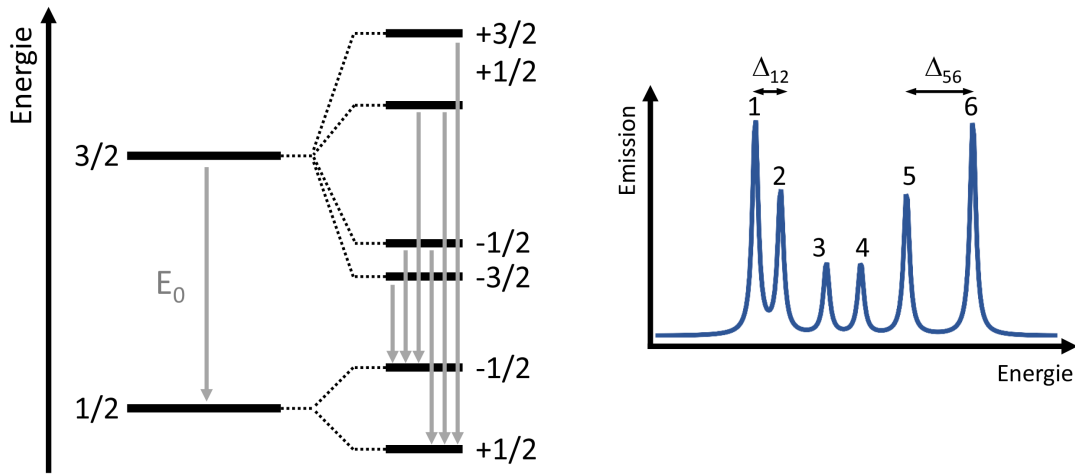


FIGURE II.7 – Effet de la combinaison de l'interaction quadripolaire électrique et dipolaire magnétique et le spectre Mössbauer associé

II.3 Texture magnétique

En plus de la détermination des paramètres hyperfins, la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe permet d'obtenir une information concernant l'orientation des moments magnétiques portés par les atomes de ^{57}Fe . Ces informations peuvent être obtenues par l'étude des niveaux d'intensités relatives des raies du sextuplet magnétiques. Il faut cependant noter que cette mesure n'est possible que sur des monocristaux ou en utilisant une géométrie de rétrodiffusion.

II.3.1 Cas général

Dans le cas général, l'intensité des raies d'un sextuplet magnétique se répartit de la manière suivante

$$3 : R_{23} : 1 : 1 : R_{23} : 3 \quad (\text{II.14})$$

avec R_{23} le rapport d'intensité entre les raies 2 et 3 ou 5 et 4. Ce ratio est directement lié à l'angle β formé par la direction du rayonnement incident et la direction du champ magnétique hyperfin, qui est habituellement antiparallèle au moment magnétique porté par le ^{57}Fe .

D'après Kuncser *et al.* [2], il s'exprime

$$R_{23} = 4 \frac{\int_{\beta} (\sin^2 \beta) P(\beta) d\beta}{1 + \int_{\beta} (\cos^2 \beta) P(\beta) d\beta} \quad \text{avec} \quad \int_{\beta} (\sin^2 \beta) P(\beta) d\beta \quad (\text{II.15})$$

Des cas particuliers sont présentés sur la figure II.8. Dans le cas d'une induction magnétique hyperfine B_{hf} alignée ($\beta = 0^\circ$) avec le rayonnement incident, $R_{23} = 0$ et les raies 2 et 5 disparaissent (Fig. II.8a). A l'inverse, lorsque le rayonnement incident et B_{hf} forment un angle droit, $R_{23} = 4$ et les raies 2 et 5 sont magnifiées (Fig. II.8b). Le rapport R_{23} pour un cas quelconque est donnée par l'équation II.15 dans la limite $0 \leq R_{23} \leq 4$ (Fig. II.8c).

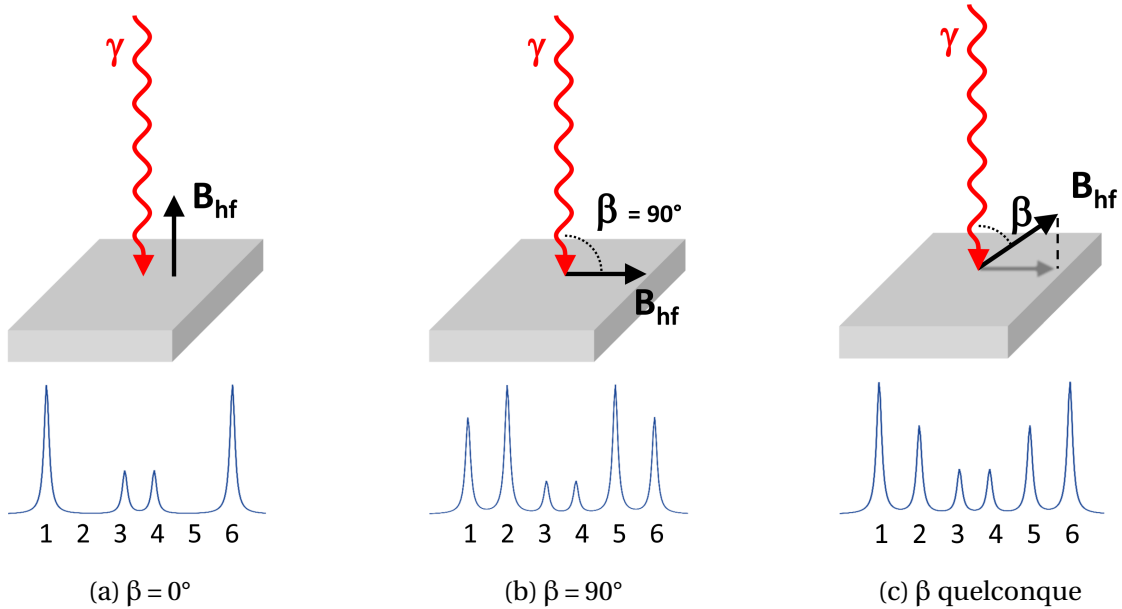


FIGURE II.8 – Orientation du champ hyperfin par rapport au rayonnement γ incident (angle β) et effet sur le sextuplet magnétique

On note que dans le cas d'une distribution aléatoire de l'orientation des moments magnétiques, par exemple dans le cas d'une poudre, $R_{23} = 2$ ce qui équivaut à un angle $\beta = 54,7^\circ$.

II.3.2 Cas d'une distribution planaire des spins

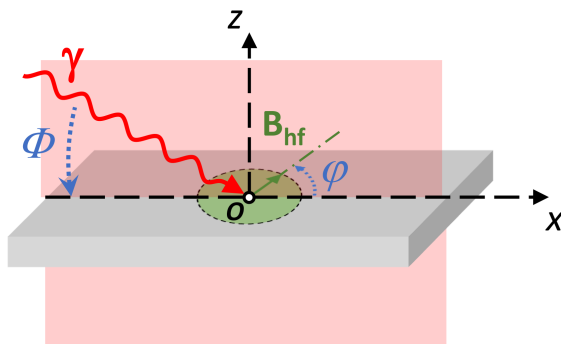
Dans le cas d'une répartition planaire des spins, de distribution angulaire $P(\phi)$, dans un plan formant un angle Φ avec le rayonnement incident (cf. Fig. II.9a), le rapport s'exprime [3]

$$R_{23} = 4 \frac{1 - \cos^2 \Phi \langle \cos^2 \phi \rangle}{1 + \cos^2 \Phi \langle \cos^2 \phi \rangle} \quad (\text{II.16})$$

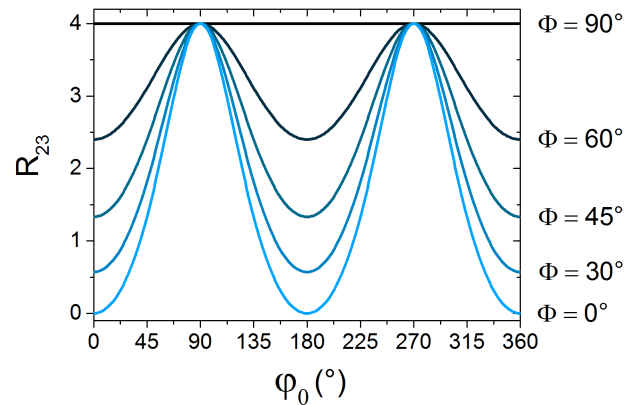
avec $\langle \cos^2 \phi \rangle = \int_0^{2\pi} \cos^2 \phi P(\phi) d\phi$ et $\int_0^{2\pi} P(\phi) d\phi = 1$. Il est possible de simplifier le modèle pour le cas d'une distribution planaire et uniaxiale. Pour cela, on suppose que tous les spins de fer pointent dans la même direction, caractérisée par l'angle ϕ_0 . Alors, la probabilité $P(\phi)$ se réduit à une distribution de Dirac : $P(\phi) = \delta(\phi - \phi_0)$, soit $\langle \cos^2 \phi \rangle = \cos^2 \phi_0$. Le rapport R_{23} s'exprime donc

$$R_{23} = 4 \frac{1 - \cos^2 \Phi \cos^2 \phi_0}{1 + \cos^2 \Phi \cos^2 \phi_0} \quad (\text{II.17})$$

L'évolution du rapport d'intensité R_{23} pour une anisotropie uniaxiale ϕ_0 pour différents angles Φ d'incidence du rayonnement γ est présenté en figure II.9b. On note que pour une distribution planaire, il est important de faire varier l'angle d'incidence Φ puisque une mesure en incidence normale $\Phi = 90^\circ$ ne donnera aucune information ($R_{23} = 4$) quant à la direction de l'anisotropie uniaxiale. Les différences seront d'autant plus marquées que l'angle Φ sera faible. Pour une identification précise de la direction d'anisotropie, les mesures doivent être complétées par d'autres acquisitions réalisées en tournant l'échantillon dans son plan (angle ϕ).



(a) Vue schématique des angles intervenant dans l'équation II.17. Dans cet exemple, B_{hf} est distribué dans le plan de l'échantillon.



(b) Evolution de R_{23} en fonction de l'axe d'anisotropie uniaxiale planaire ϕ_0 pour différentes orientations du rayonnement incident (Φ).

FIGURE II.9 – Rapport d'intensité des raies pour une distribution planaire des spins.

II.3.3 Cas d'une modulation cycloïdale

La suite de ce manuscrit s'intéressera à l'étude par spectrométrie Mössbauer de couches minces de ferrite de bismuth. Ce matériau est connu pour abriter une cycloïde, une structure magnétique particulière où les moments magnétiques portés par les ions Fe^{3+} tournent progressivement avec une période λ dans un plan défini par sa direction de propagation τ et la direction de la polarisation électrique $[111]$, comme présenté sur la figure II.10).

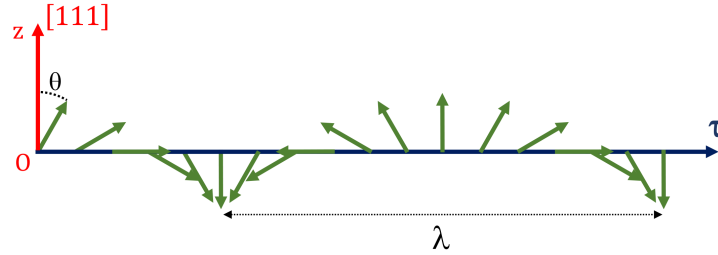


FIGURE II.10 – Modulation cycloïdale de l'orientation des moments magnétiques suivant une direction τ . θ tourne dans le plan (z, τ) .

La rotation des moments magnétiques d'un angle θ par rapport à l'axe Oz du GCE et dans le plan défini par (z, τ) va induire un déplacement quadripolaire (cf. partie II.2.4) qui, pour rappel, s'exprime :

$$2\epsilon(\theta) = \frac{\Delta E_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{II.18})$$

Le résultat du calcul dans le cas de BiFeO_3 (BFO) est présenté sur la figure II.11a. On note une variation importante du déplacement quadripolaire sur l'ensemble de la période de la cycloïde (360°). Sur le spectre Mössbauer, chaque orientation du moment magnétique va produire un déplacement différent des raies internes 2 et 5 du sextuplet magnétique (cf. Fig. II.7), conduisant au global à un élargissement symétrique de l'ensemble des raies du spectre.

Des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) par Zaleskii *et al.* [5][6] et Gippius *et al.* [7] ont montré l'existence d'une anisotropie de l'interaction hyperfine au site du noyau de ^{57}Fe le long de la cycloïde. Cette anisotropie est caractérisée par une variation de la valeur du champ hyperfin en fonction de l'orientation du moment magnétique par rapport à l'axe principal du GCE (angle θ), dont l'expression est donnée par [8] :

$$B_{\text{hf}}(\theta) = B_{\text{hf},\parallel} \cos^2 \theta + B_{\text{hf},\perp} \sin^2 \theta \quad (\text{II.19})$$

avec $B_{\text{hf},\parallel}$ et $B_{\text{hf},\perp}$ les valeurs du champ hyperfin dans les directions parallèle et perpendiculaire à Oz respectivement. Cette évolution du champ hyperfin en fonction de θ est présentée sur la figure II.11b.

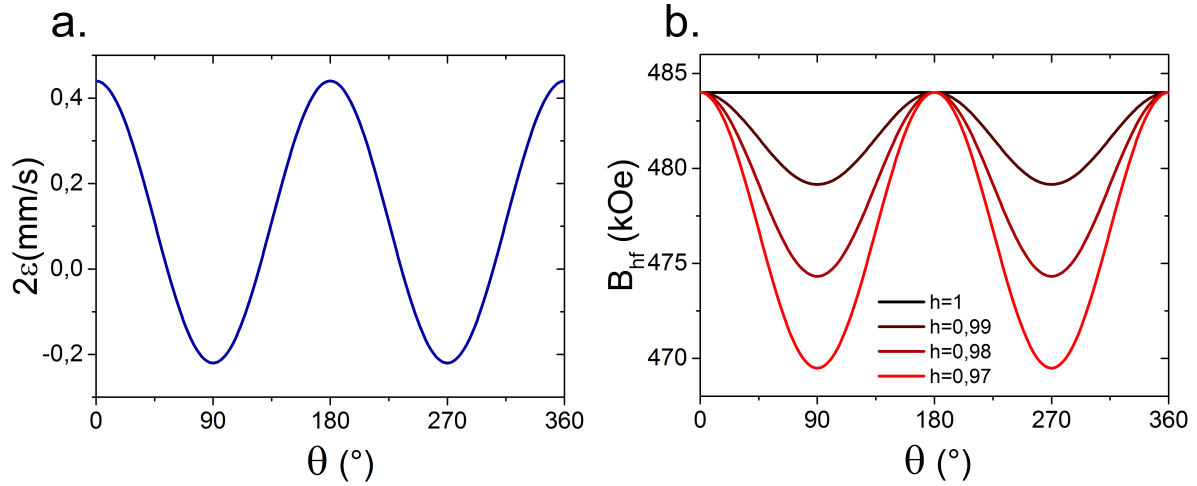


FIGURE II.11 – Évolution (a.) du déplacement quadripolaire et (b.) du champ hyperfin en fonction de l'angle θ dans le cas d'une rotation harmonique des moments magnétiques dans BFO ($\Delta E_Q = 0,44 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ [4] et $B_{hf,\parallel} = 484 \text{ kOe}$).

Pour un paramètre d'anisotropie $h = B_{hf,\perp} / B_{hf,\parallel} = 1$, la valeur du champ hyperfin est indépendante de son orientation et est égale à $B_{hf,\parallel}$. Des valeurs très légèrement inférieures à 1 entraînent une modulation importante de B_{hf} suivant son orientation θ par rapport à Oz , comme présenté en figure II.11b. Dans la pratique, des valeurs autour de $h = 0,99$ permettent de reproduire fidèlement l'asymétrie des raies du sextuplet magnétique observées sur les spectres Mössbauer expérimentaux [9]. Cette modulation du champ hyperfin va se traduire une nouvelle fois par un élargissement symétrique de l'ensemble des raies du sextuplet magnétique.

D'autre part, la rotation des moments magnétiques, du fait de la modulation cycloïdale, va également induire une variation de l'angle β entre le rayonnement γ incident et le champ hyperfin. Cette variation va modifier le rapport d'intensité entre les raies 2 et 3 (ou 3 et 4) R_{23} qui s'exprime dans ce cas [2] :

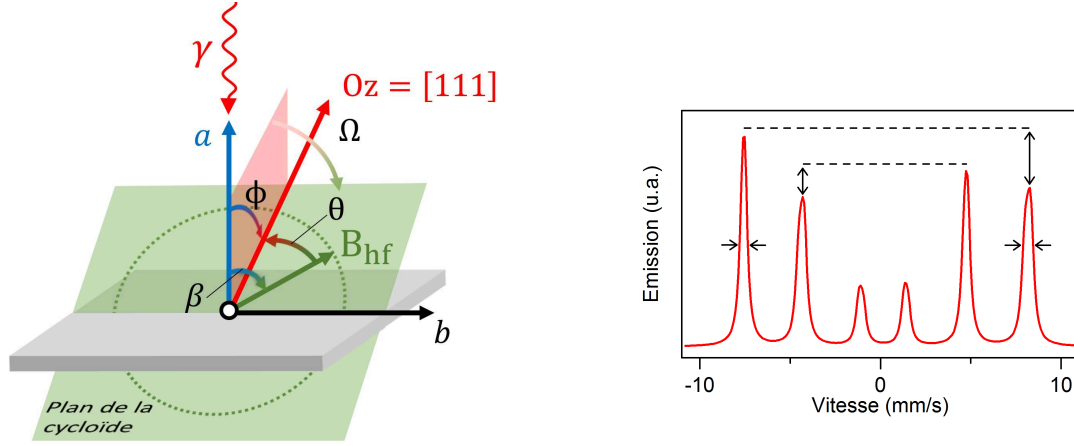
$$R_{23} = 4 \frac{1 - \cos^2 \beta}{1 + \cos^2 \beta} \quad (\text{II.20})$$

Il est possible d'exprimer l'angle β en fonction de θ en utilisant la relation fondamentale de la trigonométrie sphérique, à savoir :

$$\cos \beta = \cos \Phi \cos \theta + \sin \Phi \sin \theta \cos \Omega \quad (\text{II.21})$$

Les différents angles intervenant dans cette équation sont présentés schématiquement en figure II.12a. Φ correspond à l'angle entre la direction du faisceau incident et l'axe Oz et Ω à l'angle entre le plan de propagation de la cycloïde (en vert) et le plan comprenant Oz et la direction du faisceau incident (en rouge).

Le cumul des modulations du déplacement quadripolaire, du champ hyperfin et du paramètre R_{23} va conduire à un sextuplet magnétique dont l'élargissement des raies et les intensités des pics jumeaux 1 et 6 ou 2 et 5 seront globalement asymétriques, comme présenté sur la figure II.12b [10].



(a) Schéma récapitulant les différents angles intervenant dans le modèle d'une cycloïde harmonique.

(b) Spectre Mössbauer asymétrique résultant de la combinaison des effets de $2\epsilon(\theta) B_{hf}(\theta)$ et des variations du R_{23} liés à une modulation cycloïdale.

FIGURE II.12 – Modèle associé au calcul du spectre théorique correspondant à une modulation cycloïdale des moments magnétiques.

II.4 Mise en œuvre expérimentale

II.4.1 Source radioactive et rayonnements impliqués

La spectrométrie Mössbauer requiert l'utilisation d'une source radioactive contenant l'isotope de l'élément que l'on souhaite étudier, mais dans un état excité. Dans le cas du ^{57}Fe , l'isotope utilisé est le ^{57}Co . D'une demi-vie de 271 jours, il se désintègre majoritairement par capture électronique en ^{57}Fe vers un état excité à 136,3 keV. Dans 10 % des cas, la désexcitation du ^{57}Fe vers l'état fondamental se produit par émission d'un photon de 136,3 keV. Pour 90 % des cas restant, elle passe par un état intermédiaire à 14,4 keV. Pour cette dernière transition, seulement 11 % va résulter en l'émission d'un photon à 14,4 keV utilisable en spectrométrie Mössbauer. L'absorption de ces différents rayonnements par l'échantillon va conduire à l'émission de plusieurs particules issues d'un événement résonnant (signal) ou non (bruit). L'ensemble du phénomène est résumé sur la figure II.13.

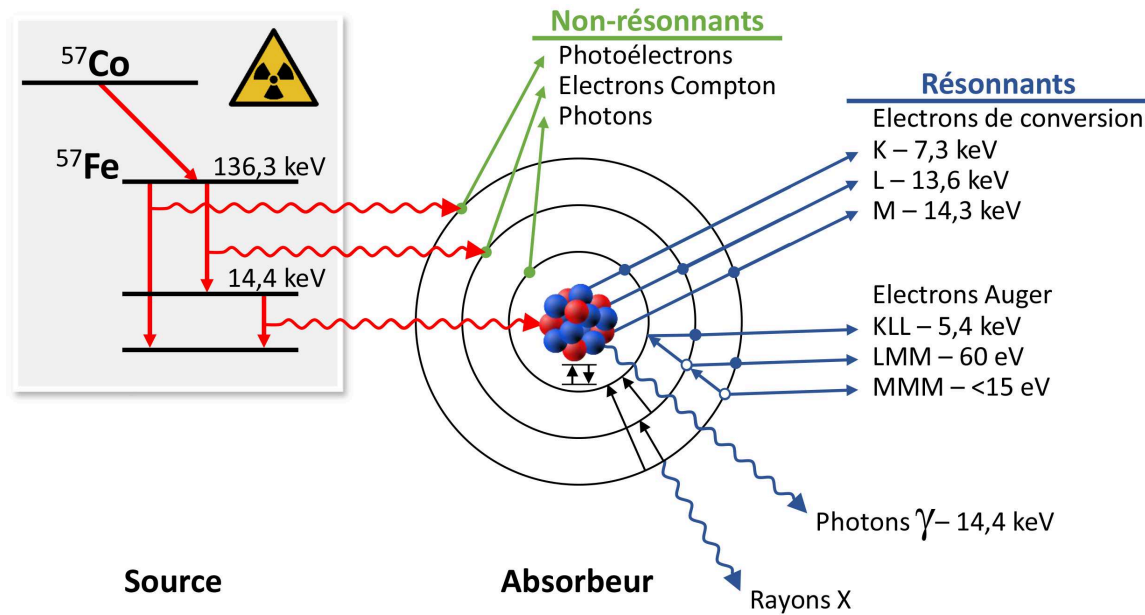


FIGURE II.13 – Décroissance radioactive du ^{57}Co en ^{57}Fe et aperçu des différents événements se produisant lors de l'absorption d'un photon γ . Inspiré de [11].

II.4.2 Modulation de l'énergie des photons γ incidents par effet Doppler

Pour sonder les différents niveaux d'énergies relatifs aux interactions précédemment citées, il est nécessaire de modifier légèrement l'énergie du photon incident. Ces légères modifications sont réalisées à l'aide de l'effet Doppler, dont la variation d'énergie est régie par l'équation II.2. Les vitesses relatives requises pour les isotopes Mössbauer usuels sont de l'ordre du millimètre par seconde et donc facilement atteignables expérimentalement. On comprend alors aisément qu'il est crucial d'isoler le spectromètre de toutes sources de vibrations extérieures. On notera au passage que par convention en spectrométrie Mössbauer, les énergies sont exprimées en unités de vitesse. Il aussi est important de préciser que la largeur de raie mesurée expérimentalement sur un spectre Mössbauer correspond au double de la largeur naturelle Γ . Cet effet est illustré en figure II.14.

En pratique, l'émetteur (aussi appelé source) est monté sur un dispositif (le transducteur) qui va lui imprimer un mouvement de va-et-vient en direction de l'absorbeur (échantillon). Ce système présente cependant un problème lié à la variation de l'angle solide du fait du mouvement de l'émetteur par rapport à l'absorbeur (sur une amplitude de quelques millimètres). En effet, un photon arrivant sur l'échantillon avec un angle θ voit son énergie modulée d'un facteur $\cos\theta$, provoquant ainsi une forte distorsion du spectre Mössbauer. Pour limiter cet inconvénient, il est impératif de collimater soigneusement le faisceau γ arrivant sur l'échantillon.

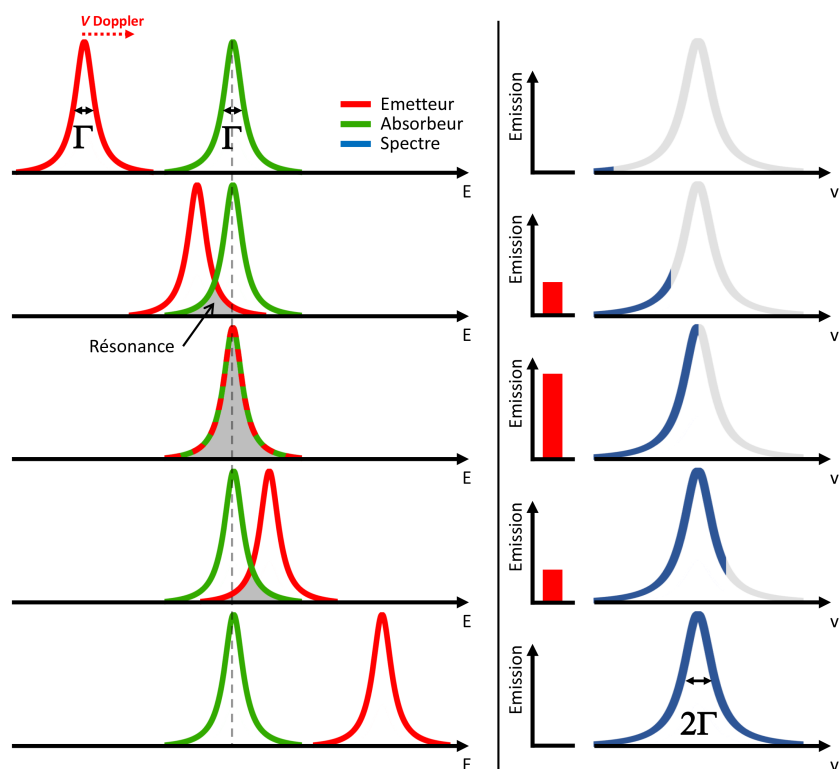


FIGURE II.14 – Absorption résonnante et largeur de raie mesurée

Plusieurs technologies existent pour assurer un déplacement précis de la source, notamment basées sur l'effet piézoélectrique [12, 13]. La plus utilisée repose sur un système électromécanique semblable à un haut-parleur (Fig. II.15) [14]. Les modèles utilisés pour ce travail sont les modèles référencés *MA-260S* et *MVT-1000* du fabricant *WissEl*.

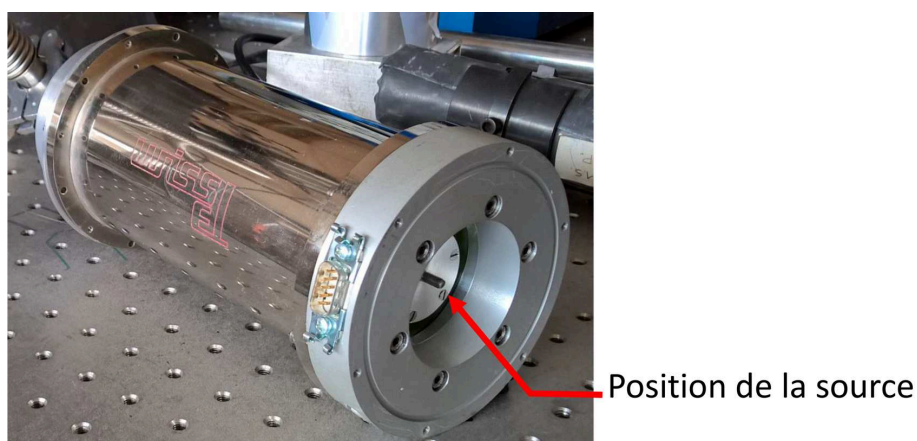


FIGURE II.15 – Photographie d'un transducteur électromécanique utilisé en spectrométrie Mössbauer.

II.4.3 Montage

Il existe deux grands types de spectromètres Mössbauer se différenciant par la méthode de détection de la résonance nucléaire et par les informations qu'ils permettent d'extraire. Le premier type mesure les faibles variations du taux d'absorption des photons γ incidents par l'échantillon. Cette méthode, dite de transmission, est utilisée par la grande majorité des spectromètres utilisés. Le second se charge de capter les particules (e^- , γ , X) émises lors de la désexcitation du noyau absorbeur (cf. fig. II.13), on parle alors de géométrie de rétrodiffusion.

a) Géométrie de transmission

Dans un spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission, le rayonnement gamma issu de la source est dirigé directement vers le détecteur. Un échantillon, contenant l'isotope Mössbauer, est intercalé sur le chemin du faisceau et absorbe une partie du rayonnement pour certaines énergies.

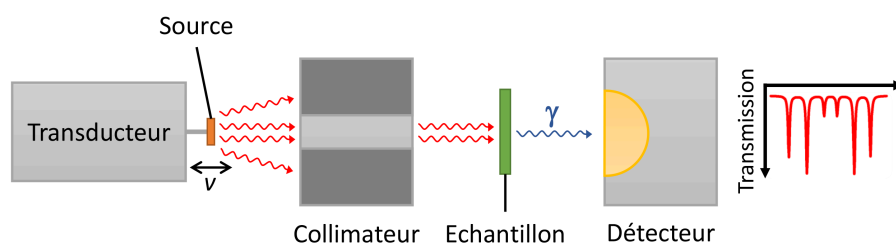


FIGURE II.16 – Schéma d'un montage de spectrométrie Mössbauer en géométrie de transmission.

La figure II.16 présente un spectromètre en géométrie de transmission. La source radioactive est fixée sur un transducteur chargé de moduler l'énergie des photons incidents. Ce rayonnement est ensuite collimaté de manière à limiter les distorsions du spectre (§. II.4.2) avant de traverser l'échantillon. Un détecteur, typiquement un compteur proportionnel à gaz, est situé derrière l'échantillon pour recueillir les photons non absorbés. Cette technique présente cependant quelques limitations quant à la forme de l'échantillon à analyser. En effet, celui-ci doit se présenter sous la forme d'une poudre ou d'un ruban de moins de $20\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

b) Géométrie de rétrodiffusion

Dans ce mode, le spectromètre détecte les particules émises suite à la désexcitation du noyau absorbeur lors d'une absorption résonante.

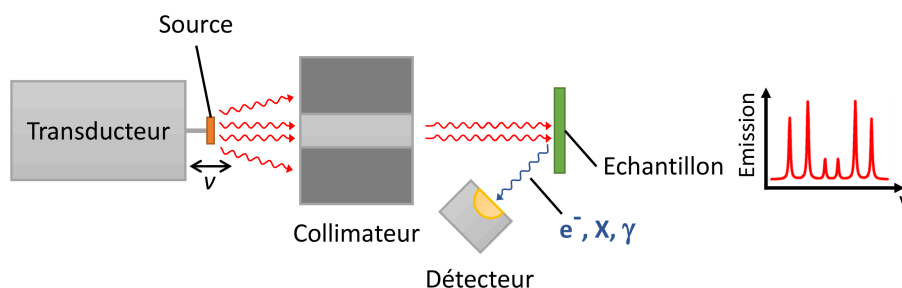


FIGURE II.17 – Schéma d'un montage de spectrométrie Mössbauer en géométrie de rétrodiffusion.

Une vue schématique d'un spectromètre Mössbauer configuré en géométrie de rétrodiffusion est présentée sur la figure II.17. L'ensemble transducteur/collimateur est similaire à celui utilisé en mode de transmission. La position et le type du détecteur dépend de la nature des particules que l'on souhaite observer. En effet, du fait d'un libre parcours moyen dans la matière différent pour chaque type de particules, il est possible d'obtenir des informations provenant de différentes profondeurs de l'échantillon (Fig. II.18). On distingue ainsi plusieurs techniques :

- [Integral Low-energy Electrons Mössbauer Spectrometry \(ILEEMS\)](#) : détection des électrons de faibles énergie provenant des premiers nanomètres.
- [Conversion Electron Mössbauer Spectrometry \(CEMS\)](#) : détection des électrons de conversion, provenant des premiers 150 nm depuis la surface.
- [Depth-selective Conversion Electron Mössbauer Spectrometry \(DCEMS\)](#) : technique permettant, par l'intermédiaire d'un spectromètre à électrons, de sélectionner à la fois la profondeur et l'épaisseur de la zone d'analyse avec une précision quelques nanomètres.
- [X-ray Mössbauer Spectrometry \(XMS\)](#) : détection des rayons X. La profondeur analysée peut atteindre plusieurs microns.
- [Gamma Mössbauer Spectrometry \(GMS\)](#) : détection des photons gamma. La profondeur analysée peut atteindre plusieurs dizaines de microns.

Ces techniques sont particulièrement adaptées à l'étude des couches minces mais présentent généralement un rapport signal sur bruit beaucoup plus faible que celui obtenu par une méthode de transmission, du fait du faible volume de matière analysé.

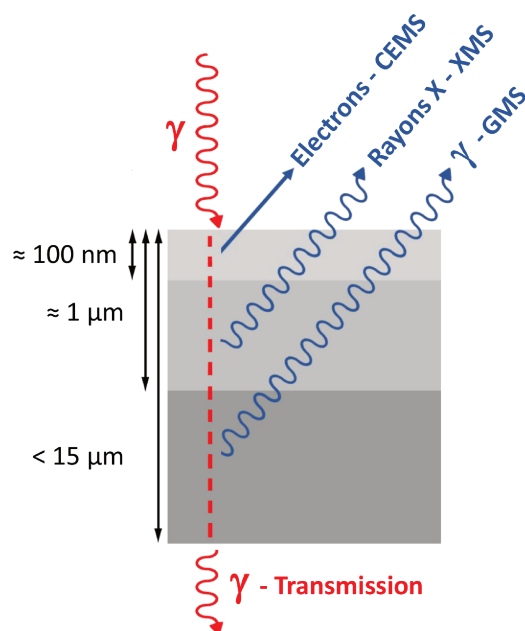


FIGURE II.18 – Différents rayonnements pour différentes profondeurs d'analyse.

II.4.4 Chaîne d'acquisition

La chaîne d'acquisition complète d'un spectromètre Mössbauer est présentée en figure II.19. Elle peut se décomposer en trois parties :

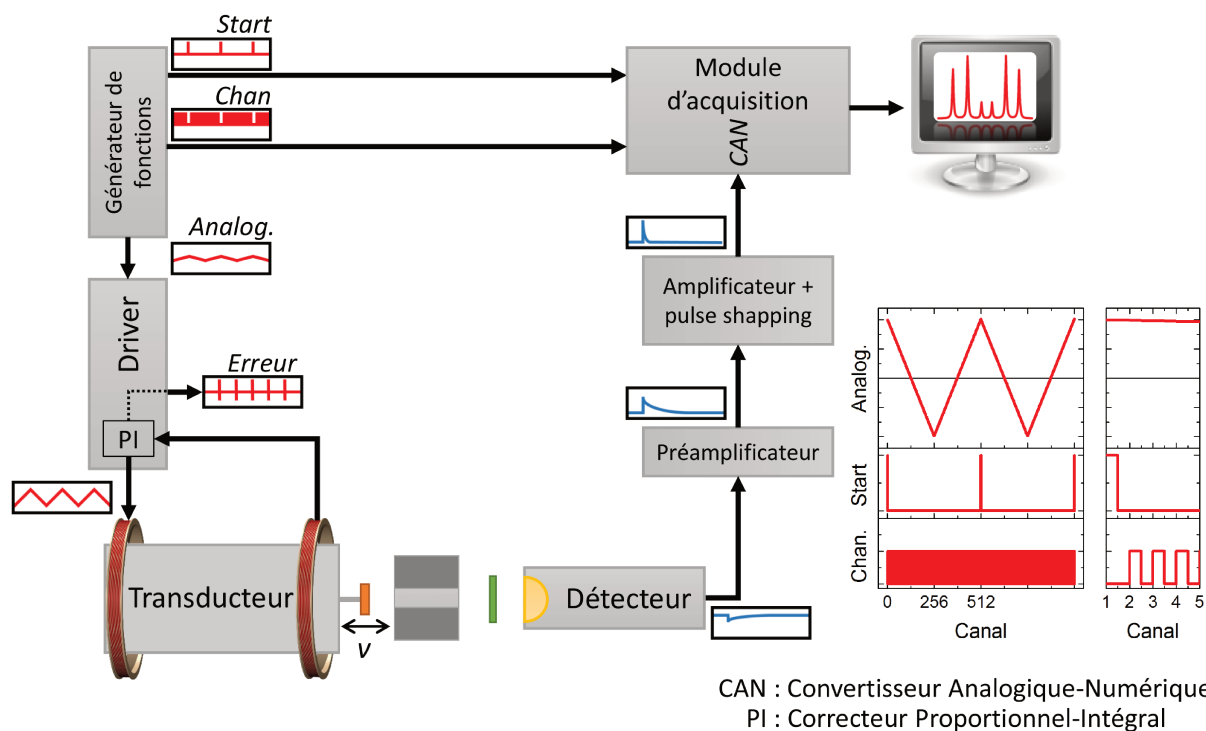


FIGURE II.19 – Chaîne d'acquisition d'un spectromètre Mössbauer.

La première, formée par le générateur de fonction, le contrôleur du moteur, appelé driver, et le transducteur contrôle précisément le mouvement de la source Mössbauer. Le générateur de fonction est chargé de générer un signal triangulaire nommé *ANALOG*, d'une fréquence d'une centaine de hertz. Ce signal alimente le driver, qui n'est autre qu'un amplificateur de puissance pilotant le transducteur. Ce dernier se compose de deux bobines, la première permettant la mise en mouvement et la seconde assurant un retour d'information (feedback) sur le déplacement de la source. Ce signal est utilisé pour asservir précisément la vitesse de la source par l'intermédiaire d'une boucle de contre-réaction de type [Proportionnel, Intégral \(PI\)](#). Un signal d'erreur, résultant de la différence du signal de consigne *ANALOG* et du signal de feedback est utilisé pour régler au mieux (manuellement) le correcteur [PI](#).

La seconde partie s'occupe de la détection. Elle est composée du détecteur et de son étage de préamplification, suivi de l'amplificateur principal qui est également chargé de la mise en forme des impulsions (élargissement et profil quasi-gaussien).

Enfin, le module d'acquisition assure l'interface entre ces deux parties. La synchronisation entre la mesure d'un événement résonnant et de la vitesse de la source correspondante se fait le biais de deux signaux, *CHAN* et *START*, issus du générateur de fonction. Le signal *CHAN* incrémentant le compteur de canal et le signal *START* remettant le compteur à zéro lorsque la source est revenue à sa position initiale. Ce module se charge également de la numérisation du signal provenant de l'amplificateur et permet, par divers paramètres, de discriminer une impulsion issue d'un événement résonnant ou non.

La chaîne d'acquisition fonctionne de manière quasi-autonome, un ordinateur est cependant requis pour configurer l'ensemble et afficher les données. Il en résulte un spectre comptabilisant le nombre d'impulsions détectées pour chaque canal.

II.4.5 Traitement des données

Le fichier de données issu du spectromètre représente le nombre de d'événements survenus lors du balayage de chaque canal (i.e. énergie). La source Mössbauer décrivant un mouvement de va-et-vient, le spectre va être enregistré deux fois pour une même acquisition. Cela nécessite de replier, moyennant les deux occurrences, le signal obtenu avant de débiter tout traitement.

La seconde étape consiste à relier précisément chaque canal à une vitesse de la source. Cet étalonnage est généralement réalisé à température ambiante à l'aide d'un étalon de α -Fe dont les paramètres hyperfins sont connus. Ce spectre étalon est ajusté par approximations

successives jusqu'à en déduire deux paramètres principaux : la vitesse par canal et le décalage par rapport au déplacement isomérique de référence (qui doit être nul pour le α -Fe par convention). Cette étape est également l'occasion de vérifier l'élargissement des raies. Un mauvais réglage du vibreur ou la présence de vibrations parasites peuvent facilement doubler la largeur de raies et donc réduire fortement la résolution. Une demi-largeur de raie typique en géométrie de rétro-diffusion est l'ordre de $\Gamma_{1/2} = 0,13 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans ce travail, les spectres expérimentaux sont ajustés à l'aide du programme *nFit* [15] et de son interface graphique *Mosfit*. L'algorithme ajuste, à partir d'un ensemble de spectres théoriques, les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre global, par minimisation de la différence d'aires entre le spectre théorique et expérimental. Ces spectres théoriques sont caractérisés par les paramètres suivants :

- le déplacement isomérique δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
- la demi-largeur expérimentale à mi-hauteur Γ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
- l'aire relative de la contribution H
- la séparation quadripolaire ΔE_Q ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) ou le déplacement quadripolaire 2ϵ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
- le champ hyperfin B_{hf} (T)
- l'angle β entre la direction du rayonnement incident et le champ hyperfin $\vec{B}_{hf}$

Pour la modélisation de spectre complexe, le programme autorise l'introduction de corrélation entre les différentes paramètres.

II.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit la spectrométrie Mössbauer aussi bien sur le plan théorique que sur sa mise en place expérimentale. Nous avons vu que son utilisation en géométrie de rétrodiffusion était particulièrement adaptée à l'étude de couches minces magnétiques, permettant notamment de déterminer des températures de mise en ordre magnétique ou encore de caractériser des arrangements de moments magnétiques complexes.

Le chapitre suivant sera consacré au développement instrumental autour de cette technique, en la réalisation de détecteurs CEMS permettant l'analyse de couches minces sous des conditions particulières de température et de champ magnétique appliqué.

II.6 Références

- [1] R. L. MÖSSBAUER : Z. physik 151, 124 (1958). *Naturwissenschaften*, 45:538, 1958. [22](#)
- [2] V. KUNCSE, W. KEUNE, M. VOPSAROIU et P.R. BISSELL : The “in-plane” angular spin distribution in layered systems as obtained by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 196(1-2):135–147, nov 2002. [30](#), [33](#)
- [3] V. KUNCSE, W. KEUNE, M. VOPSAROIU et P.R. BISSELL : Erratum to “the ‘in-plane’ angular spin distribution in layered systems as obtained by ^{57}Fe mössbauer spectroscopy”[nucl. instr. and meth. b 196 (2002) 135]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 245(2):539–542, 2006. [31](#)
- [4] C. BLAAUW et F. van der WOUDE : Magnetic and structural properties of BiFeO_3 . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 6(8):1422–1431, apr 1973. [33](#)
- [5] A. V. ZALESSKII, A. K. ZVEZDIN, A. A. FROLOV et A. A. BUSH : ^{57}Fe NMR study of a spatially modulated magnetic structure in BiFeO_3 . *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 71(11):465–468, jun 2000. [32](#)
- [6] A. V. ZALESSKII, A. A. FROLOV, A. K. ZVEZDIN, A. A. GIPPIUS, E. N. MOROZOVA, D. F. KHOZEEV, A. S. BUSH et V. S. POKATILOV : Effect of spatial spin modulation on the relaxation and NMR frequencies of ^{57}Fe nuclei in a ferroelectric antiferromagnet BiFeO_3 . *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 95(1):101–105, jul 2002. [32](#)
- [7] A. A. GIPPIUS, D. F. KHOZEEV, E. N. MOROZOVA et A. V. ZALESSKY : Observation of spin modulated magnetic structure at Bi- and Fe-sites in BiFeO_3 by nuclear magnetic resonance. *physica status solidi (a)*, 196(1):221–224, mar 2003. [32](#)
- [8] A. PALEWICZ, T. SZUMIATA, R. PRZENIOSŁO, I. SOSNOWSKA et I. MARGIOLAKI : Search for new modulations in the BiFeO_3 structure : SR diffraction and Mössbauer studies. *Solid State Communications*, 140(7-8):359–363, nov 2006. [32](#)
- [9] D. LEBEUGLE, D. COLSON, A. FORGET, M. VIRET, P. BONVILLE, J. F. MARUCCO et S. FUSIL : Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals. *Physical Review B*, 76(2), jul 2007. [33](#)

- [10] A. AGBELELE : *Structure magnétique de couches minces épitaxiées du multiferroïque BiFeO₃*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2015. [34](#)
- [11] M. Darby DYAR, David G. AGRESTI, Martha W. SCHAEFER, Christopher A. GRANT et Elizabeth C. SKLUTE : Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 34(1), 2006. [35](#)
- [12] A. A. FORSTER, W. POTZEL et G. M. KALVIUS : Piezoelectric Mössbauer spectrometer with fast channel advance rates. *In AIP Conference Proceedings*. AIP, 1977. [36](#)
- [13] N. SAKAI : A new Mössbauer transducer using piezoelectric bimorph actuators. *Hyperfine Interactions*, 42(1-4):1165–1168, feb 1988. [36](#)
- [14] D. RUBIN : Constant acceleration transducer employing negative feedback for use in Mössbauer experiments. *Review of Scientific Instruments*, 33(12):1358–1360, dec 1962. [36](#)
- [15] F. VARRET et J. TEILLET : Unpublished nfit program. 1983. [41](#)

Chapitre III

Développement instrumental autour de la spectrométrie Mössbauer

Sommaire

III.1 Introduction	46
III.2 Détecteur CEMS couplé à un module thermoélectrique	48
III.2.1 Principe de fonctionnement	48
a) Compteur proportionnel à gaz	48
b) Module Peltier - Effet thermoélectrique	52
III.2.2 Réalisation pratique	54
a) Aspect mécanique	54
b) Électronique de commande	56
c) Logiciel de contrôle	59
III.2.3 Premiers essais du dispositif final	60
a) Performances thermiques	60
b) Efficacité du compteur proportionnel à flux gazeux	61
III.3 Détecteur CEMS basse température à channeltron™	66
III.3.1 Multiplicateur d'électron à dynode continue	66
III.3.2 Cryostat	68
III.3.3 Premiers résultats	73
III.4 Conclusion	74
III.5 Références	75

III.1 Introduction

La spectrométrie Mössbauer en géométrie de rétro-diffusion est basée sur la collecte de rayonnements issus de la désexcitation d'un noyau Mössbauer, tels que des électrons de conversion et des photons X, notamment, pour lesquels la technique est dénommée [Conversion Electron Mössbauer Spectrometry \(CEMS\)](#) et [X-ray Mössbauer Spectrometry \(XMS\)](#), respectivement. Elle est utilisée pour sonder les environnements de l'isotope Mössbauer dans une fine couche de surface d'un matériau, typiquement les 150 premiers nanomètres dans le cas du [CEMS](#). Celle-ci a été employée dès les années 1960 pour mesurer la proportion des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans une grande variété de composés minéralogiques [1, 2]. Elle a été depuis appliquée à une grande gamme de matériaux et nanomatériaux, notamment sous forme de couches minces et multicouches d'épaisseur nanométrique. Depuis les années 2000, des spectromètres Mössbauer basés sur cette technique sont même embarqués sur une grande partie des *rovers* foulant le sol martien en vue d'analyser les différents composés minéraux à base de fer des roches martiennes [3–5].

Pour les matériaux qui nous intéressent dans ce travail, à savoir les couches minces magnétiques à base de fer, la technique [CEMS](#) du ^{57}Fe s'avère particulièrement adaptée. En effet, le [CEMS](#) permet d'accéder, non seulement à l'intensité du champ hyperfin ($\propto$ au moment magnétique), mais aussi directement à son orientation, et ceci quel que soit le type de magnétisme (ferro/antiferro/ferri-magnétisme, ...). Les informations sur la structure magnétique sont dans certains cas inaccessibles par d'autres méthodes. Elles s'avèrent dans d'autres cas complémentaires de celles obtenues par des techniques de caractérisation magnétique de laboratoire (magnétométries [Superconducting QUantum Interference Device \(SQUID\)](#) et [Vibrating-Sample Magnetometer \(VSM\)](#), ...), ou disponibles uniquement sur de grands instruments (diffraction de neutrons, réflectométrie de neutrons polarisés, dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD), ...).

Le fonctionnement global d'un spectromètre [CEMS](#) a été rappelé dans le chapitre précédent. Nous nous intéresserons ici au détecteur en lui-même pour lequel il existe plusieurs technologies possibles, parmi lesquelles celles basées sur des compteurs proportionnels à flux gazeux, et celles basées sur l'utilisation d'un channeltron™. Notons que d'autres types de détecteurs existent, comme les détecteurs à plaques parallèles [6], toroïdaux [7–9] ou à semi-conducteur [5], mais ils sont moins répandus.

Le compteur proportionnel à flux gazeux est le type de détecteur le plus souvent employé pour la technique CEMS. Il a été développé à la fin des années 60 par Fenger [10], et n'est autre qu'une adaptation du compteur de Geiger-Müller du début du XX^e siècle [11, 12]. Ce type de détecteur permet des analyses depuis la température ambiante [13, 14] jusqu'à la température de 77 K [15, 16]. Quelques articles font état de compteurs proportionnels pouvant fonctionner jusqu'à 4,2 K et moins [17–21]. Un dispositif fonctionnant sous un champ magnétique de 3 T a été rapporté dans la littérature [22]. A notre connaissance, un seul dispositif est disponible commercialement pour des analyses CEMS (modèle *RiKon-5* de *WissEl GmBh*), ce qui amène la plupart des laboratoires à développer leur propre instrumentation.

La seconde technologie repose sur l'utilisation d'un **Multiplicateur d'électron à dynode continue ou Channel Electrons Multiplier (CEM)**, appelé aussi couramment channeltronTM permettant des analyses depuis la température de l'hélium liquide (4,2 K) [23, 24] jusqu'à plus de 1200 K [25]. Plus récemment, Augustyns *et al.* [26] ont combiné trois channeltronsTM de manière à maximiser l'angle solide couvert par les détecteurs. Les channeltronsTM fonctionnent sous ultra-vide et sont connus pour leur grande sensibilité et leur stabilité. L'application d'un champ magnétique est possible mais à pour effet de réduire considérablement le rendement du détecteur [26].

Pour finir, les développements instrumentaux autour des détecteurs CEMS ont permis la réalisation de dispositifs permettant des analyses simultanées en géométrie de rétrodiffusion et de transmission [27], ou bien encore permettant l'acquisition simultanée de spectres en CEMS, XMS, et **Gamma Mössbauer Spectrometry (GMS)** [28]. Citons enfin la réalisation d'un montage combinant un compteur proportionnel CEMS et un magnétomètre à effet Kerr magnéto-optique (MOKE) [29].

Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons, dans deux parties différentes, la conception et la réalisation de deux détecteurs CEMS innovants. Le premier, constitué d'un compteur proportionnel à flux gazeux couplé à un module thermoélectrique a pour but de réaliser des mesures CEMS à des températures variant de 250 à 385 K. Il se veut simple d'utilisation et économique et sera dédié à l'analyse de matériaux présentant des transitions magnétiques proches de la température ambiante. Le second dispositif, basé sur un channeltronTM, doit permettre l'acquisition de spectres Mössbauer jusqu'à 4,2 K grâce à un cryostat à circulation d'hélium liquide. Une attention particulière sera portée quant aux dimensions des dispositifs pour permettre leur positionnement dans l'entrefer de l'électro-aimant de 1,4 T du laboratoire.

III.2 Détecteur CEMS couplé à un module thermoélectrique

Cette partie décrit la conception et la réalisation d'un instrument permettant d'effectuer de manière très simple des mesures CEMS dans une plage de température allant de 250 à 385 K, les basses températures étant atteintes sans l'utilisation de fluide cryogénique.

III.2.1 Principe de fonctionnement

Pour la détection des rayonnements Mössbauer rétrodiffusés, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un compteur proportionnel à flux gazeux, couramment utilisé pour effectuer des analyses CEMS à température ambiante. Ce type de détecteur présente une bonne résolution en énergie et est en principe peu perturbé par la présence d'un champ magnétique [22]. Sa mise en oeuvre est relativement simple et par conséquent peu coûteuse. Son principe sera détaillé dans la section a).

Pour l'étude des matériaux présents dans la suite de ce manuscrit, nous avons besoin de balayer une gamme de température proche de l'ambiante, typiquement entre 200 et 400 K. Ce domaine de température est aisément atteignable par des dispositifs basés sur l'effet thermoélectrique, permettant à la fois de chauffer et refroidir par simple inversion de la polarité. Nous reviendrons sur leur fonctionnement plus en détail dans la partie b).

Enfin pour apporter des informations complémentaires sur la structure magnétique des échantillons, il est parfois nécessaire d'appliquer durant les analyses un champ magnétique généré par un électro-aimant. Le laboratoire dispose d'un électro-aimant générant un champ magnétique de 1,4 T avec un entrefer de 40 mm dans lequel le compteur doit être placé. Ceci limite évidemment les dimensions du dispositif et constitue donc une contrainte pour sa conception.

a) Compteur proportionnel à gaz

Un détecteur de rayonnement à gaz se présente d'une manière générale sous la forme d'un cylindre étanche incluant un fil métallique faisant office d'anode et équipé d'une fenêtre laissant passer le rayonnement incident (Fig. III.1). Cette enceinte est remplie d'un gaz dont la nature dépend des particules à détecter. Le fil d'anode est porté à une haute-tension, générant un champ électrique dans l'enceinte, le corps du détecteur fait office de cathode. Les charges électriques induites lors de l'ionisation des molécules de gaz par le rayonnement sont accélérées par le champ électrique et sont alors détectées sous la forme d'une impulsion.

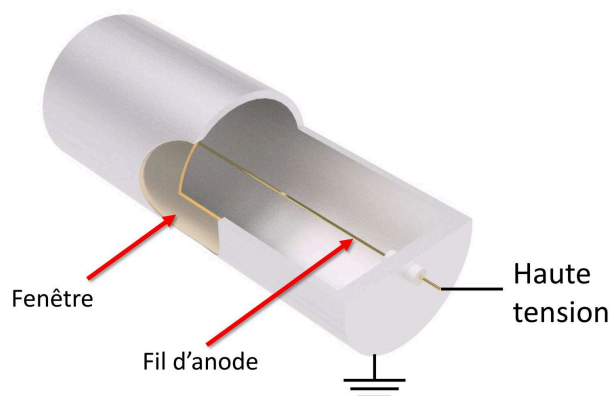


FIGURE III.1 – Schéma d'un compteur à gaz proportionnel classique. L'enceinte étanche est remplie d'un gaz de comptage choisi en fonction du rayonnement à détecter.

Les différents modes de fonctionnement d'un compteur à gaz en fonction de la tension qui lui est appliquée sont représentés figure. III.2. A faible tension, le détecteur est appelé chambre d'ionisation (2). Il présente l'inconvénient de ne pas amplifier les charges et nécessite donc une électronique à très faible bruit. Le palier à plus haute tension correspond au régime de Geiger-Müller (5). Dans ce mode, le détecteur fonctionne en saturation et toute information concernant l'énergie du rayonnement incident est perdue.

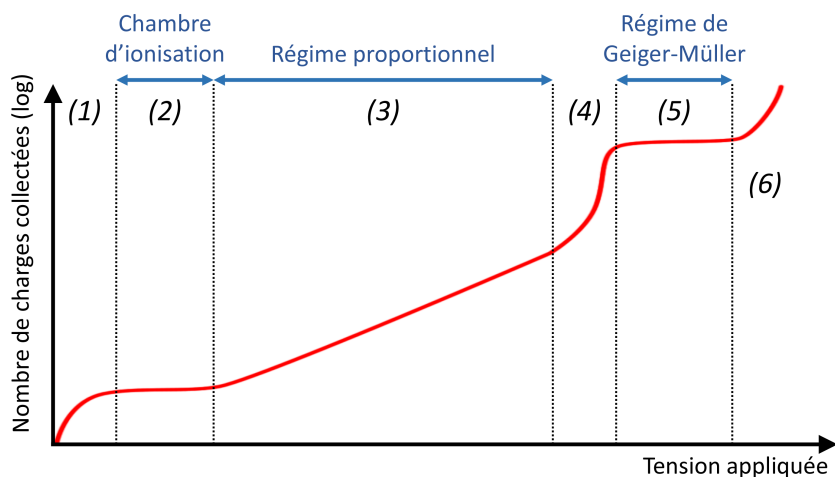


FIGURE III.2 – Les différents régimes de fonctionnement d'un compteur à gaz en fonction de la tension appliquée. (1) Régime de recombinaison partielle (typiquement <100 V). (2) Régime d'ionisation primaire, utilisé dans les détecteurs de type chambre d'ionisation. (3) Régime de proportionnalité, le nombre d'électrons collectés est proportionnel au nombre d'électrons primaires. (4) Régime de semi-proportionnalité (5) Régime de Geiger-Müller, chaque ionisation primaire entraîne une avalanche d'électrons secondaires. (6) Décharges permanentes rendant le détecteur inutilisable. Les régions (1), (4) et (6) n'ont pas d'application pratique.

Le régime qui nous intéresse est donc le régime proportionnel (3) dont le principal avantage réside en la production d'une impulsion électrique directement proportionnelle à l'énergie de la particule détectée. Ce mode de fonctionnement présentant une excellente résolution en énergie, il est fréquemment utilisé dans des détecteurs pour la spectrométrie de rayonnements γ et X faiblement énergétiques. On peut citer aussi l'utilisation de compteurs proportionnels pour la détection d'électrons [30] ou de neutrons en diffractométrie [31].

La figure III.3 présente plus en détail les processus d'ionisation opérant dans ces compteurs. Le rayonnement incident ionise, de manière directe ou indirecte, une molécule de gaz contenue dans l'enceinte créant alors une ou plusieurs paires électron-ion, dites primaires (1). Du fait du champ électrique intense formé par l'anode, les électrons ainsi produits vont être accélérés vers l'anode et les ions vers la cathode. A proximité immédiate de l'anode, à une distance de l'ordre du micromètre, l'intensité du champ électrique est suffisante pour enclencher le processus de multiplication de charge par la formation de paires électron-ion secondaires (2). Les électrons ainsi produits vont être alors suffisamment accélérés pour io-

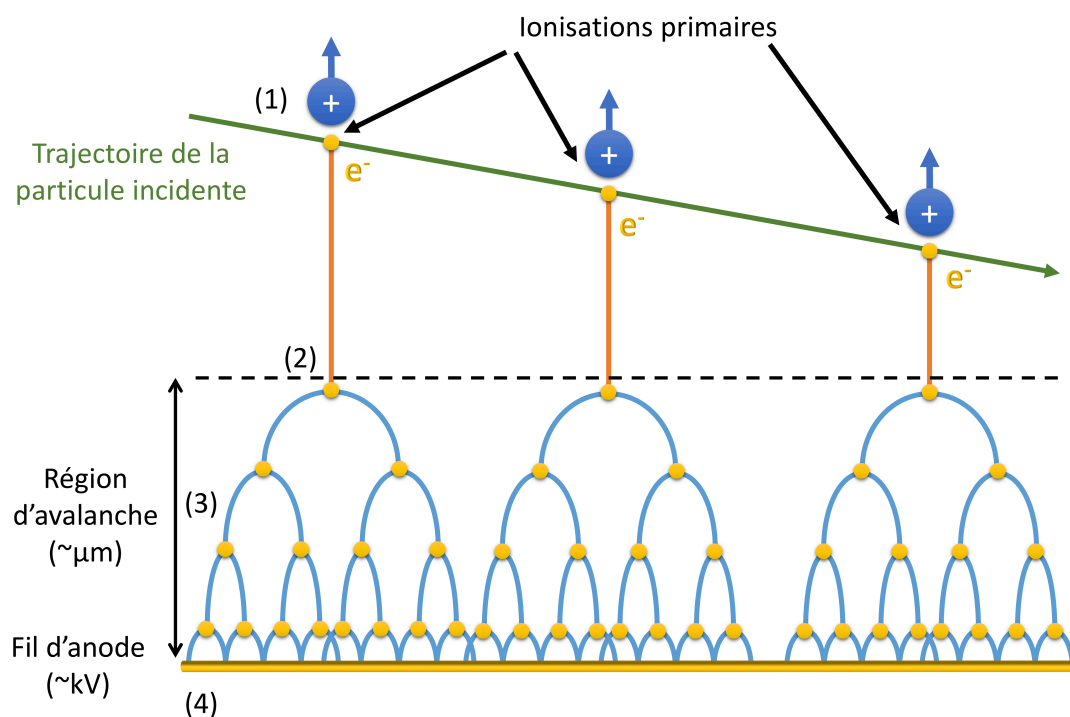


FIGURE III.3 – Schéma de principe du fonctionnement d'un compteur proportionnel. (1) La particule incidente produit l'ionisation d'une molécule de gaz, le cation (en bleu) résultant est attiré vers la cathode. (2) L'électron primaire atteint la région d'avalanche et devient suffisamment énergétique pour ioniser à son tour une molécule de gaz (cations non-représentés). (3) Avalanche électronique (cations non-représentés). (4) Les charges sont collectées sur le fil d'anode.

niser à leur tour d'autres molécules de gaz, et ainsi de suite. Le nombre d'électrons (et d'ions) produit augmente ainsi exponentiellement (3), c'est l'avalanche de Townsend. Ces charges vont finalement être collectées au niveau de l'anode (4). La durée du processus est de l'ordre de quelques microsecondes selon la mobilité du gaz utilisé. Pendant ce temps, appelé *temps mort*, le détecteur est dans l'incapacité de distinguer plusieurs événements. Notons que le signal mesuré en sortie du détecteur est en quasi-totalité produit par la dérive des ions vers la cathode et non par les électrons eux-mêmes qui ne représentent que quelques pourcents du signal utile [32].

Le choix du gaz de remplissage va dépendre de plusieurs facteurs. Tout d'abord, il est nécessaire de limiter au maximum l'introduction d'éléments électronégatifs (comme l'oxygène), car ces derniers ont tendance à former des ions négatifs bloquant le processus de multiplication. On utilise dans la plupart des cas des gaz nobles comme l'hélium ou l'argon. Cependant, plusieurs phénomènes internes impliquant les recombinaisons ion/électron ou la neutralisation des cations sur la cathode, peuvent conduire à la formation de nouveaux électrons «parasites» qui vont contribuer à leurs tours à l'avalanche électronique et donc à augmenter considérablement le niveau de bruit du détecteur. Il est donc impératif de limiter cette avalanche, pour cela on ajoute généralement quelques pourcents d'un gaz polyatomique comme le méthane. Ce gaz, dit de coupure, va permettre notamment un transfert de charges des cations pour éviter leur neutralisation sur la paroi du détecteur.

La spectrométrie Mössbauer par électrons de conversion (CEMS), utilise très largement les compteurs proportionnels à flux gazeux pour la détection des électrons émis lors de la désexcitation des noyaux Mössbauer (cf. fig. II.13). Du fait du très faible libre parcours moyen des électrons dans un gaz, il est nécessaire de placer l'échantillon analysé à quelques millimètres du fil d'anode, et donc à l'intérieur même de la chambre de détection (Fig. III.4). Le gaz de remplissage est alors renouvelé continuellement à l'intérieur de la chambre de détection d'où l'appellation *compteur à flux gazeux*.

Ce système offre la possibilité de changer facilement la nature du gaz de comptage et donc le type de spectrométrie Mössbauer que l'on souhaite réaliser (He+CH₄ pour le CEMS ou Ar+CH₄ en XMS par exemple). Il présente toutefois un inconvénient majeur lorsqu'il s'agit d'analyser l'échantillon sous des conditions particulières, telles qu'aux très basses températures par exemple. En effet, il est alors nécessaire de refroidir l'ensemble du détecteur, ce qui peut conduire à des problèmes de stabilité et des baisses de rendement de ce dernier à des températures cryogéniques comme rencontrés par Sougrati *et al.* [33]. En pratique, les compteurs proportionnels présentent un fonctionnement instable aux températures in-

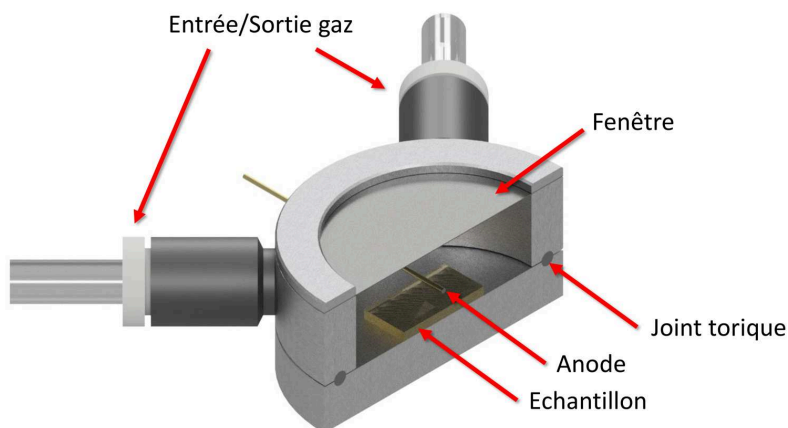


FIGURE III.4 – Vue en coupe d'un compteur à flux gazeux utilisé en CEMS.

férieures à 70 K, et le rendement fortement réduit [20, 33] nécessite de changer de gaz de remplissage [34, 35].

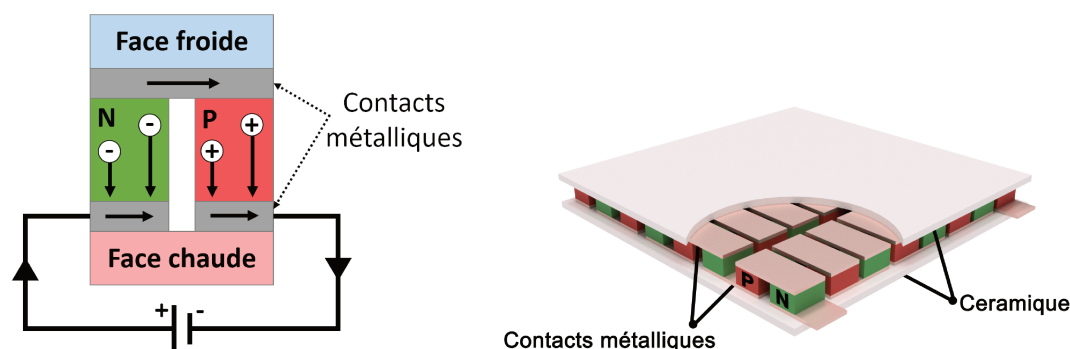
Pour finir, précisons que l'ensemble des paramètres de fonctionnement, notamment la tension de service, sont très dépendants de la géométrie du détecteur, du type de gaz utilisé, de la température de fonctionnement et, particulièrement pour le CEMS, de la nature conductrice ou isolante de l'échantillon.

b) Module Peltier - Effet thermoélectrique

L'effet thermoélectrique ou effet Peltier, découvert en 1834 par Jean-Charles Athanase Peltier, consiste en la conversion d'un courant électrique en un gradient thermique dans un matériau. Il apparaît lorsqu'un courant électrique parcourt la jonction entre deux métaux ou deux semi-conducteurs de nature différente. Contrairement à l'effet Joule, cet effet est thermodynamiquement réversible. Le comportement réciproque, nommé effet Seebeck, conduit à la génération d'une différence de potentiel lorsqu'il existe une différence de température entre les deux matériaux.

La figure III.5a présente le principe de fonctionnement d'un couple thermoélectrique composé de deux plots semi-conducteurs dopés n et p reliés par un contact métallique. Lorsqu'une tension électrique est appliquée, les électrons circulent de la zone dopée p vers la zone dopée n, créant une différence de température entre les deux faces du dispositif.

Un module Peltier, aussi appelé **ThermoElectric Cooler (TEC)**, est composé de deux plaques d'un matériau thermoconducteur mais isolant électrique, généralement Al_2O_3 . Entre ces plaques est placé un ensemble de couples thermoélectriques connectés électriquement en série (et thermiquement en parallèle) comme présenté sur la figure III.5b.



(a) Représentation schématique du fonctionnement d'un couple thermoélectrique.

(b) Module Peltier dans son ensemble, réalisé à partir d'une multitude de couples thermoélectriques montées en série.

FIGURE III.5 – Détail d'un module thermoélectrique ou module Peltier.

Les TEC peuvent être utilisés aussi bien pour refroidir un dispositif que pour le chauffer et ceci, sans avoir à retourner physiquement le module puisqu'une simple inversion de la polarité d'alimentation est suffisante. Bien que leur rendement soit très faible ($<10\%$), ces modules sont capables de faire varier la température de plusieurs dizaines de kelvins autour de l'ambiante. Pour de meilleures performances, les modules Peltier peuvent être empilés sur deux ou trois étages, mais il est alors nécessaire de veiller à un étagement correct des puissances.

Leur robustesse sur le long terme fait qu'ils sont utilisés dans des applications demandant fiabilité et précision, tel que le maintien en température de diodes laser ou de capteurs CCD avec une précision de l'ordre de $0,001\text{ K}$ [36] ou réciproquement, comme générateur thermoélectrique (Radioisotope Thermoelectric Generator (RTG)) pour les sondes / rovers spatiaux lorsque les panneaux solaires se révèlent insuffisants, tel que lors des missions Cassini ou New Horizons [37].

Les principales caractéristiques d'un module Peltier sont sa puissance (quelques dizaines de watts) et la différence de température maximale entre ces deux faces (de l'ordre de 100 K). Pour obtenir une capacité de refroidissement maximale sur la face froide, il est donc nécessaire de dissiper les calories de la face chaude et de limiter au maximum les ponts thermiques possibles entre les deux faces.

Un des avantages notables de ces modules en vue de leur utilisation en spectrométrie Mössbauer réside en l'absence totale de vibrations, sources de perte de résolution sur les spectres. A cela s'ajoute des avantages en terme de coût et de simplicité d'utilisation de part l'absence de fluide cryogénique et de maintenance. Pour nos besoins, ils présentent égale-

ment un excellent rapport *encombrement* sur *capacité de refroidissement*, nécessaire pour la minimisation de la taille du dispositif et son intégration dans l'entrefer d'un électroaimant standard. Enfin, ils sont largement disponibles commercialement sous des formes et des tailles très variées, facilitant leur intégration.

III.2.2 Réalisation pratique

a) Aspect mécanique

La figure III.6a présente une vue schématique du détecteur CEMS à module thermoélectrique que nous avons développé.

Le détecteur est formé de deux parties. Le premier module correspond au compteur proportionnel à flux gazeux et est chargé de la détection des rayonnements rétrodiffusés par l'échantillon. Son corps en aluminium est traversé par un fil de tungstène recouvert d'or, de 50 μm de diamètre, faisant office d'anode. Ce fil est isolé électriquement par une gaine

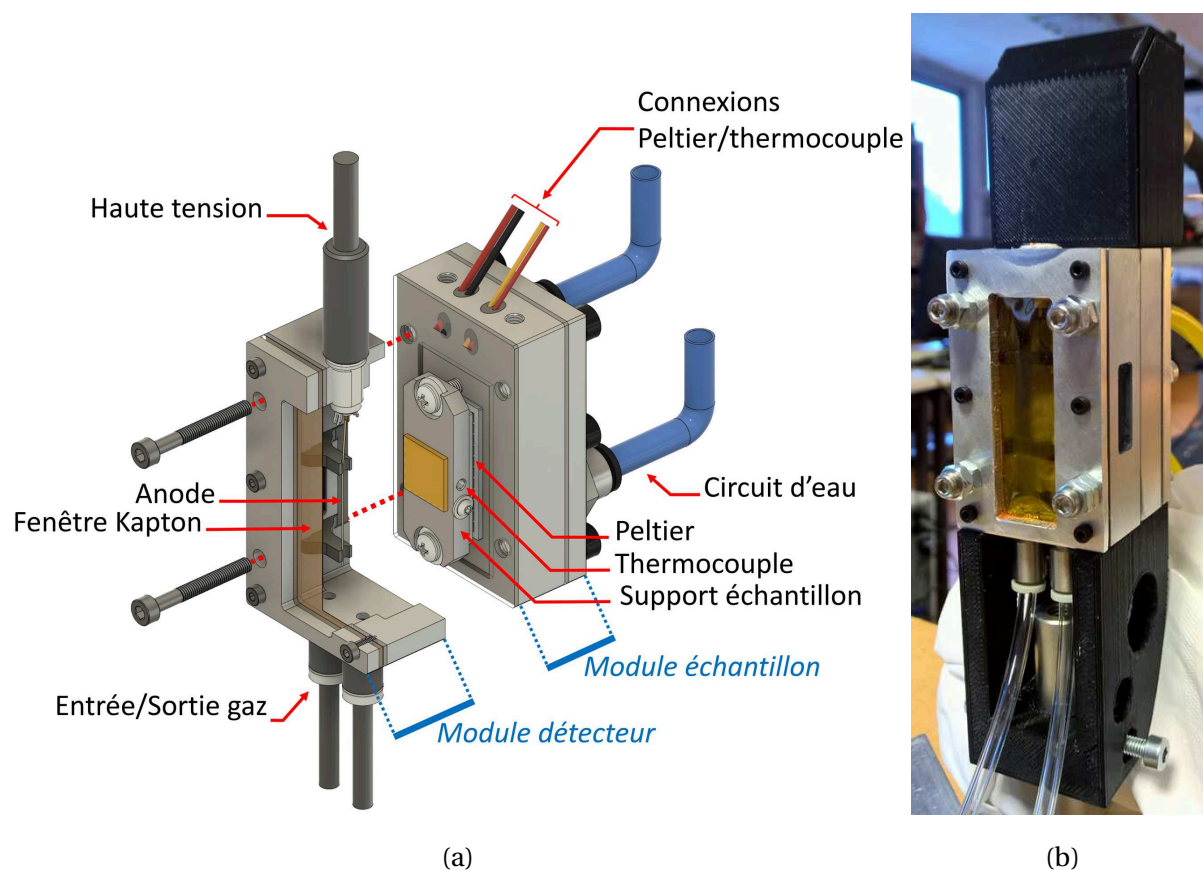


FIGURE III.6 – Vue schématique en coupe du détecteur CEMS à module thermoélectrique (a) et photographie du dispositif réalisé en condition de fonctionnement (b).

en [Polytétrafluoroéthylène ou Téflon \(PTFE\)](#) sur toute sa longueur, à l'exception de la partie survolant l'échantillon. Il est supporté par une pièce en [Acrylonitrile Butadiène Styrène \(ABS\)](#) de manière à être positionné à quelques millimètres de la surface de l'échantillon. Une large ouverture de forme rectangulaire est présente en face avant afin de laisser passer le rayonnement γ pour des angles d'incidence variant de 0 à 60° par rapport à la normale de l'échantillon. Deux fenêtres latérales sont également présentes pour permettre l'application d'un champ magnétique. L'ensemble de ces fenêtres sont scellées par un film de Kapton de 100 μm d'épaisseur. Le choix s'est porté sur ce polymère car il reste stable sur une large plage de température, typiquement de 5 à 700 K, soit bien au-delà des spécifications de notre système. Le module supporte également la connectique pour la circulation du gaz de comptage et la connexion haute-tension pour la polarisation du fil d'anode.

Le second module s'occupe de la mise en température de l'échantillon. Pour cela, le dispositif thermoélectrique est pris en sandwich entre le support échantillon et le refroidisseur chargé de dissiper les calories de sa face chaude. Ce dernier est formé d'un bloc d'aluminium fraisé de manière à permettre une circulation d'eau. Le choix du refroidissement par circulation liquide s'est imposé par les fortes contraintes de taille du dispositif et la nécessité de limiter les vibrations au maximum. Afin de limiter les ponts thermiques entre les deux faces du [TEC](#) pouvant fortement impacter ses performances en refroidissement, le support-échantillon est relié au reste du module par deux vis en polymère de faible conductivité thermique. La mise à la masse du support échantillon, qui fait ici office de cathode, est assurée par un mince fil de cuivre. La mesure de la température se fait par un thermocouple de type K inséré dans le support-échantillon. Les fils de connexions du [TEC](#) et du thermocouple sont extraits par deux perçages à 45° sur le dessus du module, puis scellés par du silicone. Les deux parties sont fixées par l'intermédiaire de quatre vis et l'étanchéité est assurée par des joints en silicone haute-température.

Le détecteur au complet fait 36 mm de large, ce qui permet de le glisser dans l'entrefer de l'électro-aimant de 1,4 T du laboratoire. Une photographie du dispositif final est présentée en figure [III.6b](#). On peut y voir le détecteur monté sur son support pour des mesures en incidence normale et sur le dessus, le boîtier plastique regroupant la connectique pour l'alimentation du [TEC](#) et du thermocouple.

b) Électronique de commande

Pour un fonctionnement idéal du dispositif, il est nécessaire de limiter autant que possible les parasites électromagnétiques pouvant être générés par le fonctionnement du TEC. Ce dernier étant situé dans la chambre du détecteur, il peut augmenter considérablement le bruit électronique de détection jusqu'à rendre le compteur inopérant (le fil d'anode jouant le rôle d'une antenne). Par ailleurs, nous avons besoin de garantir une isolation galvanique du fait de la présence à proximité du TEC du fil d'anode porté à plus d'un kilovolt (des arcs électriques entre ce dernier et l'échantillon pouvant se produire lors d'effets d'avalanche si le compteur devient instable). Les solutions de contrôle de modules TEC disponibles dans le commerce ne présentent pas les caractéristiques suffisantes pour notre application et se révèlent donc inadaptées, c'est pourquoi nous avons pris le parti de développer notre propre électronique de commande à faible bruit.

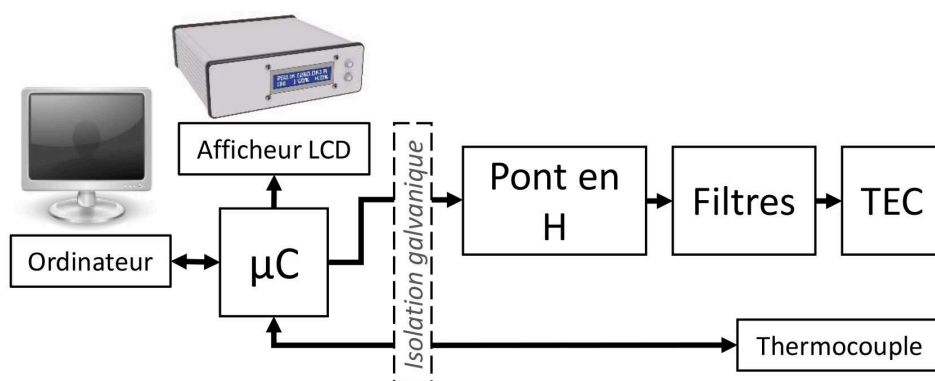


FIGURE III.7 – Schéma fonctionnel de la carte de commande du module TEC.

La figure III.7 présente le schéma fonctionnel de l'électronique développée à cet effet. La carte s'articule autour d'un micro-contrôleur (μC) *ATMega32u4* du fondeur Atmel gérant nativement les communications USB vers l'ordinateur de commande.

L'isolation galvanique entre les parties logique et puissance est assurée par deux isolateurs numériques de la famille *ADuM140x* de chez Analog Devices, garantissant une protection jusqu'à 2,5 kV.

La lecture du thermocouple est réalisée par le circuit intégré *MAX31856* de Maxim Integrated, communiquant avec le micro-contrôleur par le protocole [Serial Peripheral Interface \(SPI\)](#). Cette puce s'occupe de l'ensemble de la tâche, notamment de l'amplification, de la compensation de la jonction froide et de la numérisation du signal sur 19 bit, permettant d'obtenir une résolution inférieure à 0,01 K.

La puissance est apportée par une alimentation (à découpage pour des raisons de coût) externe fournissant jusqu'à 60 W sous 7,5 V. La gestion de la puissance et de la polarité d'alimentation du module **TEC** est réalisée par l'intermédiaire de deux demi-ponts en H de référence *BTN8982*, permettant de piloter des charges allant jusqu'à 10 A pour des tensions comprises entre 4 V et 15 V, soit 150 W. Ces ponts sont contrôlés par le micro-contrôleur via des signaux à **Modulation de Largeur d'Impulsion, ou *Pulse Width Modulation* (PWM)** de 62 kHz. Cette méthode permet d'obtenir un rendement élevé bien qu'elle soit réputée générer énormément de parasites du fait de la succession de fronts raides. Pour contrer cet effet, et du fait de l'impossibilité de blinder efficacement le module **TEC** dans l'espace-échantillon, un étage de filtrage a été ajouté en sortie de la carte électronique.

Le bruit résiduel mesuré en fonctionnement à 75 % de la charge maximale est présenté en figure III.8. La mesure en sortie de la carte électronique (Fig. III.8a.) montre la persistance d'impulsions à une fréquence 62 kHz issue de la régulation **PWM** avec une amplitude de l'ordre de ± 50 mV. Les parasites à plus haute fréquence, et les transitoires pouvant s'élever jusqu'à 1 V crête-à-crête, provenant de l'alimentation à découpage externe sont suffisamment atténués par l'étage de filtrage. Notons que ne disposant pas de sonde adéquate pour une mesure précise, il est fort probable que ces valeurs soient fortement sur-évaluées. Au final, le bruit en sortie de la chaîne d'acquisition complète, comprenant la préamplification et l'amplification (Fig. III.8b.) ne montre aucune trace d'un signal provenant de la gestion du **TEC**. Le niveau de bruit moyen est tout à fait comparable à celui mesuré sur les détecteurs utilisés habituellement au laboratoire.

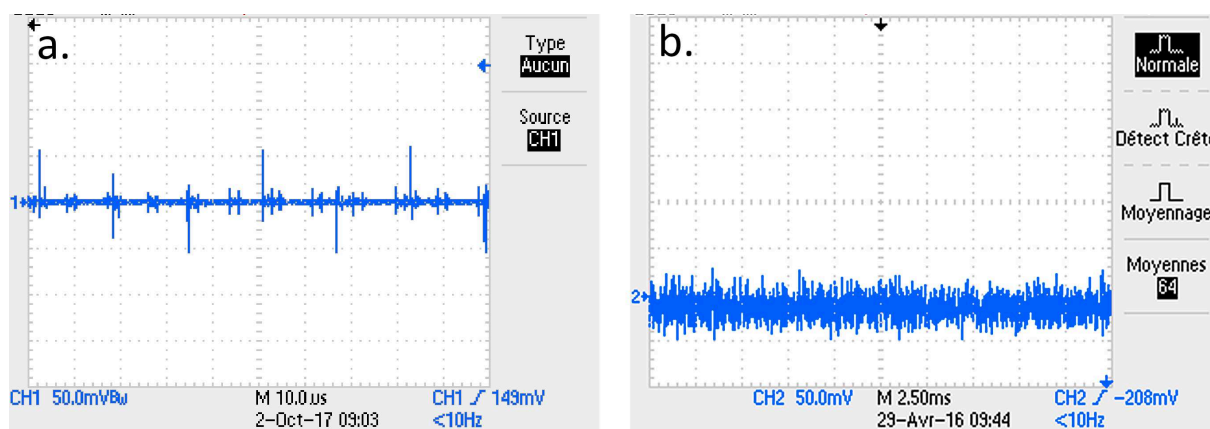
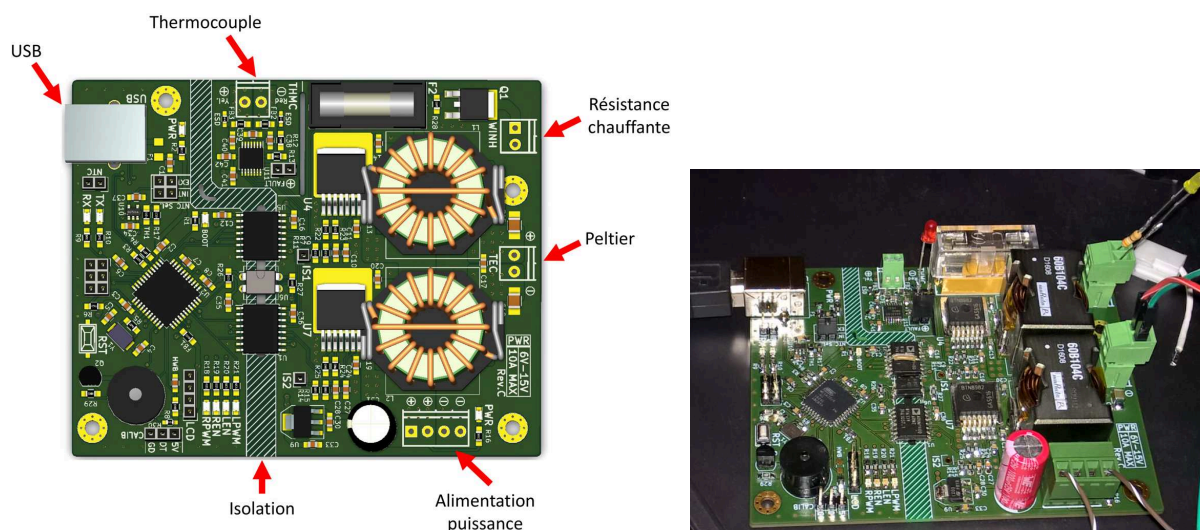


FIGURE III.8 – Bruit électronique lié à l'alimentation du module **TEC**. *a.* en sortie de la carte électronique *b.* en sortie de la chaîne d'acquisition après amplification. Les pics parasites sont correctement atténués par l'étage de filtrage.

Notons que la carte électronique possède une sortie permettant de piloter une charge additionnelle de quelques ampères (en plus du module [TEC](#)). Cette sortie était à l'origine prévue pour contrôler une résistance chauffante dont le rôle était d'éviter la condensation sur la fenêtre du compteur, ce qui après essai s'est avérée inutile.

La conception de la carte a été entièrement conçue à l'aide de la suite logiciel open-source *KiCad* (Fig. [III.9a](#)), développée par le [Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire \(CERN\)](#). La fabrication du circuit imprimé a été confiée à une société tierce. Une photographie de la carte après implantation et soudure des composants est présentée figure [III.9b](#). L'ensemble est placé dans un boîtier métallique, visible sur la figure [III.10](#), assurant un blindage électro-magnétique. Un afficheur LCD placé en face avant permet un retour rapide d'informations sur l'état du système (température de l'échantillon, puissance du [TEC](#), etc...).



(a) Vue 3D du [circuit imprimé \(PCB\)](#) récapitulant les principales fonctions. (b) Photographie de la carte électronique lors de sa phase de mise au point.

FIGURE III.9 – Électronique faible bruit développée pour la commande du module [TEC](#).



FIGURE III.10 – Boîtier contenant la carte électronique de gestion du module [TEC](#) du compteur [CEMS](#).

c) Logiciel de contrôle

Le micro-contrôleur présent sur la carte est programmé en langage C. Un logiciel a été développé pour gérer l'ensemble du dispositif, à savoir la lecture des sondes de température, la gestion de l'alimentation du TEC, la régulation **Proportionnel, Intégral, Dérivé (PID)** et la partie USB pour la communication avec l'ordinateur de commande.

Une application, développée en C# est chargée de l'interface utilisateur. Elle gère la configuration de la carte, la récupération et l'exploitation des données des sondes de température. Un historique de plusieurs heures est disponible pour suivre l'évolution de la température de l'échantillon, de la puissance utilisée par TEC et de la température de la jonction froide pour l'étalonnage (automatique) du thermocouple. Une capture d'écran de l'interface du logiciel réalisé est présentée sur la figure III.11.

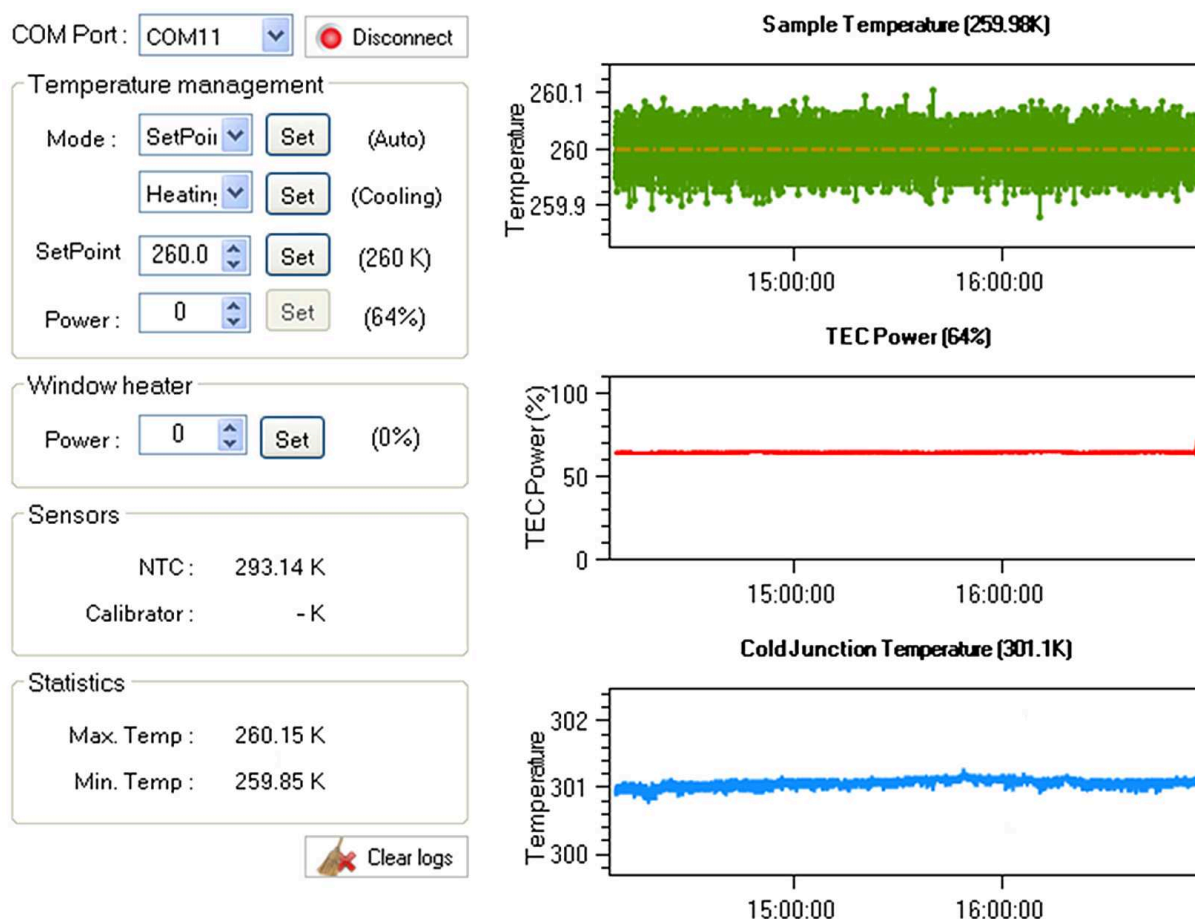


FIGURE III.11 – Logiciel de contrôle de la carte électronique

III.2.3 Premiers essais du dispositif final

a) Performances thermiques

Les performances thermiques d'un TEC étant intimement liées aux conditions ambiantes, elles seront caractérisées par la grandeur Δ_T , correspondant à la différence entre la température ambiante et la température de l'échantillon.

Les premiers essais de refroidissement du dispositif final avec le support échantillon exposé à l'air libre (*i.e.* sans la chambre de détection installée) ont permis l'obtention d'un Δ_T maximal de l'ordre de -48 K, (soit 244 K pour $T_{amb} = 19^\circ\text{C}$). L'ajout de la partie détecteur et surtout de la circulation du gaz de comptage (qui est à température ambiante) conduit nécessairement à une baisse des performances mais elles restent toutefois honorables puisqu'il est possible d'atteindre aisément un Δ_T de -43 K (soit 250 K pour $T_{amb} = 19^\circ\text{C}$). Ces performances sont tout à fait correctes si l'on considère que le module TEC ne comporte qu'un seul étage. Elles pourront être facilement doublées par l'utilisation d'un TEC multi-étagés.

En mode chauffage, la température de fonctionnement est limitée car un TEC peut commencer à se dégrader à des températures supérieures à 100°C . Nous avons cependant pu le tester avec succès à une température de 385 K (112°C) pour une durée de quelques heures sans altération notable des capacités de refroidissement. Pour une utilisation prolongée, une température d'opération maximale de 370 K est conseillée. On peut noter que si la circulation d'eau dans le refroidisseur n'est pas utile pour atteindre les hautes températures, elle reste cependant appréciable pour maintenir le corps du détecteur à température ambiante.

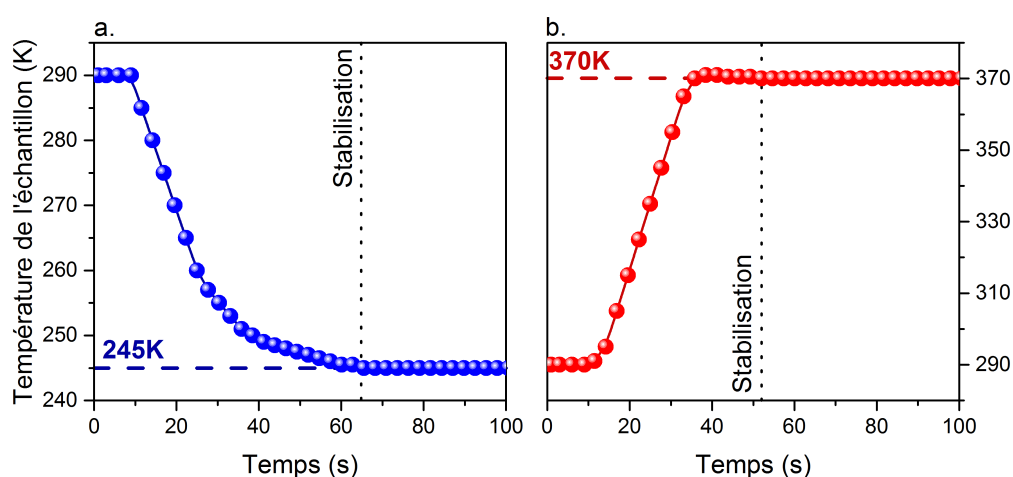


FIGURE III.12 – Réponse à l'application d'une température de consigne au détecteur CEMS à module TEC. *a.* Mode refroidissement avec consigne de 245 K. *b.* Mode chauffage avec consigne de 370 K.

L'évolution de la température de l'échantillon suite à l'application d'une température de consigne est présenté sur la figure III.12a. pour le mode refroidissement et sur la figure III.12b. pour le mode chauffage. Les paramètres du régulateur PID ont été réglés de manière à obtenir une montée/descente rapide de la température tout en contenant le dépassement de la température consigne à moins de 0,5 K. En mode refroidissement, la température minimale est obtenue en un peu plus d'une minute. On constate que la descente en température étant plus lente que la montée. Aucun dépassement de consigne n'est visible dans ce mode. En configuration de chauffage, la température maximale de fonctionnement est atteinte un peu plus rapidement et un dépassement de consigne inférieur à 1 K est constaté. Ces durées permettent une mise en service rapide du détecteur. L'amplitude de variation de la température relevée lors de l'acquisition d'un spectre de plusieurs jours est de l'ordre de $\pm 0,1$ K (la figure III.11 en présente un échantillon de 3 h), ce qui est plus que suffisant pour la plupart des études de matériaux par CEMS. Notons que la fréquence de ces variations étant de plusieurs hertz, elles sont certainement liées à du bruit lié à la mesure de la tension du thermocouple (le câble utilisé n'est pas blindé) et non à un changement réelle de la température de l'échantillon.

b) Efficacité du compteur proportionnel à flux gazeux

Hors champ magnétique

Le spectre Mössbauer d'un échantillon référence de α -fer naturel à température ambiante et sans champ magnétique appliqué est présenté sur la figure III.13a. On obtient bien un sextuplet caractéristique de l'éclatement des niveaux nucléaires du ^{57}Fe par effet Zeeman nucléaire. La valeur de la largeur des raies déduites de l'ajustement du spectre par des raies lorentziennes est de $0,28 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, et est comparable avec les valeurs obtenues sur la même chaîne d'acquisition par d'autres compteurs proportionnels à flux gazeux du laboratoire. La statistique de comptage est correcte au regard du temps de mesure (environ 4 h pour une source d'activité $\approx 1 \text{ GBq}$) et le spectre ne montre pas de composante parasite indésirable.

Des analyses sous diverses températures ont été réalisées sur une couche mince de 70 nm d'épaisseur de ferrite de gallium de composition $\text{Ga}_{0,45}\text{Fe}_{1,55}\text{O}_3$ épitaxiée sur STO (1 1 1). Cet échantillon, enrichi en ^{57}Fe , a été élaboré par *ablation laser pulsé* ou *Pulsed Laser Deposition (PLD)* par Christophe Lefevre, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Nathalie Viart de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) de Strasbourg.

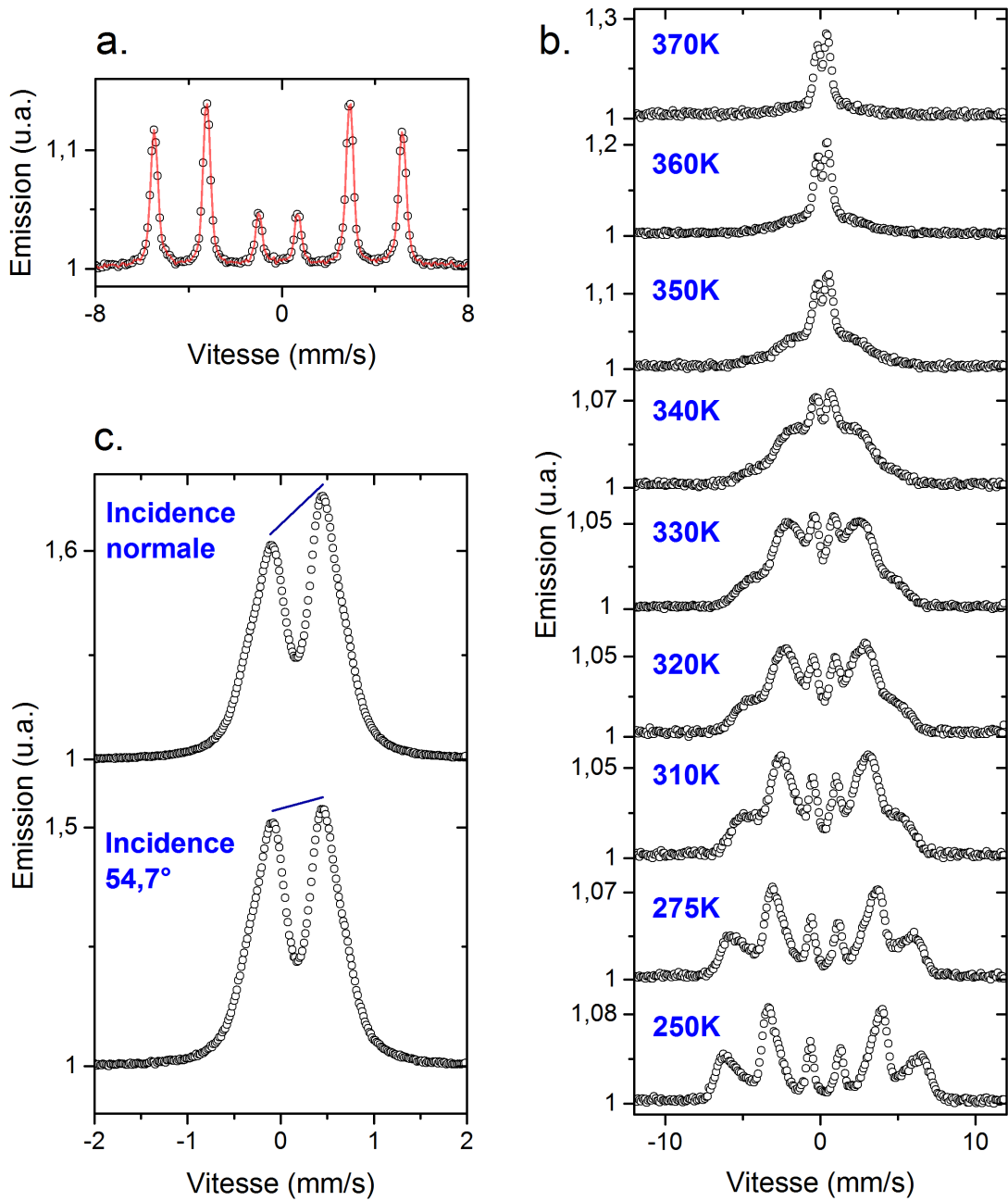


FIGURE III.13 – (a) Spectre d'un étalon de α -Fe à température ambiante et sous incidence normale. Exemples d'application du détecteur CEMS à module TEC sur une couche mince ferrimagnétique de $\text{Ga}_{0.45}\text{Fe}_{1.55}\text{O}_3$ d'épaisseur 70 nm épitaxiée sur STO (111) : (b) comptage sous incidence normale pour des températures variant de 370 à 250 K et (c) comptage sur une gamme de vitesse réduite à 370 K sous incidence normale et sous incidence de $54,7^\circ$. Dans le premier cas, une transition de mise en ordre de l'état paramagnétique vers l'état ferrimagnétique est mise en évidence. Dans le second cas, la variation d'intensité relative des raies du doublet paramagnétique montre une orientation préférentielle du gradient de champ électrique dans l'échantillon.

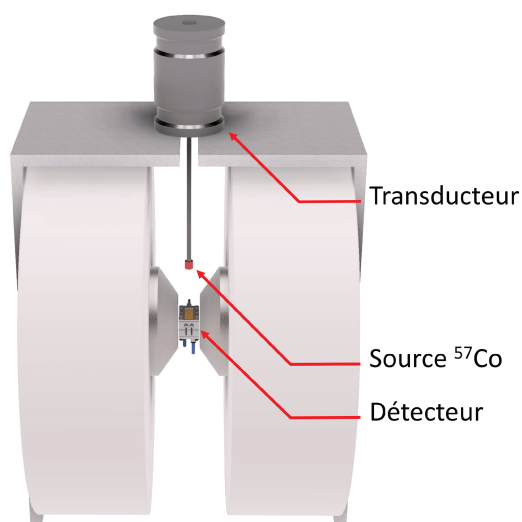
Le ferrite de gallium est un oxyde supposé multiferroïque, présentant un ferrimagnétisme avec une température de mise en ordre proche de l'ambiante ($T_N = 370\text{ K}$ dans le massif pour la composition $\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$). Les spectres Mössbauer réalisés à l'aide du détecteur CEMS à module TEC pour cet échantillon sous incidence normale et sur toute la gamme de température de fonctionnement sont présentés sur la figure III.13b. La durée d'acquisition étant la même (3 h) pour chaque température, l'excellente qualité statistique des spectres montre qu'il n'y a pas de variation significative de l'efficacité de détection avec la température.

Le spectre à 370 K se présente sous la forme d'un doublet quadripolaire, indiquant un état paramagnétique de la couche de GaFeO_3 (GFO). Au fur et à mesure que la température baisse, l'aire relative du doublet diminue au profit d'une composante magnétique à raies larges, mettant en évidence une progressive mise en ordre magnétique. A 250 K, le doublet a quasiment disparu et le spectre Mössbauer est constitué d'un sextuplet à raies larges, signe que les environnements magnétiques des ions Fe^{3+} sont distribués sur différents environnements cationiques.

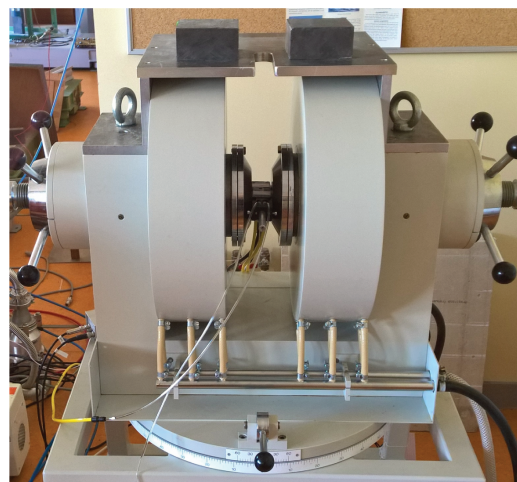
La figure III.13c. montre des spectres réalisés à 375 K, *i.e.* dans l'état paramagnétique, dans une gamme de vitesse plus réduite, pour deux configurations d'incidence du faisceau γ . Les temps de comptages sont identiques (3 h). On constate qu'il n'y a quasiment pas de variation du rapport signal sur bruit lorsque l'incidence du faisceau est modifiée. La large fenêtre d'entrée du rayonnement γ du détecteur et ses dimensions réduites lui permettent en effet de ne pas occulter le faisceau incident et d'amener la source Mössbauer au plus proche, conservant ainsi un flux de photons γ incident maximal. Le changement d'intensité relative des raies du doublet paramagnétique pour les deux configurations de mesure montre une orientation préférentielle du gradient de champ électrique dans l'échantillon. Ces mesures haute-résolution montrent aussi que la forme générale du spectre est plus complexe qu'un simple doublet. Le spectre est en effet la résultante de plusieurs contributions quadripolaires, et donc de différents environnements des ions Fe^{3+} , dont la distribution cationique reste cependant très difficile à déterminer dans l'état paramagnétique en raison du fort recouvrement des diverses composantes.

Sous champ magnétique

La figure III.14 présente le positionnement du détecteur CEMS à module TEC dans l'entrefer de l'électro-aimant du laboratoire. Celui-ci permet d'appliquer un champ magnétique de valeur maximum 1,4 T dans le plan de l'échantillon. Des pôles de 10 cm de diamètre as-



(a) Vue 3D du positionnement de la source radioactive par rapport au détecteur.



(b) Photographie du montage (source radioactive non présente).

FIGURE III.14 – Montage du détecteur CEMS à module TEC dans l'entrefer d'un électro-aimant de 1,4 T pour spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique appliqué. Le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon.

surent une parfaite homogénéité des lignes de champ magnétique sur tout le volume du détecteur. Le transducteur chargé de moduler la vitesse de la source radioactive se retrouve éloigné du détecteur en raison de son encombrement. Cela permet toutefois d'éviter que le champ magnétique de l'électro-aimant ne vienne perturber son fonctionnement. Une tige en bakélite d'une vingtaine de centimètres de longueur est utilisée pour rapprocher la source de ^{57}Co du détecteur, tout en restant en dehors des pôles de l'électro-aimant. La source Mössbauer ne doit pas en effet ressentir le champ magnétique appliqué, sous peine d'une altération de son spectre d'émission. Un rapprochement de la source au plus près de l'échantillon nécessiterait le recours à une bobine de compensation pour annuler le champ magnétique à la position de la source. Notons que la collimation du faisceau γ incident est assurée par un écran en plomb de 10 mm d'épaisseur présentant un orifice de 3 mm de diamètre et fixé directement sur la fenêtre du détecteur.

La figure III.15b présente les spectres CEMS obtenus à température ambiante et sous incidence normale pour un film de fer métallique oxydé, avant et après application d'un champ magnétique de 1,4 T. Le film est enrichi à 95 % en ^{57}Fe . Les spectres se composent d'un sextuplet magnétique typique du fer-*alpha* ($B_{\text{hf}} = 33 \text{ T}$ et $\delta = 0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) et d'un doublet paramagnétique attribué à un oxyde de type FeO ($\Delta E_Q = 0,71 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $\delta = 0,36(5) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Le spectre hors-champ présente une statistique correcte après environ 12 h de comptage.

Ce temps de comptage est plus élevé que lors des expériences précédentes en raison de la baisse du flux de photons liée à l'éloignement de la source radioactive.

Le spectre réalisé sous champ magnétique appliqué de 1,4 T montre un resserrement du sextuplet magnétique. La valeur du champ hyperfin effective déduite de l'ajustement du spectre est de 31,6 T, en accord avec la valeur du champ magnétique appliqué et un alignement colinéaire entre les champs ($B_{\text{eff}} = B_{\text{hf}} - B_{\text{app}}$). Cet alignement colinéaire se traduit aussi au niveau de l'intensité relative des raies par une augmentation du rapport R_{23} vers une valeur proche de 4, traduisant la réorientation des moments magnétiques dans une direction perpendiculaire au faisceau γ incident, et donc parallèle au champ magnétique appliqué.

On note cependant une baisse significative du rapport signal sur bruit pour le spectre à 1,4 T. Cette baisse est sans doute liée à la force de Lorentz déviant les charges dans le gaz du détecteur avant leur arrivée dans la zone d'avalanche proche du fil d'anode. Cet effet n'a pas été observé par Fujii *et al.* [22] car le champ magnétique est appliqué hors du plan de la couche, annulant la force de Lorentz.

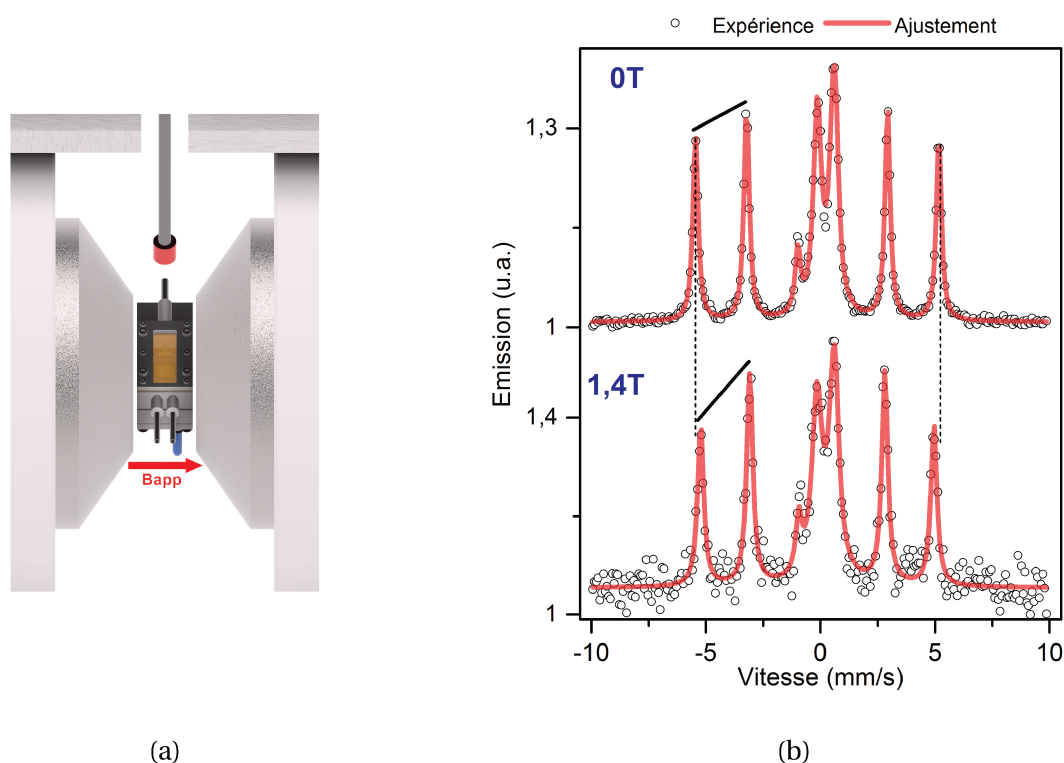


FIGURE III.15 – Direction du champ magnétique appliqué (a) et spectres Mössbauer à 295 K d'une couche de fer oxydée sans champ magnétique et sous 1,4 T (b). On observe la diminution attendue du champ hyperfin effectif et un changement dans l'intensité relative des raies du sextuplet magnétique sous l'influence du champ magnétique appliqué, mais aussi une baisse du rendement du détecteur.

III.3 Détecteur CEMS basse température à channeltron™

Nous décrivons dans cette partie, la conception et fabrication d'un nouveau détecteur capable de réaliser des analyses CEMS à très basse température, *i.e.*, jusqu'à 4,2 K. Jusqu'à présent, le laboratoire disposait d'un montage CEMS capable d'obtenir des spectres à une température limitée à 40 K. Ce système, développé par Sougrati *et al.* [33], est basé sur un compteur proportionnel à flux gazeux plongé dans un cryostat avec circulation d'He en cycle fermé fourni par un cryogénérateur. Le système est malheureusement bien trop imposant pour être utilisé dans un électro-aimant. La température minimale atteignable est essentiellement liée à l'instabilité du compteur à gaz devant fonctionner à l'hélium pur, et à la chute du gain associée. Pour palier ces problèmes de fonctionnement des compteurs proportionnels à flux gazeux à très basse température, nous avons choisi d'explorer une autre technologie de détection des électrons, à savoir l'utilisation d'un multiplicateur d'électrons à dynode continue (ou *Channel Electron Multiplier*), plus communément appelé channeltron™.

III.3.1 Multiplicateur d'électron à dynode continue

Un multiplicateur d'électron à dynode continue, que nous appellerons channeltron™ par la suite par commodité, est un dispositif permettant la détection de particules chargées (ion ou électron). Ces détecteurs sont largement utilisés en spectroscopie de masse. Ils sont particulièrement intéressants pour leur large plage d'utilisation, étant capables de détecter des particules chargées positive ou négative suivant la polarisation qui leur est appliquée, et peuvent fonctionner suivant plusieurs modes de détection (comptage d'impulsion, analogique) en fonction de l'électronique qui leur est associée.

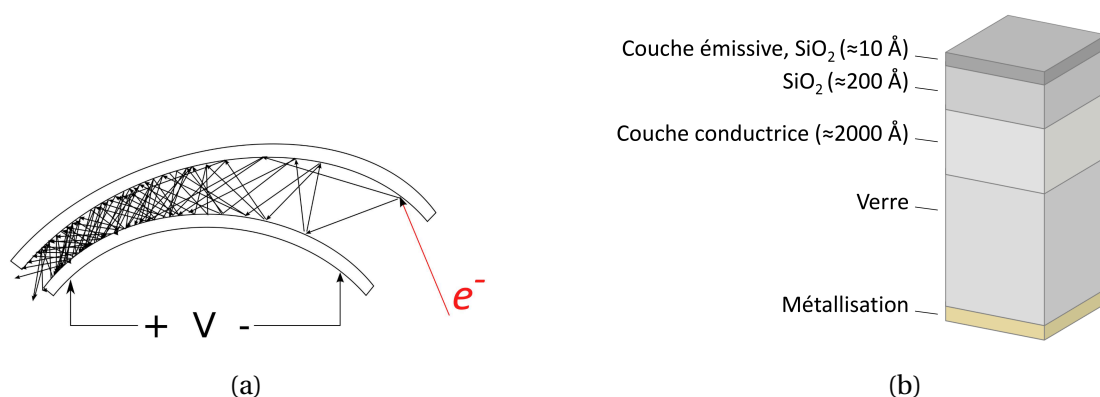


FIGURE III.16 – Principe de fonctionnement, d'après [38] (a) et constitution d'un channeltron™ (b).

La figure III.16a présente le principe de fonctionnement de ce type de détecteur, que l'on polarise en appliquant une tension entre les deux extrémités. Lorsqu'une particule frappe la paroi interne du channeltron™, constituée d'un empilement de couches de différents matériaux (Fig. III.16b), il se produit la création d'un électron par émission secondaire. Ce dernier est accéléré par un champ électrique régnant dans le canal et va frapper de nouveau la paroi du détecteur, conduisant à l'émission d'un ou plusieurs électrons secondaires. Ce processus se répète ainsi des dizaines de fois ce qui engendre au final un gain très élevé, généralement supérieur à 10^8 .

Du fait du très grand nombre d'électrons parcourant l'intérieur du détecteur, il existe une très forte probabilité d'ionisation de molécules de gaz présentes dans le canal. Ces ions, chargés positivement, seraient alors expulsés vers l'entrée du détecteur, du fait du champ électrique intense, et risquerait d'entrer en collision avec la paroi, générant à leur tour des électrons secondaires augmentant fortement le bruit du détecteur ou risquant de le saturer. Ces ions peuvent aussi être rapidement éjectés du canal et venir endommager l'échantillon en cours d'analyse. Pour contrer ce phénomène, les channeltron™ présentent des canaux incurvés et doivent impérativement fonctionner sous un vide poussé, de l'ordre de 1×10^{-6} mbar.

Le channeltron™ que nous avons employé est présenté figure III.17a. Il s'agit du modèle CEM5901 de chez *Photonis*. Il repose sur une conception particulière, nommée Spiraltron™, qui regroupe six canaux spirales en un seul détecteur (Fig. III.17b). Cela procure une surface collectrice élevée, assurant à la fois une grande sensibilité et une longue durée de vie, tout en limitant au maximum le problème d'"ion-feedback". Cette conception lui permet de fonctionner à des pressions inférieures à 9×10^{-4} mbar, là où les channeltron™ classiques nécessitent une pression inférieure de une à deux décades.

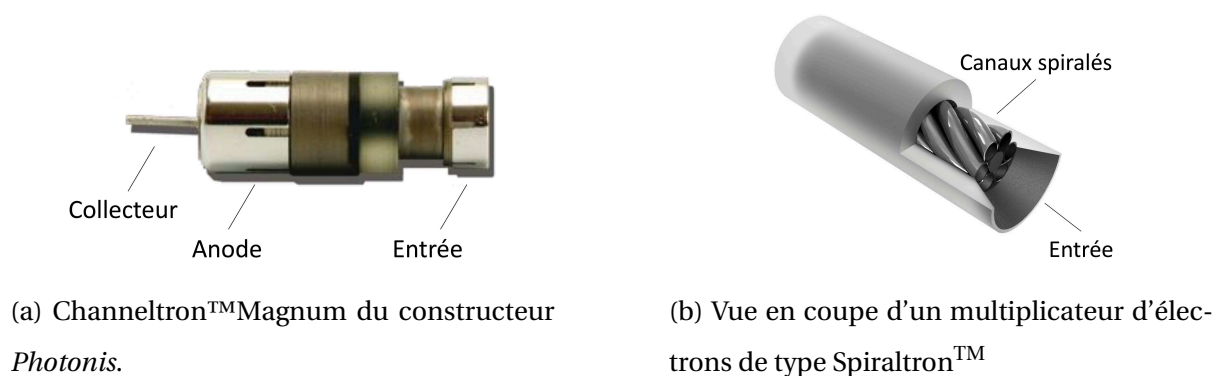


FIGURE III.17 – Description du channeltron™ utilisé dans notre montage.

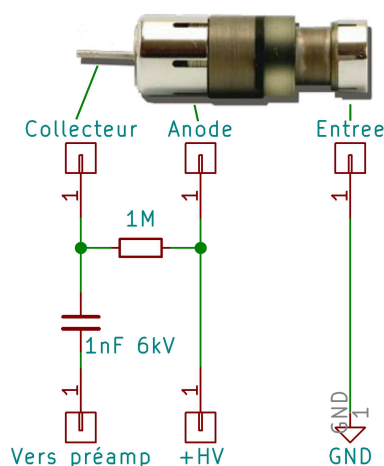


FIGURE III.18 – Câblage du channeltron™ utilisé (mode pulse-counting).

Le branchement du channeltron™ est indiqué en figure III.18. Il s'agit d'un schéma de connexion standard pour une utilisation en mode de comptage d'impulsion où le collecteur est polarisé par le biais d'une résistance de forte valeur et couplé capacitivement au préamplificateur [39]. Le choix des valeurs est fait de façon à ce que la constante RC du système soit beaucoup plus grande que le signal que l'on souhaite mesurer. Ici $RC = 1\text{ ms}$, soit une valeur de trois ordres de grandeur supérieure à celle de la largeur à mi-hauteur des impulsions mesurées en sortie du channeltron™.

Notons que l'entrée du channeltron™ a été reliée à la masse par simplicité de mise en œuvre. L'application d'un potentiel positif de quelques centaines de volts sur cette entrée peut améliorer la collecte des charges négatives et donc améliorer le taux de comptage. L'ajout pourra se faire dans le futur par l'intermédiaire d'un diviseur de tension résistif.

III.3.2 Cryostat

Le refroidissement de l'ensemble du dispositif est réalisé à l'aide d'un cryostat à flux continu commercialisé par *Oxford Instruments*. Ce type de cryostat nécessite l'utilisation d'un fluide cryogénique tel que azote liquide ou hélium liquide selon la gamme de température d'utilisation. Son fonctionnement est décrit sur la figure III.19. Le cryostat est directement raccordé au réservoir (*dewar*) du fluide cryogénique par une canne de transfert thermiquement isolée. Une pompe sèche à membrane est branchée en sortie pour faire circuler le gaz dans le circuit. Un contrôleur de débit manuel permet de régler le flux de gaz sortant. Enfin, un contrôleur électronique assure la régulation de la température de l'échantillon en pilotant une résistance chauffante et une vanne aiguille motorisée placée au niveau du *de-*

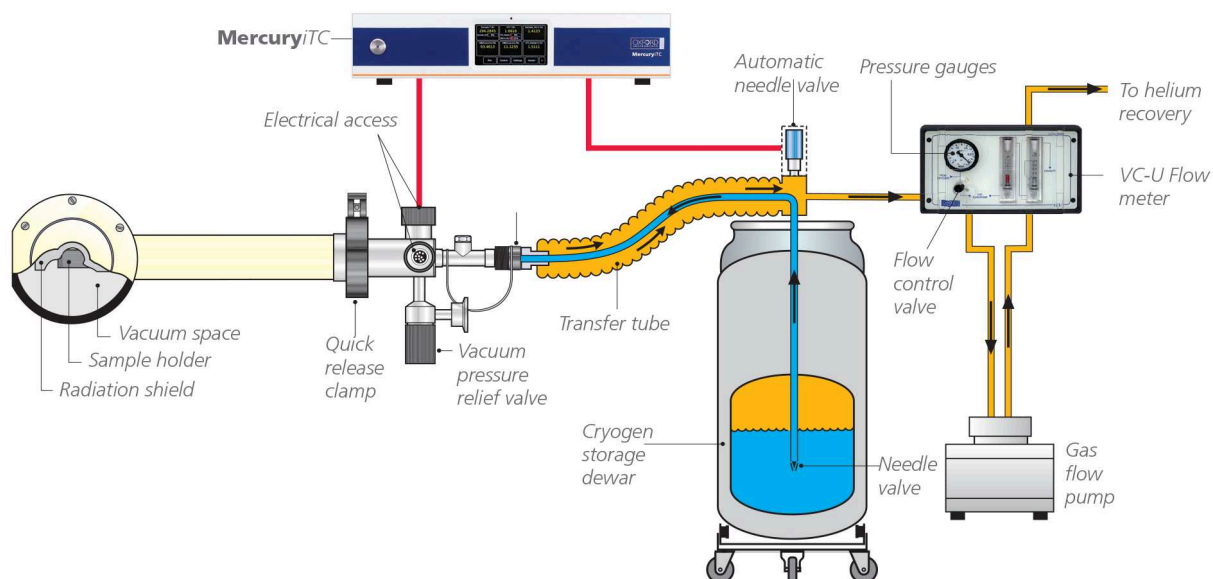
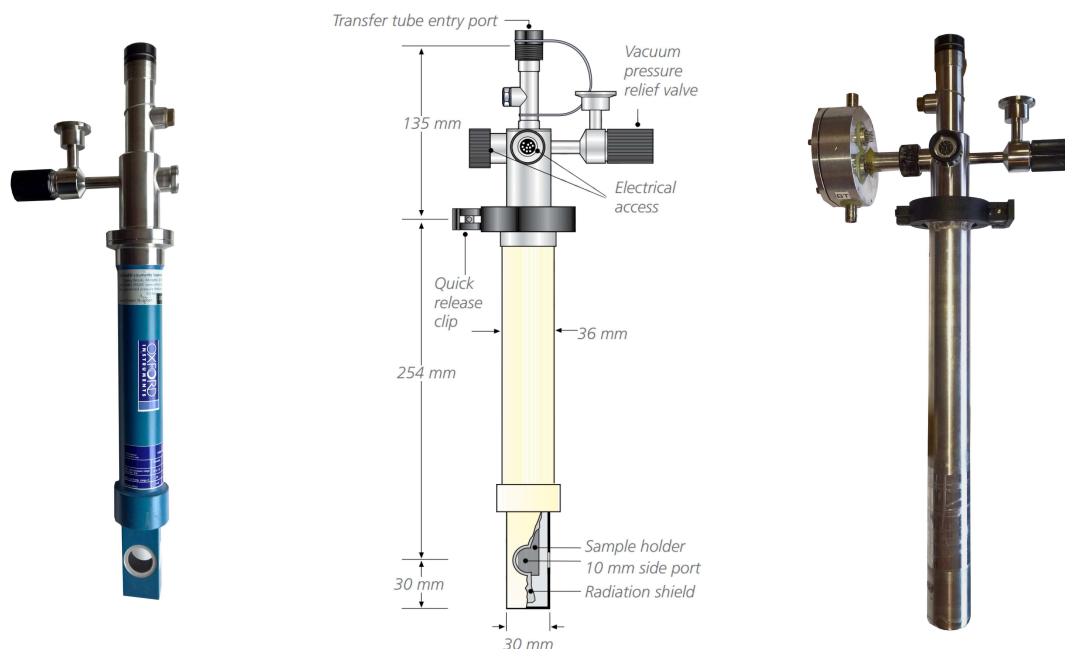


FIGURE III.19 – Configuration du cryostat microstatHe pour un fonctionnement à 4,2 K, issu de [40].

war en vue de minimiser la consommation de fluide. Du fait de sa taille modeste, ce cryostat s'avère économique du point de vue de la consommation de fluide cryogénique (environ $0,5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ à 4,2 K) et permet une mise en fonctionnement assez simple et rapide.



(a) Cryostat d'origine.

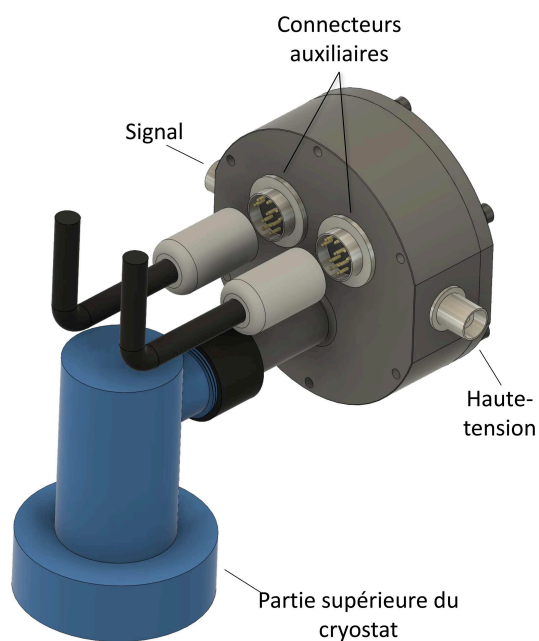
(b) Vue schématique du cryostat
d'origine, issu de [40].

(c) Cryostat modifié.

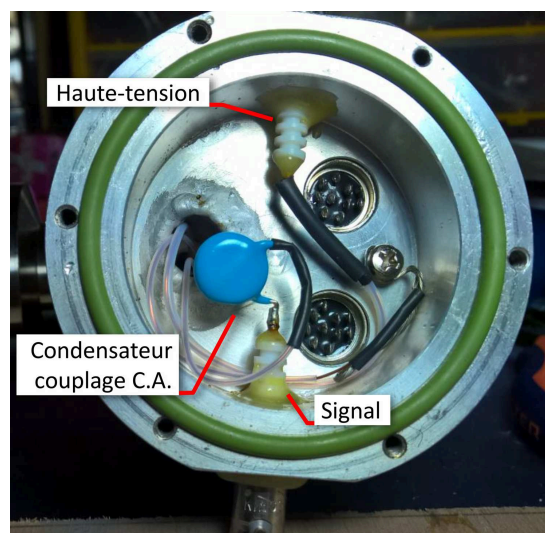
FIGURE III.20 – Description du cryostat à circulation d'hélium MicrostatHE.

La figure III.20 montre le cryostat d'origine et les modifications qui lui ont été apportées. Le modèle d'origine se présente sous une forme cylindrique de faible diamètre 40 mm (Fig. III.20a). A l'intérieur, l'échantillon sous vide secondaire est placé à l'extrémité d'un doigt froid en cuivre, face à une fenêtre optique (Fig. III.20b). Ce cryostat est ainsi parfaitement adapté à des mesures optiques sous champ magnétique par exemple.

Plusieurs modifications ont été réalisées pour pouvoir accueillir le détecteur CEMS à base de channeltron™ (Fig. III.20c). Tout d'abord, la garde externe d'origine était beaucoup trop étroite au niveau de l'espace échantillon. Elle a été remplacée par une pièce faite d'un tube en aluminium de 36 mm de diamètre extérieur sur lequel a été soudé une bride standard KF à une extrémité. L'aluminium a été choisi afin d'éviter tout signal Mössbauer parasite lié au fer contenu dans les aciers inoxydables généralement utilisés. Quatre fenêtres circulaires de diamètre 10 mm ont été usinées à 90° pour notamment laisser passer le rayonnement γ incident. Ces ouvertures ont été scellées grâce à une feuille de Polytéréphtalate d'éthylène (PET) aluminée collée à l'aide d'une résine époxy. Ces modifications sont présentées en figure III.20c.



(a) Vue schématique



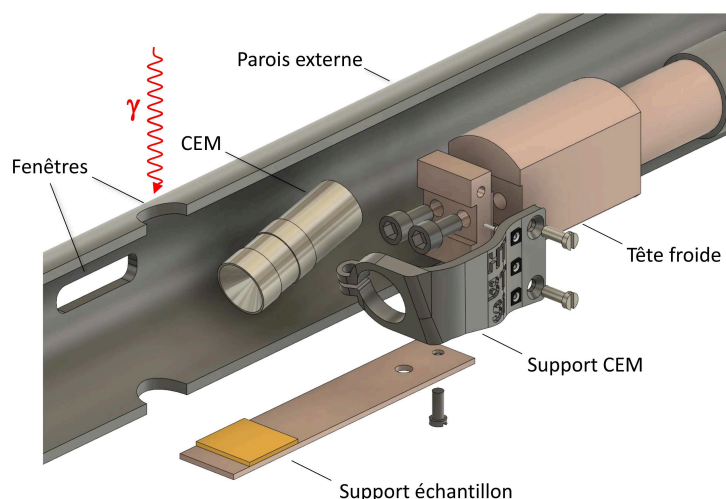
(b) Vue de l'intérieur du boîtier.

FIGURE III.21 – Description du boîtier de connexion adjoint à la partie supérieure du cryostat.

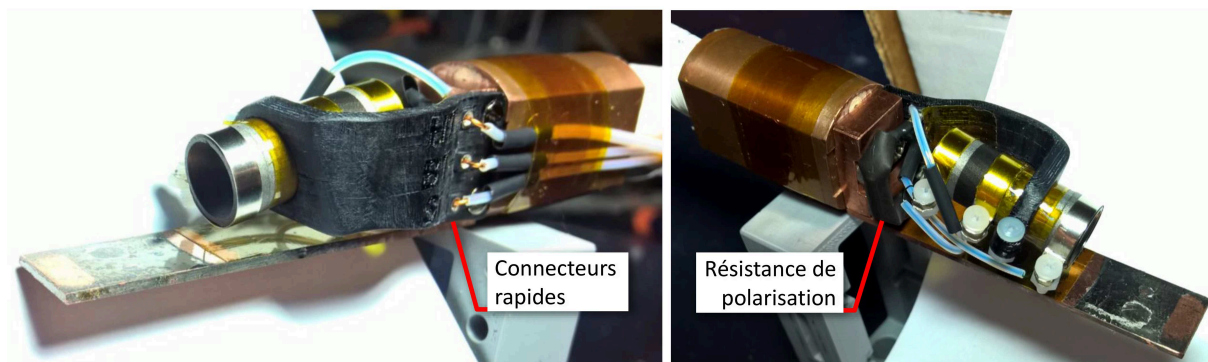
D'origine, le cryostat ne comporte qu'un seul connecteur 10 broches pour l'utilisateur, le second étant câblé d'origine pour la régulation de température. Ce connecteur ne supportant pas les hautes tensions nécessaires au fonctionnement du channeltron™, un boîtier

de connexion dédié a été réalisé. Ce dernier regroupe deux connecteurs *MHV*, l'un pour la polarisation du channeltron™, l'autre pour la récupération du signal. Deux connecteurs 10 broches ont été ajoutés en prévision d'autres expériences. Ce montage est présenté en figure III.21.

La figure III.22 montre le montage du channeltron™ sur le support échantillon. Une pièce d'adaptation a été fixée au niveau de la tête froide pour accueillir l'ensemble. Le support échantillon est formé d'une plaque de cuivre de 1 mm recouvert d'une couche d'alliage AuPd déposée par pulvérisation cathodique. Le but de ce dépôt est d'éviter l'émission de photo-électrons parasites par le cuivre exposé au rayonnement γ . Le channeltron™ est maintenu au niveau de sa partie non-conductrice par une pièce en **Polytéréphtalate d'éthylène glycolisé (PETg)**, supportant également trois embases pour la connectique et la résistance de polarisation du collecteur. Cette pièce a été réalisée par fabrication additive à l'aide d'une imprimante 3D de type **Fused Deposition Modeling (FDM)**.



(a) Vue schématique éclatée.



(b) Photographies du montage réalisé.

FIGURE III.22 – Montage du channeltron au niveau de la tête froide du cryostat.

Notons qu'au premier abord, cette méthode qui consiste à empiler des couches d'un filament de plastique risquant de piéger d'importants volumes d'air à la fabrication peut sembler peu adaptée pour la réalisation de pièces destinées à l'ultra-vide. Cependant, une pression de 2×10^{-7} mbar a pu être obtenue moyennant un taux de remplissage de la pièce de 100 %. ¹ L'ajout de cette pièce ne semble pas être le facteur limitant la qualité du vide à l'intérieur de l'enceinte puisque les données constructeur du cryostat font mention d'une pression minimale atteignable de l'ordre de 1×10^{-6} mbar. Les très basses températures ne semblent pas non plus être un problème puisque aucune altération de la pièce n'est visible après deux semaines passées à 10 K et plusieurs cyclages thermiques.

Les contacts électriques du channeltronTM ont dans un premier temps été réalisés à partir d'une plaque de nickel de 150 μm d'épaisseur. Ce matériau étant ferromagnétique, il sera nécessaire de les remplacer par un autre métal tel que le laiton pour une utilisation sous champ magnétique. Le serrage de ces derniers est assuré par des vis en nylon. L'ensemble du dispositif situé au niveau de la tête froide est prévu pour être démonté de manière simple, permettant une maintenance rapide du channeltronTM.

1. Par soucis d'économie de matière première, les pièces imprimées par FDM sont habituellement formées d'une paroi externe d'un ou deux millimètres d'épaisseur. Le reste de la structure est rempli d'un treillis (rectiligne, nid d'abeille, ...) plus ou moins dense. Un taux de remplissage de l'ordre de 25 à 30 % est généralement plus que suffisant pour assurer une bonne solidité à la pièce.

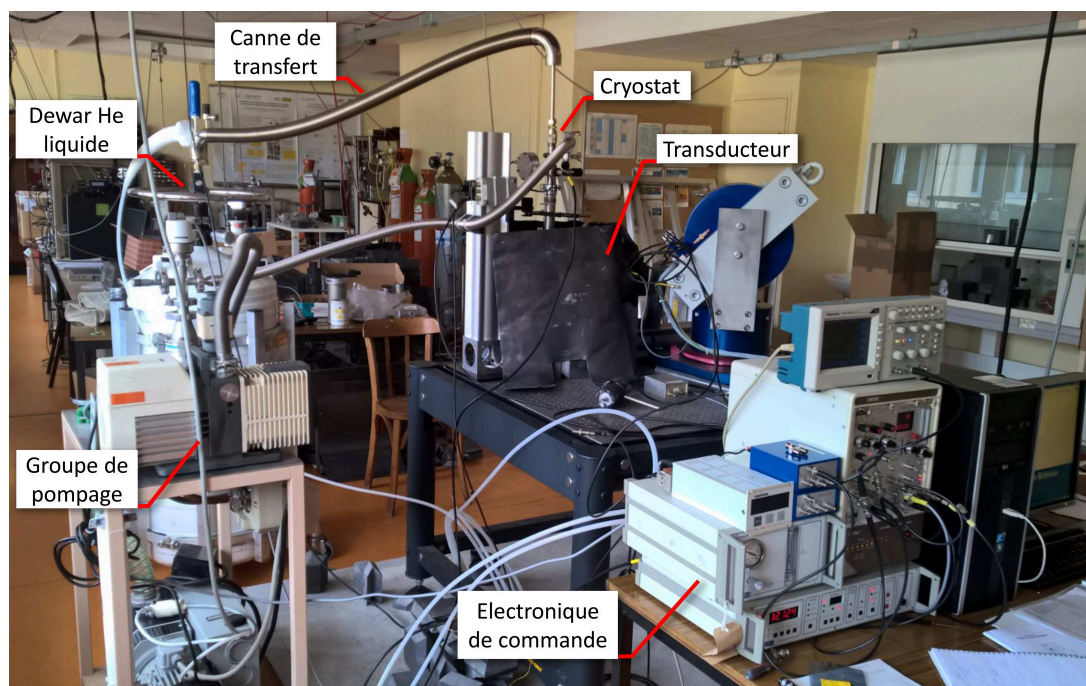


FIGURE III.23 – Photographie de l'ensemble du montage en fonctionnement à basse température.

La figure III.23 présente l'ensemble du montage en fonctionnement lors des essais du dispositif à 10 K. Le cryostat est fixé solidement à un banc optique, monté sur une dalle anti-vibration. Il est relié en permanence au *dewar* d'hélium liquide par l'intermédiaire de la canne de transfert. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe turbomoléculaire reliée à une pompe primaire. Lors de l'acquisition du spectre Mössbauer, la source de ^{57}Co montée sur le transducteur a été approchée au plus près de la fenêtre du cryostat.

III.3.3 Premiers résultats

La mise au point de ce détecteur fonctionnant à très basse température s'est avérée assez longue et les premiers essais n'ont pu être réalisés qu'à la toute fin de ce travail de thèse. Pour ces essais, nous avons utilisé une couche mince de ferrite de gallium de la même série que celle ayant servi aux essais du compteur à module TEC décrit dans la première partie de ce chapitre.

Un spectre CEMS à 10 K pour cette couche mince de composition $\text{Ga}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ et de 70 nm d'épaisseur a été obtenu avec succès et est présenté figure III.24. Le spectre de cet oxyde de fer présente un sextuplet magnétique à raies larges témoignant d'une distribution cationique du Fe^{3+} sur les différents sites tétraédrique et octaédriques de la structure.

Le taux de comptage, bien que faible, est resté stable sur toute la durée de l'acquisition (quatre jours). Des essais plus poussés sont nécessaires afin d'améliorer le rapport signal-sur-bruit et donc la qualité statistique des spectres.

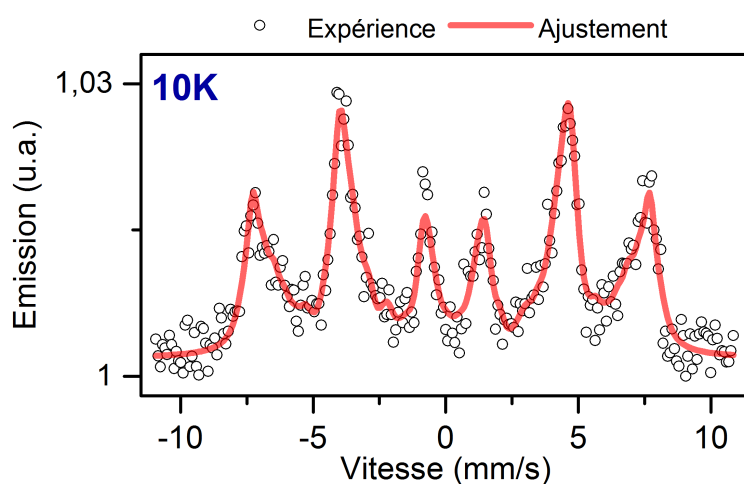


FIGURE III.24 – Spectre Mössbauer d'une couche mince de ferrite de gallium de 70 nm d'épaisseur à 10 K obtenu à l'aide du détecteur CEMS utilisant un channeltron™.

III.4 Conclusion

Nous avons développé et fabriqué avec succès deux types de détecteurs permettant l'acquisition de spectre Mössbauer par électrons de conversion à température variable.

Le premier type est constitué d'un compteur proportionnel à flux gazeux couplé à un module thermoélectrique (TEC). La température de fonctionnement varie entre 250 et 370 K. Ne nécessitant pas de fluide cryogénique pour les basses températures, il se révèle très simple d'utilisation, économique et ne demande pas d'entretien particulier. Il permet des mesures sous différents angles d'incidence du faisceau γ , ainsi que sous champ magnétique. Une baisse de l'efficacité de détection a été toutefois observée pour un champ appliqué de 1,4 T dans le plan de l'échantillon, sans doute liée à un effet de dérive des charges du fait de la force de Lorentz. Il serait intéressant d'effectuer des essais sous champ magnétique en détectant d'autres types de rayonnements rétro-diffusés insensibles au champ magnétique (X ou γ) provenant de l'effet Mössbauer. Cela nécessitera toutefois des temps de comptages plus longs du fait de leur probabilité d'émission moindre. L'accès à des températures plus basses pour ce type de détecteur est *a priori* possible en remplaçant le module thermoélectrique utilisé par un modèle multi-étages théoriquement capable d'atteindre une température limite de 200 K. Ce dispositif sera utilisé pour étudier la structure magnétique de couches minces de BiFeO_3 (BFO) dans les chapitres suivants.

Le second dispositif développé à base de channeltronTM permet d'effectuer des mesures CEMS à beaucoup plus basse température (inférieure à 4,2 K). La mise en œuvre s'avère toutefois plus complexe de par l'utilisation d'un fluide cryogénique et d'un fonctionnement sous vide secondaire. Un spectre CEMS a été obtenu à 10 K, mais avec un taux de comptage assez faible. Il est possible que cela soit dû à une baisse des performances du channeltronTM lié à un vieillissement prématuré. D'autres essais seront réalisés en remplaçant le channeltronTM par un modèle plus récent.

III.5 Références

- [1] H. POLLAK, M. De COSTER et S. AMELINCKX : Mössbauer effect in biotite. *physica status solidi (b)*, 2(12):1653–1659, 1962. 46
- [2] M. de COSTER, H. POLLAK et S. AMELINCKX : A study of Mössbauer absorption in iron silicates. *physica status solidi (b)*, 3(2):283–288, 1963. 46
- [3] G. KLINGELHÖFER : *Hyperfine Interactions*, 113(1/4):369–374, 1998. 46
- [4] G. KLINGELHÖFER, R.V. MORRIS, B. BERNHARDT, D. RODIONOV, P.A. de SOUZA, S.W. SQUYRES, J. FOH, E. KANKELEIT, U. BONNES, R. GELLERT *et al.* : Athena MIMOS II Mössbauer spectrometer investigation : Mars exploration rover mission and landing sites. *Journal of geophysical research*, 108(E12):ROV8–1, 2003.
- [5] M. BLUMERS, B. BERNHARDT, P. LECHNER, G. KLINGELHÖFER, C. d USTON, H. SOLTAU, L. STRÜDER, R. ECKHARDT, J. BRÜCKNER, H. HENKEL, J.G. LOPEZ et J. MAUL : The miniaturised Mössbauer spectrometer MIMOS IIA : Increased sensitivity and new capability for elemental analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 624(2):277–281, dec 2010. 46
- [6] R. MANTOVAN et M. FANCIULLI : Development of a parallel-plate avalanche counter to perform conversion electron Mössbauer spectroscopy at low temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 78(6):063902, jun 2007. 46
- [7] P. SCHAAF, A. KRÄMER, L. BLAES, G. WAGNER, F. AUBERTIN et U. GONSER : Simultaneous conversion electron, conversion X-ray and transmission Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 53(2):184–186, feb 1991. 46
- [8] I. BIBICU, M. S. ROGALSKI et G. NICOLESCU : A detector assembly for simultaneous conversion electron, conversion X-ray and transmission Mössbauer spectroscopy. *Measurement Science and Technology*, 7(1):113, 1996. URL <http://stacks.iop.org/0957-0233/7/i=1/a=017>. 46
- [9] T. RUSKOV, G. PASSAGE, A. RASTANAWI et R. RADEV : Low-temperature system for simultaneous counting of conversion electrons and backscattered γ -rays in Mössbauer effect

- experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 94(4):565–568, dec 1994. [46](#)
- [10] J. FENGER : Design of a simple Mössbauer resonance counter. *Nuclear Instruments and Methods*, 69(2):268–270, mar 1969. [47](#)
- [11] E. RUTHERFORD et H. GEIGER : An electrical method of counting the number of α particles from radio-active substances. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 81(546):141–161, aug 1908. [47](#)
- [12] H. GEIGER et W. MÜLLER : Elektronenzählrohr zur messung schwächster aktivitäten. *Die Naturwissenschaften*, 16(31):617–618, aug 1928. [47](#)
- [13] L. X. LIAO, D. H. RYAN et Z. ALTOUNIAN : A simple conversion electron detector for Mössbauer source experiments. *Review of Scientific Instruments*, 64(3):679–682, mar 1993. [47](#)
- [14] Desmond C. COOK et Edward AGYEKUM : Gas flow proportional counter for low temperature conversion electron Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 12(4):515–520, dec 1985. [47](#)
- [15] Y. ISOZUMI, M. KURAKADO et R. KATANO : A proportional counter for resonance-electron Mössbauer spectroscopy at low temperatures down to 77.3 K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 204(2-3):571–575, jan 1983. [47](#)
- [16] S. KISHIMOTO, Y. ISOZUMI, R. KATANO et H. TAKEKOSHI : Operation of a proportional counter with He/CH₄ and Ar/CH₄ mixtures at low temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 249(2-3):349–353, sep 1986. [47](#)
- [17] Y. ISOZUMI, S. KISHIMOTO, R. KATANO et H. TAKEKOSHI : Helium-filled proportional counter for low-temperature operation (4.2–300 K) and its application to cryogenic resonance-electron Mössbauer spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 58(2):293–298, feb 1987. [47](#)
- [18] S. KISHIMOTO, Y. ISOZUMI, R. KATANO et H. TAKEKOSHI : Operation of helium-filled proportional counter at low temperatures (4.2–295 K). *Nuclear Instruments and Methods in*

Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 262(2-3):413–418, dec 1987.

- [19] Y. ISOZUMI, S. ITO, T. FUJII et R. KATANO : Helium-filled proportional counter for low-temperature operation (1.75-4.2 K) and its application to cryogenic resonance-electron Mössbauer spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 60(10):3262–3264, oct 1989.
- [20] S. KISHIMOTO et Y. ISOZUMI : Gas gain of helium-filled proportional counter at low temperatures (≈ 4.2 K). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 286(1-2):262–264, jan 1990. [52](#)
- [21] S. MASAOKA, R. KATANO, S. KISHIMOTO et Y. ISOZUMI : A model for the operation of helium-filled proportional counter at low temperatures near 4.2 K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 171(3):360–372, nov 2000. [47](#)
- [22] T. FUJII, N. HOSOITO, R. KATANO et Y. ISOZUMI : Operation of a cryogenic conversion electron proportional counter under strong magnetic fields. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 76(1-4):207–209, apr 1993. [47](#), [48](#), [65](#)
- [23] O. MASSENET : Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy down to liquid helium temperature. *Le Journal de Physique Colloques*, 40(C2):C2–26–C2–28, mar 1979. [47](#)
- [24] J.A. SAWICKI, T. TYLISZCZAK et O. GZOWSKI : Conversion electron Mössbauer spectroscopy with the use of channel electron multipliers operating at low temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 190(2):433–435, dec 1981. [47](#)
- [25] J. KOWALSKI, J. STANEK, T. TYLISZCZAK et J.A. SAWICKI : Channeltron detecting system for conversion electron Mössbauer spectroscopy at high temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 216(1-2):299–301, oct 1983. [47](#)
- [26] V. AUGUSTYNS, M. TREKELS, H. P. GUNNLAUGSSON, H. MASENDA, K. TEMST, A. VANTOMME et L. M. C. PEREIRA : Multipurpose setup for low-temperature conversion electron Mössbauer spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 88(5):053901, may 2017. [47](#)

- [27] I. BIBICU, G. NICOLESCU et C. CRETU : A versatile gas-flow proportional counter for Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 192(1-3):85–91, mar 2009. [47](#)
- [28] S. M. IRKAEV, M. A. ANDREEVA, V. G. SEMENOV, G. N. BELOZERSKII et O. V. GRISHIN : Grazing incidence Mössbauer spectroscopy : new method for surface layers analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 74(4):545–553, jun 1993. [47](#)
- [29] J. JURASZEK, O. ZIVOTSKY, H. CHIRON, C. VAUDOLON et J. TEILLET : A setup combining magneto-optical Kerr effect and conversion electron Mössbauer spectrometry for analysis of the near-surface magnetic properties of thin films. *Review of Scientific Instruments*, 80(4):043905, apr 2009. [47](#)
- [30] H. GENZ : Single electron detection in proportional gas counters. *Nuclear Instruments and Methods*, 112(1-2):83–90, sep 1973. [50](#)
- [31] L. C. CHAPON, P. MANUEL, P. G. RADAELLI, C. BENSON, L. PERROTT, S. ANSELL, N. J. RHODES, D. RASPINO, D. DUXBURY, E. SPILL et J. NORRIS : Wish : The new powder and single crystal magnetic diffractometer on the second target station. *Neutron News*, 22(2):22–25, apr 2011. [50](#)
- [32] S.C. CURRAN, J. ANGUS et A.L. COCKROFT : II. investigation of soft radiations by proportional counters. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 40(300):36–52, jan 1949. [51](#)
- [33] M. T. SOUGRATI, M. JEAN, S. JOUEN, C. VAUDOLON et B. HANNOYER : Gas counter for low temperature conversion electron Mössbauer spectroscopy experiments. *Hyperfine Interactions*, 211(1-3):83–97, nov 2011. [51](#), [52](#), [66](#)
- [34] K. FUKUMURA, A. NAKANISHI et T. KOBAYASHI : CEMS at low temperature with a gas mixture of helium and neon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 325(3):475–477, feb 1993. [52](#)
- [35] K. FUKUMURA, A. NAKANISHI et T. KOBAYASHI : Hydrogen-filled proportional counter operated at low temperatures and its application to CEMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 86(3-4):387–389, apr 1994. [52](#)

- [36] J. ALNIS, A. MATVEEV, N. KOLACHEVSKY, T. WILKEN, R. HOLZWARTH et T. W. HANSCH : Stable diode lasers for hydrogen precision spectroscopy. *The European Physical Journal Special Topics*, 163(1):89–94, octobre 2008. [53](#)
- [37] J. CHAN, J. G. WOOD et J. G. SCHREIBER : Development of advanced stirling radioisotope generator for space exploration. *In AIP Conference Proceedings*. AIP, 2007. [53](#)
- [38] EGMASON : The continuous electron multiplier, 2010. URL https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_multiplier.svg. [66](#)
- [39] *Channeltron Electron Multiplier Handbook for Mass Spectrometry Applications*. GALILEO. [68](#)
- [40] URL <https://www.oxford-instruments.com>. [69](#)

Chapitre IV

Structure magnétique de couches minces de BiFeO_3 épitaxié suivant (1 1 0)

Sommaire

IV.1 Introduction	82
IV.2 Description des échantillons	83
IV.3 Analyse par spectrométrie Mössbauer	84
IV.3.1 Cas des fortes épaisseurs	85
a) Ajustement du spectre par une cycloïde se propageant selon $[1\ 1\ \bar{2}]$	85
b) Ajustement du spectre par une combinaison d'ordre cycloïdal et colinéaire	87
IV.3.2 Influence de l'épaisseur des couches	92
IV.3.3 Discussion	96
IV.4 Conclusion	103
IV.5 Références	104

IV.1 Introduction

L'une des principales caractéristiques de la structure magnétique du ferrite de bismuth BiFeO₃ (BFO) consiste en la modulation cycloïdale des spins sur une longue période de l'ordre de 64 nm [1, 2]. Cette cycloïde magnétique résulte de l'arrangement antiferromagnétique (type G) légèrement incliné (*canting* des moments magnétiques des ions Fe³⁺ dans cet oxyde, du fait de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya. Le plan de la cycloïde contient la direction de la polarisation électrique, et trois directions de propagation, toutes perpendiculaires à la polarisation électrique, ont été observées dans le BFO massif.

Ce type de structure magnétique incommensurable est difficile à étudier par des techniques de magnétométrie conventionnelles. La diffraction de neutrons est la technique de prédilection pour ce genre d'étude car elle permet d'accéder à la direction de propagation de la cycloïde, ainsi qu'à la mesure de sa période spatiale. Elle reste cependant difficile à mettre en œuvre dans le cas des couches minces, en raison de la faible quantité de matière constituant l'échantillon et de la forte absorption des neutrons par le substrat, contenant notamment des terres rares. On peut citer aussi la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ⁵⁷Fe qui a permis d'étudier l'anharmonicité de la cycloïde à basse température, ainsi que la spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe réalisée sur un monocristal, ainsi que dans le cas de nanoparticules de BFO [3]. Notons enfin que la spectrométrie Raman à faible énergie permet par la caractérisation d'ondes de spin (modes cycloniques et extra-cycloniques de magnons), de mettre en évidence la présence d'une cycloïde magnétique et d'en estimer la période [4].

Les propriétés physiques des films minces peuvent souvent être fortement influencées par les contraintes épitaxiales inhérentes à la présence du substrat. Un nombre croissant d'études portent ainsi sur l'influence des contraintes épitaxiales sur la structure magnétique du BFO. Ainsi, Béa *et al.* [5] ont observé un ordre magnétique colinéaire, et donc la disparition de la cycloïde, dans des films d'épaisseur 240 nm épitaxiés sur SrTiO₃ (STO) orienté (001), du fait de fortes contraintes de compression. La présence de la cycloïde a en revanche été révélée sur des films orientés (1 1 0) présentant une épaisseur proche du micromètre, mais aussi dans des films orientés (001) de faible épaisseur (70 nm) épitaxiés sur GdScO₃ (GSO) avec un très faible désaccord de paramètre de maille avec le BFO, et donc une contrainte quasi-nulle. Agbelele *et al.* [6] ont ainsi réalisé une étude systématique par Conversion Electron Mössbauer Spectrometry (CEMS) et spectrométrie Raman de l'influence des contraintes sur la stabilité de la cycloïde dans les films minces de BFO orienté (001) de 70 nm d'épaisseur. L'ordre cycloïdal disparaît pour de fortes contraintes épitaxiales,

avec une structure colinéaire des moments qui s'orientent soit dans le plan de l'échantillon, soit hors-du-plan selon que les contraintes sont de compression ou de tension, respectivement. Très récemment une étude par diffraction de neutrons dans le BFO orienté (1 1 0) a mis en évidence la présence d'une cycloïde se propageant selon $[1\ 1\ \bar{2}]$ [7].

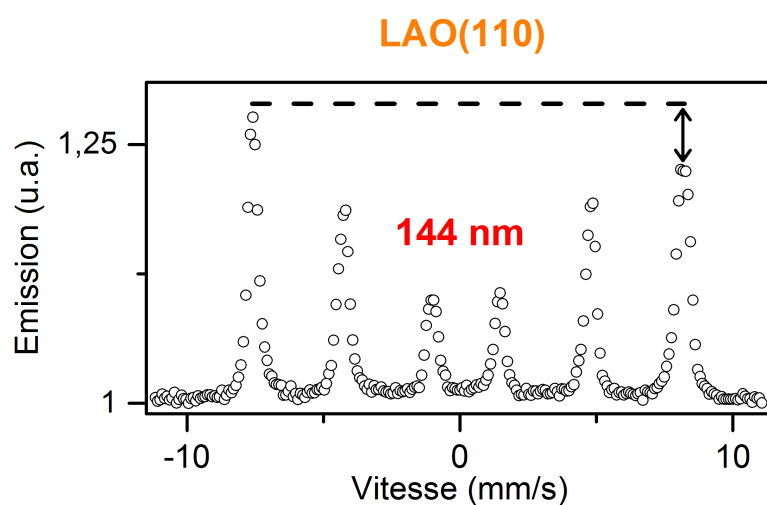
Nous proposons dans ce chapitre d'étudier l'ordre magnétique dans des couches minces de BFO orientées (1 1 0) au moyen de la technique CEMS du ⁵⁷Fe. Après une brève description des échantillons et de leur condition d'élaboration, nous investiguerons la présence de la cycloïde magnétique dans ces couches orientées (1 1 0), ainsi que l'effet de l'épaisseur des films sur la stabilité de la structure magnétique.

IV.2 Description des échantillons

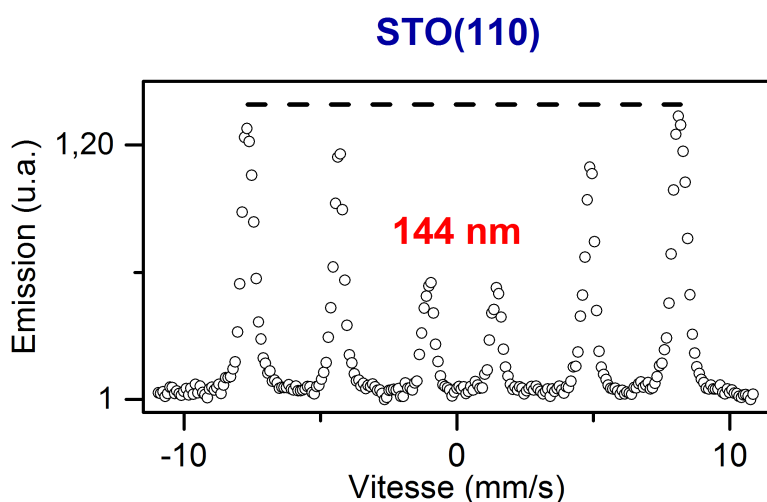
Les films minces étudiés dans ce chapitre ont été élaborés par *ablation laser pulsé ou Pulsed Laser Deposition* (PLD) à l'Unité Mixte de Physique (UMφ) CNRS-Thalès de l'Université Paris-Saclay par Cécile Carretero et Daniel Sando, en utilisant un laser Nd–YAG de longueur d'onde 355 nm à la fréquence 2,5 Hz (triplé en fréquence). La croissance des couches a été réalisée pour des épaisseurs variant de 19 à 144 nm épitaxiée sur des substrats monocristallins de LaAlO₃ (LAO) et STO orientés (1 1 0), avec une pression partielle en oxygène de l'ordre de 1×10^{-2} mbar et une température de croissance de l'ordre de 580 °C [8]. Pour ces deux types de substrat, les désaccords paramétriques de maille avec le BFO sont très proches, générant une contrainte épitaxiale légèrement compressive dans le plan des couches, et donc une légère augmentation du paramètre de maille hors-du-plan. Ces dépôts simultanés garantissent des conditions d'élaboration similaires, en particulier concernant les épaisseurs de couches pour les deux types de substrat. La qualité structurale des films ainsi élaborés est systématiquement contrôlée par *Diffraction de Rayons X* (XRD). Notons que les échantillons sont particulièrement adaptés à une caractérisation par spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe, grâce à un enrichissement à plus de 95 % en ⁵⁷Fe de la cible de BFO utilisée pour la croissance des couches. Ceci permet de réduire significativement les durées d'acquisitions des spectres Mössbauer (de l'ordre de quelques heures au lieu de plusieurs jours) tout en améliorant leur qualité statistique pour une analyse plus précise de l'environnement magnétique des sites de fer et ceci jusqu'aux plus faibles épaisseurs.

IV.3 Analyse par spectrométrie Mössbauer

Les analyses des couches minces par CEMS ont été réalisées au moyen du détecteur à module thermoélectrique, dont la conception a été décrite dans le chapitre précédent. Bien que l'ensemble des caractérisations aient été réalisées à température ambiante, ce détecteur nous a permis de réaliser des expériences CEMS avec différents angles d'incidence du rayonnement γ . Ce type d'étude apporte des informations supplémentaires sur la direction du champ hyperfin (*cf.* partie II.3.2) et permet donc une meilleure caractérisation de la structure magnétique des échantillons.



(a) Dépôt sur LAO



(b) Dépôt sur STO

FIGURE IV.1 – Spectres CEMS à température ambiante et sous incidence normale des couches minces de BFO de 144 nm d'épaisseurs déposées sur substrat de LAO(1 1 0) et STO(1 1 0).

IV.3.1 Cas des fortes épaisseurs

La figure IV.1 présente les spectres CEMS des couches minces d'épaisseur 144 nm de BFO déposées sur LAO(1 1 0) et STO(1 1 0) obtenus à température ambiante et sous incidence normale. Les spectres se présentent sous la forme d'un sextuplet à raies fines mettant en évidence un ordre magnétique à température ambiante. L'absence de toute autre composante telle qu'un doublet paramagnétique sur le spectre confirme l'absence d'impuretés ou de phase parasite abritant du fer dans l'échantillon analysé. Une forte asymétrie des raies externe du sextuplet magnétique (différence de largeur et d'intensité des raies 1 et 6) est nettement visible dans le cas de BFO sur LAO(1 1 0) (Fig. IV.2 (b)). Ce type d'asymétrie peut traduire un arrangement cycloïdal des moments magnétiques des ions Fe³⁺, comme observé dans le BFO sous forme massive par Lebeugle *et al.* [9], de nanoparticules par Landers *et al.* [10] ainsi que dans des couches minces épitaxiées selon [00 1] par Agbelele [6]. Dans le cas de BFO sur STO(1 1 0), cette asymétrie des raies externes du spectre apparaît moins marquée (Fig. IV.1b), ce qui traduit une structure magnétique différente pour les deux échantillons.

a) Ajustement du spectre par une cycloïde se propageant selon [1 1 $\bar{2}$]

L'ajustement des spectres a tout d'abord été réalisé en considérant une modulation cycloïdale harmonique des moments magnétiques des ions Fe³⁺, avec un propagation selon la direction [1 1 $\bar{2}$], en accord avec les expériences de diffraction de neutrons de Ratcliff *et al.* [11] et Bertinshaw *et al.* [7] sur des couches minces de même direction de croissance [1 1 0] et du même ordre de grandeur d'épaisseur (100 nm). Cet arrangement cycloïdal des moments magnétiques est illustré en figure IV.2a. Le plan de la cycloïde est perpendiculaire au plan de l'échantillon. Il contient la direction de croissance [1 1 0], la polarisation électrique suivant [1 1 1] ainsi que la direction [00 1]. Notons que dans le cas d'une incidence normale du faisceau γ , tous les domaines ferroélectriques sont sondés par CEMS de manière équivalente, les huit différentes directions de la polarisation électrique de type $\langle 1 1 1 \rangle$ formant dans chaque cas un angle de 35,26° avec la direction d'incidence [1 1 0].

Les spectres CEMS expérimentaux ont ainsi été ajustés au moyen d'une distribution de soixante sextuplets dont les paramètres hyperfins $2\epsilon(\theta)$ et $B_{\text{hf}}(\theta)$, ainsi que le ratio d'intensité des raies $R_{23}(\theta)$ sont calculés à partir des équations décrites dans la partie II.3.3. L'angle θ représente l'angle entre le champ hyperfin et la direction de la polarisation électrique [1 1 1], qui est aussi l'axe principal du Gradient de Champ Électrique, ou *Electrical Field Gradient* (GCE) (Oz); il permet de décrire la rotation du champ hyperfin dans le plan de la cycloïde.

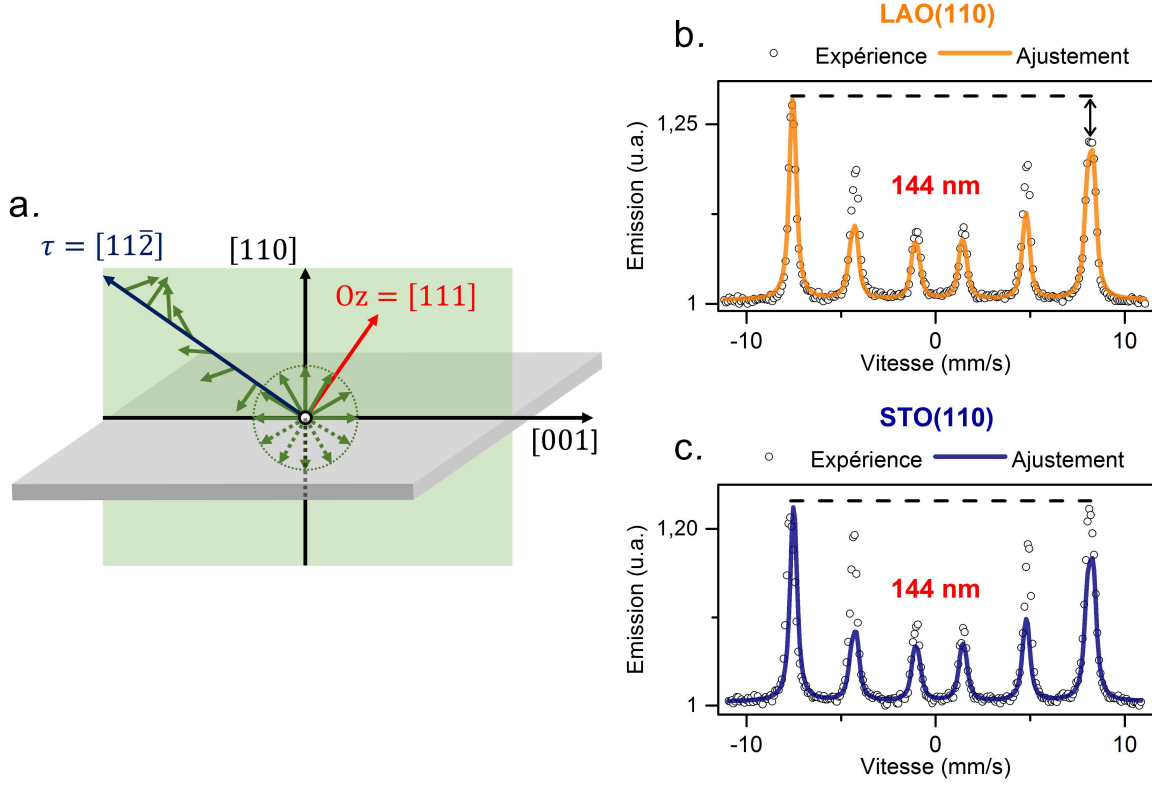


FIGURE IV.2 – (a.) Schéma d'une cycloïde magnétique harmonique se propageant selon $[11\bar{2}]$. Spectres CEMS à température ambiante et sous incidence normale des couches minces d'épaisseur 144 nm de BFO épitaxiée sur LAO (b.) et STO (c.) ajustés par une cycloïde se propageant selon $[11\bar{2}]$.

Rappelons qu'une distribution du seul paramètre $2\epsilon(\theta)$ ne produit qu'un élargissement symétrique des raies du sextuplet. Seule une distribution corrélée du déplacement quadripolaire 2ϵ et du champ hyperfin B_{hf} permet d'induire l'asymétrie typique du spectre Mössbauer du BFO. L'interaction hyperfine est donc anisotrope, avec une valeur de B_{hf} différente selon une direction parallèle ($B_{hf,\parallel}$) ou perpendiculaire ($B_{hf,\perp}$) à l'axe OZ. Le paramètre d'anisotropie de l'interaction hyperfine associée est alors fixé à $h = B_{hf,\parallel}/B_{hf,\perp} = 0,985$, en accord avec la littérature [6]. Par ailleurs, l'angle ϕ entre la direction du rayonnement incident $[110]$ et l'axe Oz du GCE est fixé à sa valeur théorique de $35,3^\circ$.

Les paramètres laissés libres ont pour valeurs finales $\delta = 0,41 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Gamma = 0,32 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $2\epsilon_{\parallel} = 0,44 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $B_{hf,\parallel} = 49,2 \text{ T}$. La valeur du déplacement isomérique δ obtenue est typique du fer dans l'état Fe^{3+} à 300 K, les autres valeurs sont en accord avec celles rapportées précédemment pour la phase rhomboédrique du BFO [12].

Les spectres ajustés selon cette configuration magnétique sont présentés en figures IV.2b. pour LAO(110) et en IV.2c pour STO(110). Dans les deux cas, l'intensité des raies 2 et 5 des spectres calculés est nettement inférieure à celle des données expérimentales. Ceci indique

que la structure magnétique réelle comprend une proportion plus grande de moments magnétiques orientés perpendiculairement à la direction du faisceau γ incident et donc perpendiculaire à la normale au plan.

Concernant l'asymétrie des raies externes, elle est correctement reproduite dans le cas du BFO sur LAO(1 1 0), ce qui conforte l'hypothèse de la présence d'un ordre magnétique cycloïdal pour cet échantillon. Dans le cas de BFO sur STO(1 1 0), l'asymétrie du spectre calculé est trop prononcée en comparaison du spectre expérimental. La structure magnétique pour cet échantillon apparaît plus proche d'un ordre magnétique colinéaire.

b) Ajustement du spectre par une combinaison d'ordre cycloïdal et colinéaire

Pour augmenter la proportion de moments magnétiques perpendiculaire à la normale au plan de l'échantillon, nous considérerons à présent un modèle de structure magnétique

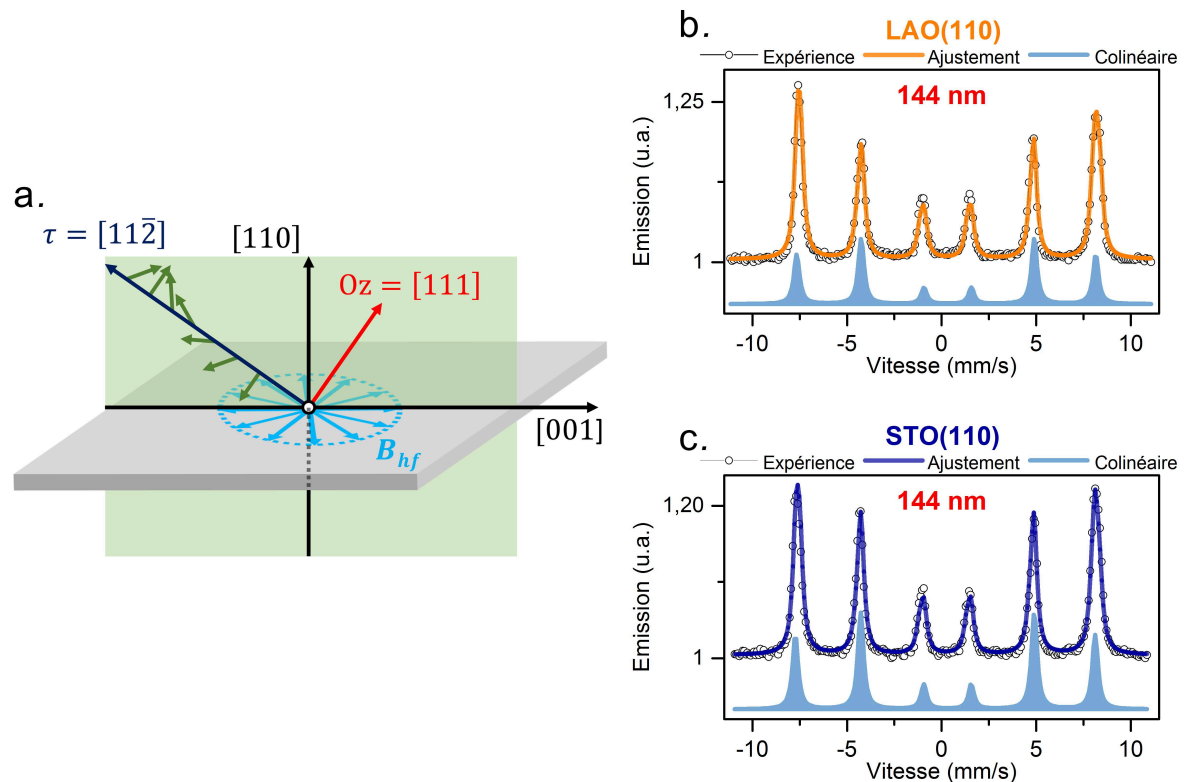


FIGURE IV.3 – (a) Schéma du modèle de modulation cycloïdale des moments magnétiques combinée à une phase colinéaire localisée dans le plan de l'échantillon. Spectres CEMS à température ambiante et sous incidence normale des couches minces d'épaisseur 144 nm de BFO épitaxiée sur LAO (b) et sur STO (c). Les ajustements ont été réalisés selon la structure magnétique du schéma (a). La contribution de la phase colinéaire est montrée en bleu clair.

combinant à la fois la cycloïde magnétique précédente et une phase colinéaire supplémentaire dont les moments magnétiques sont situés dans le plan de l'échantillon. Cet arrangement magnétique est présenté en figure IV.3a. La phase colinéaire est prise en compte, lors d'un nouvel ajustement des spectres, par un sextuplet supplémentaire dont les paramètres hyperfins sont laissés libres.

Les spectres calculés en tenant compte de ce modèle de structure magnétique sont présentés en figures IV.3b,c. On note cette fois un parfait accord entre le spectre expérimental et le spectre calculé, et ceci pour les deux échantillons. L'ajout de la phase colinéaire pour BFO sur LAO(1 1 0) préserve l'asymétrie des raies 1 et 6 tout en intensifiant l'intensité des raies 2 et 5. Dans le cas du BFO sur STO(1 1 0), le sextuplet de la phase colinéaire annule l'asymétrie des raies 1 et 6 et permet de reproduire l'intensité des raies 2 et 5 correctement.

Les différents paramètres hyperfins résultant de l'ajustement des spectres de BFO sur LAO(1 1 0) et BFO sur STO(1 1 0) sont rapportés dans le tableau IV.1. Les valeurs de l'angle β (angle entre la direction du rayonnement incident et le champ hyperfin), sont en accord avec une distribution de spins dans le plan de l'échantillon. L'aire relative du sous-spectre de la phase colinéaire, directement reliée à sa proportion, est plus important pour BFO sur STO(1 1 0) comparé à BFO sur LAO(1 1 0).

TABLEAU IV.1 – Paramètres hyperfins de la phase colinéaire obtenus après ajustements.

	δ (mm·s ⁻¹)	Γ (mm·s ⁻¹)	2ϵ (mm·s ⁻¹)	B_{hf} (T)	β (°)	Aire relative (%)
LAO(1 1 0)	0,40±0,05	0,36	-0,08±0,01	49,1±0,6	87±18	31±5
STO(1 1 0)	0,40±0,05	0,36	-0,12±0,01	49,2±0,5	84±8	43±5

Dans le but de consolider le modèle utilisé, nous avons réalisé deux mesures complémentaires en changeant l'angle d'incidence du faisceau γ incident. Nous avons mesuré un total de trois configurations différentes, illustrées en figure IV.4. La première configuration, utilisée pour les mesures présentées ci-dessus, correspond à une incidence normale du rayonnement γ où le vecteur d'onde $\vec{k}_1$ est parallèle à la direction de croissance des couches [1 1 0] (Fig. IV.4a). Pour les deux configurations suivantes, l'échantillon est incliné de 45° par rapport à la normale, avec un vecteur d'onde dirigé perpendiculairement soit à [00 1] ($\vec{k}_2$) (Fig. IV.4b) soit à [1 $\bar{1}$ 0] ($\vec{k}_3$) (Fig. IV.4c).

Ces nouvelles configurations de mesure vont *a priori* modifier l'orientation du faisceau γ incident par rapport au plan de la cycloïde et par rapport à l'orientation des moments

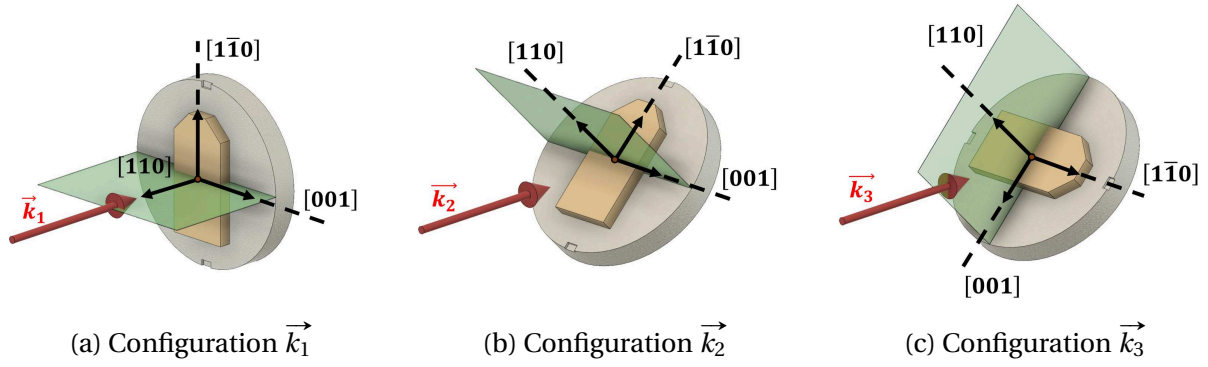


FIGURE IV.4 – Schéma décrivant les analyses CEMS en incidence normale et en géométrie inclinée à 45°. Le plan formé par les directions $[1\ 1\ 1]$ et $[1\ 1\ \bar{2}]$ est indiqué en vert et la flèche rouge indique la direction du rayonnement γ .

magnétiques de la phase colinéaire. Elles devraient donc modifier l'allure des sous-spectres se rapportant à la cycloïde et à la phase colinéaire et en particulier les intensités relatives des raies 2 et 5 des sextuplets magnétiques. Elles nous permettront d'une part de confirmer le plan de la cycloïde, et d'autre part d'accéder à l'angle β_i entre la direction du rayonnement incident et celle du champ hyperfin de la phase colinéaire selon l'orientation du vecteur d'onde incident $\vec{k}_i$ (Fig. IV.5).

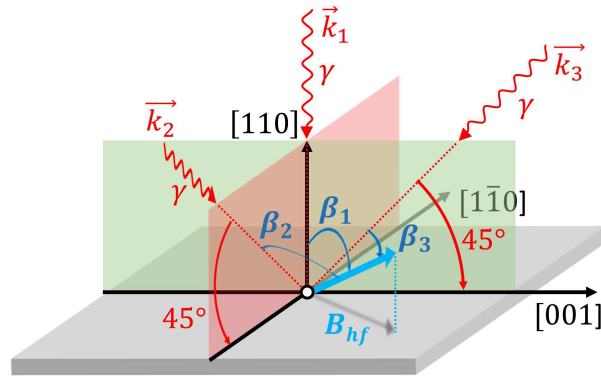


FIGURE IV.5 – Représentation schématique du modèle utilisé pour la détermination de l'orientation de la phase colinéaire. En vert le plan de la cycloïde formé par les directions $[1\ 1\ 1]$ et $[1\ 1\ \bar{2}]$. En rouge celui contenant $[1\ 1\ 0]$ et $[1\ 1\ \bar{0}]$.

Les spectres CEMS réalisés selon les trois orientations $\vec{k}_1$, $\vec{k}_2$ et $\vec{k}_3$ pour les couches de 144 nm d'épaisseur de BFO sur LAO(110) et BFO sur STO(110) sont présentés en figure IV.6. On observe un comportement similaire pour les deux substrats LAO(110) et STO(110), avec une évolution de l'allure des spectres selon la configuration de mesure. Cette évolution, se traduisant principalement par un changement d'intensité relative des raies 2 et 5,

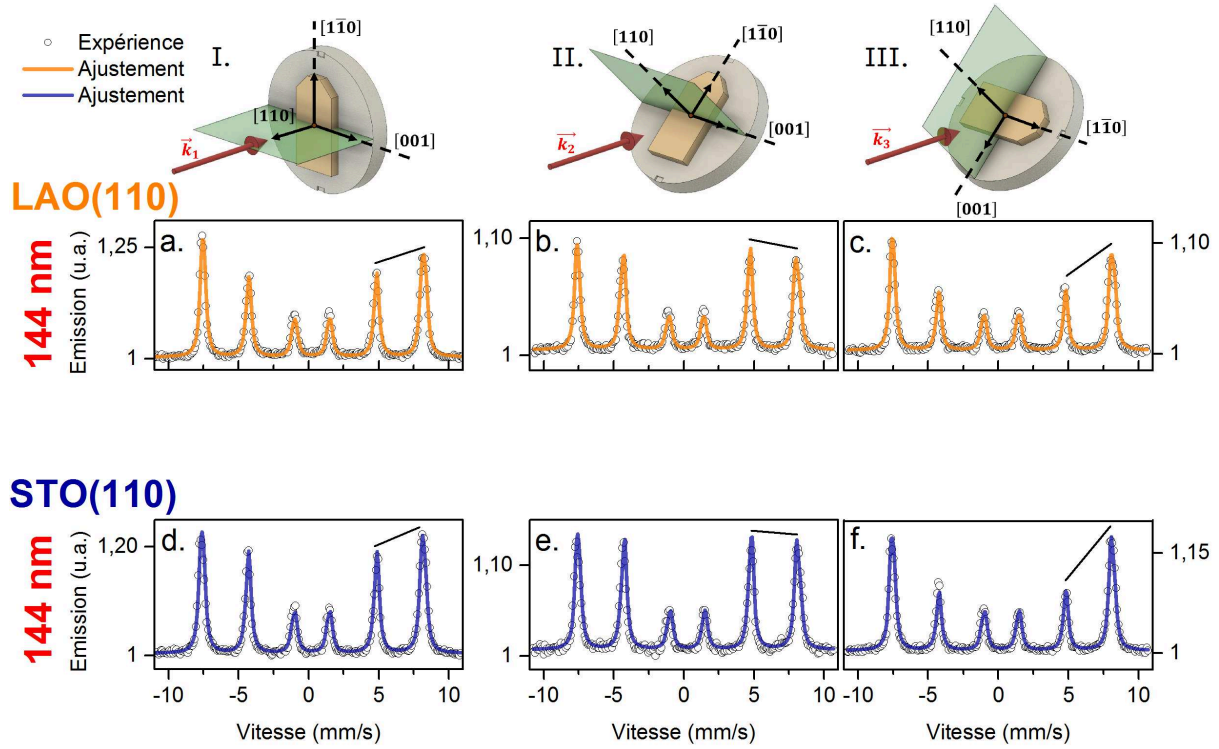


FIGURE IV.6 – Spectres CEMS à température ambiante des couches minces d'épaisseurs 144 nm de BFO épitaxiées sur LAO(1 1 0) et STO(1 1 0), selon les orientations k_1 (a,d), k_2 (b,e) et k_3 (c,f).

confirme que l'orientation moyenne du champ hyperfin n'est pas complètement aléatoire et qu'il existe donc bien des orientations préférentielles pour les moments magnétiques.

Les spectres obtenus selon $\vec{k}_2$ montrent ainsi un accroissement des raies 2 et 5 par rapport à la configuration $\vec{k}_1$, ce qui signifie que dans cette configuration de mesure, les moments magnétiques sont majoritairement orientés perpendiculairement à la direction du faisceau incident. À l'inverse, le spectre réalisé suivant $\vec{k}_3$ présente une nette diminution du R_{23} , traduisant dans ce cas un plus grand nombre de moments alignés suivant une direction proche de celle du faisceau γ incident.

L'ajustement de ces spectres a de nouveau été réalisé en considérant une composante due à la cycloïde magnétique et une seconde composante liée à la phase colinéaire des moments magnétiques. Pour la composante cycloïdale, les valeurs des angles Ω et Φ_0 intervenant dans le modèle ont été fixées à leur valeurs théoriques, rapportées dans le tableau IV.2. Pour la composante colinéaire, les valeurs des angles β_i ont été ajustées et les valeurs obtenues à partir des meilleurs ajustements des spectres pour les trois configurations sont rapportées dans le tableau IV.2. Pour les deux substrats, les valeurs β_i obtenues montrent que les moments magnétiques antiferromagnétiques (AFM) de la phase colinéaire sont orientés

perpendiculairement aux directions $[1\ 1\ 0]$ et $[1\ \bar{1}\ 0]$. Les spectres expérimentaux sont ainsi correctement ajustés pour chaque configuration en considérant une composante cycloïdale se propageant dans un plan formé par les directions $[1\ 1\ 0]$ et $[1\ 1\ \bar{2}]$, et une composante colinéaire d'orientation préférentielle $[0\ 0\ 1]$.

TABLEAU IV.2 – Valeurs théoriques et ajustées intervenant dans l'ajustement des spectres CEMS de BFO sur LAO(1 1 0) et STO de 144 nm (Fig. IV.6), pour différentes orientations du vecteur d'onde du faisceau incident.

Ω : angle entre le plan comprenant le faisceau γ incident et l'axe Oz du GCE et le plan de la cycloïde.

ϕ_0 : angle entre le faisceau γ incident et l'axe Oz du GCE.

β_i : angle entre le champ hyperfin de la composante colinéaire et la direction du rayonnement incident. Des valeurs théoriques β_i^{th} sont indiquées pour différentes directions d'anisotropie de la phase colinéaire dans le plan des couches.

vecteur d'onde incident	cycloïde		phase colinéaire			
	Ω (°)	ϕ_0 (°)	LAO(110)	STO(110)	β_i^{th} (°)	β_i^{th} (°)
			β_i (°)	β_i (°)	si $[0\ 0\ 1]$	si $[1\ \bar{1}\ 0]$
$\vec{k}_1$ (β_1)	0	35,3	87 ± 18	84 ± 7	90	90
$\vec{k}_2$ (β_2)	60/120	54,7	80 ± 6	81 ± 11	90	45
$\vec{k}_3$ (β_3)	0	9,7	51 ± 8	45 ± 5	45	90

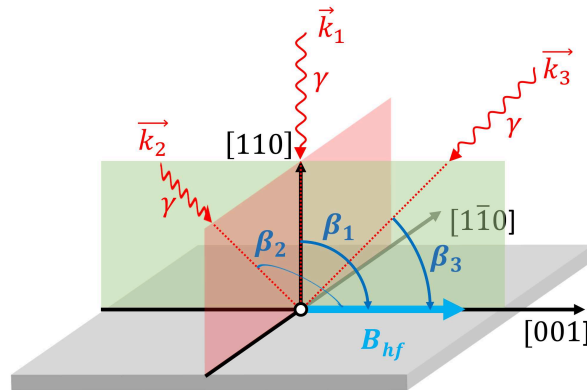


FIGURE IV.7 – Représentation schématique des angles β_i caractérisant une phase colinéaire où les moments magnétiques AFM sont alignés suivant $[0\ 0\ 1]$. Avec $(\beta_1, \beta_2, \beta_3) = (90^\circ, 90^\circ, 45^\circ)$.

La plan de la cycloïde est donc confirmé pour les couches de BFO orienté (1 1 0) d'épaisseur 144 nm, et une anisotropie uniaxiale des moments magnétiques antiferromagnétique (AFM) de la phase colinéaire dans le plan des couches est donc mise en évidence, avec une orientation préférentielle selon un axe du type $[0\ 0\ 1]$, comme présenté sur la figure IV.7.

IV.3.2 Influence de l'épaisseur des couches

Les spectres Mössbauer des échantillons de BFO (1 1 0) pour des épaisseurs variant de 144 nm à 19 nm, réalisés dans les trois configurations vues précédemment sont présentés sur la figure IV.8 pour BFO sur LAO(1 1 0) et sur la figure IV.9 pour STO(1 1 0).

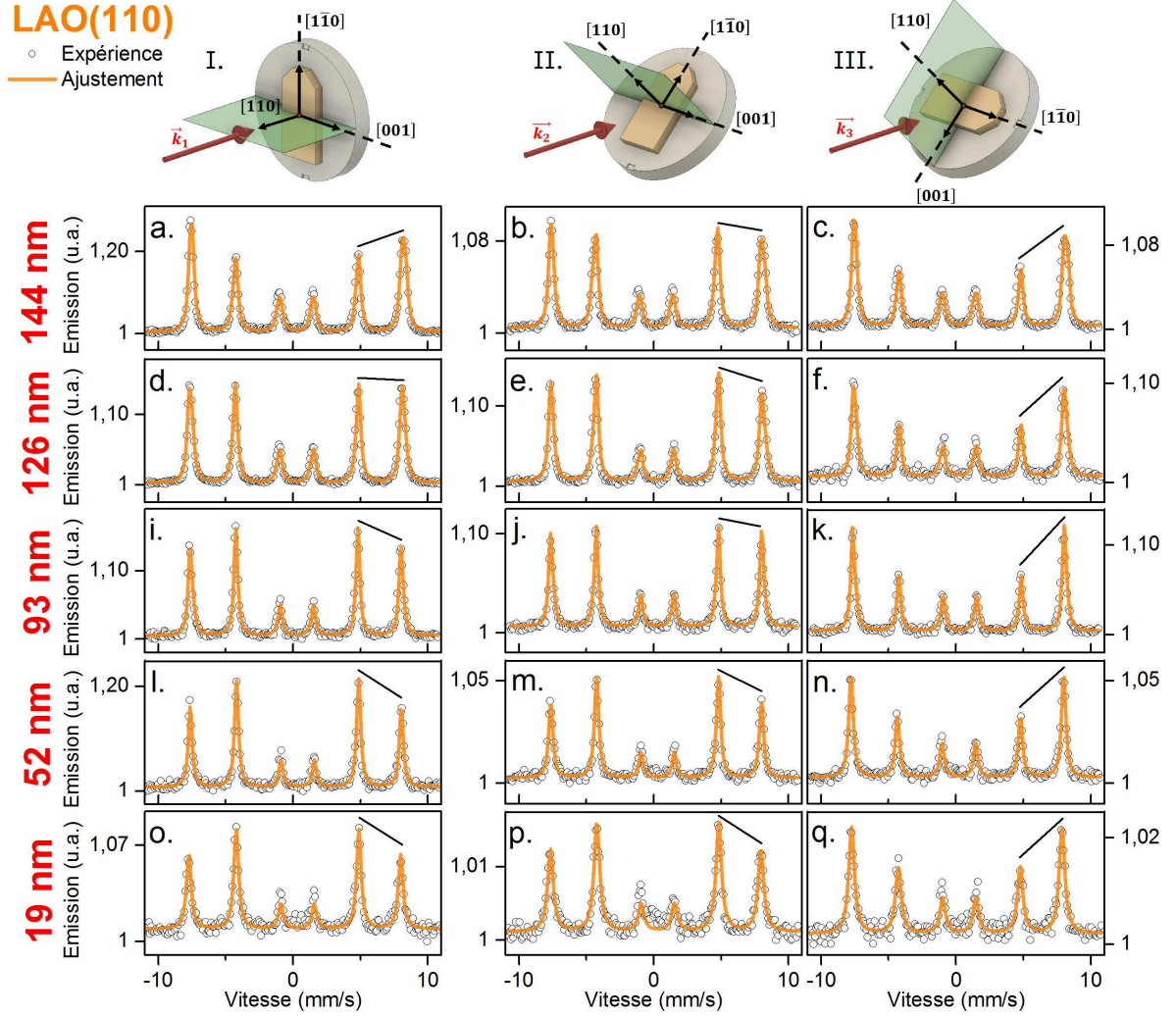


FIGURE IV.8 – Spectres CEMS des couches minces de BFO sur LAO(1 1 0) pour différentes épaisseurs mesurés selon les trois configurations k_1 , k_2 et k_3 .

Pour une épaisseur de couche de 126 nm, les spectres CEMS de BFO sur LAO(1 1 0) ne présentent pas d'asymétrie dans les trois configurations mesurées (Fig. IV.8d,e,f) ; la modulation cycloïdale des spins de fer n'est donc pas détectée pour cet échantillon. Vis-à-vis des spectres de la couche de 144 nm, on observe une augmentation des ratios R_{23} pour les spectres des configurations $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$, indiquant une proportion plus importante de moments magnétiques orientés perpendiculairement au faisceau γ , tandis que le spectre pour la configuration $\vec{k}_3$ ne montre pas d'évolution notable.

L'absence d'asymétrie des spectres se confirme pour des échantillons de plus faible épaisseur, avec un accroissement progressif du ratio R_{23} pour les spectres des configurations $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ au fur et à mesure que l'épaisseur des couches décroît jusqu'à 19 nm (Fig. IV.8o,p,q).

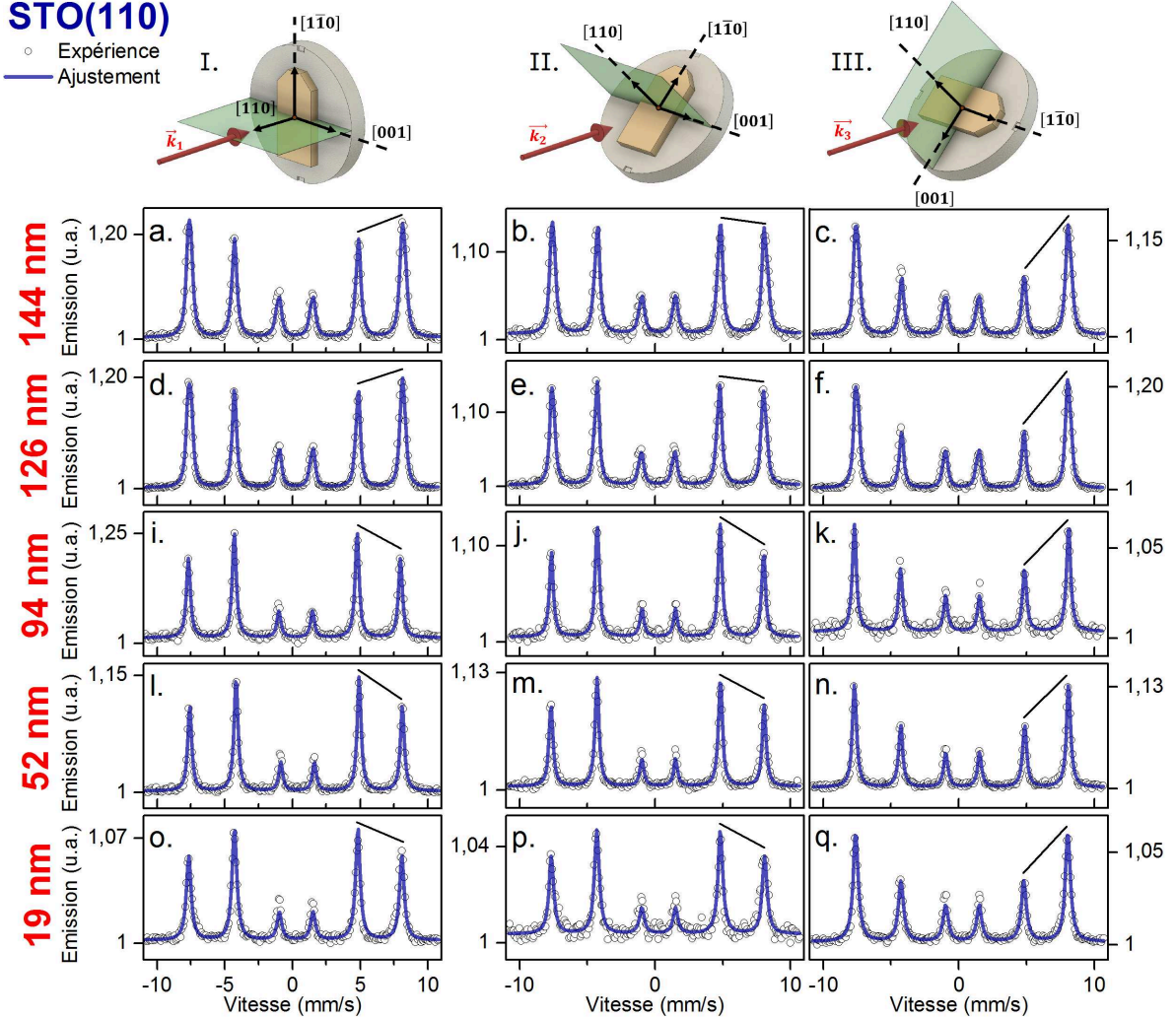


FIGURE IV.9 – Spectres CEMS des couches minces de BFO sur STO(1 1 0) pour différentes épaisseurs mesurés selon les trois configurations k_1 , k_2 et k_3 .

Pour les échantillons déposés sur STO(1 1 0), les spectres CEMS de la couche de 126 nm d'épaisseur pour chacune des configurations (Fig. IV.9d,e,f) sont similaires aux spectres correspondants de la couche de 144 nm (Fig. IV.9a,b,c). Pour les configurations $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$, un changement d'intensité des raies sur les spectres est observé pour des épaisseurs de couches inférieures ou égales à 94 nm (Fig. IV.9i,j,k), traduisant une réorientation des moments magnétiques perpendiculairement aux directions correspondantes du faisceau γ incident. A l'instar de la couche de BFO sur LAO(1 1 0), les spectres pour la configuration $\vec{k}_3$ ne montrent pas d'évolution notable lorsque l'épaisseur des couches diminue.

TABLEAU IV.3 – Proportion de phase cycloïdale en fonction de l'épaisseur pour les couches minces BFO sur LAO(1 1 0) et STO(1 1 0).

Épaisseur (nm)	Phase cycloïdale (%)	
	BFO sur LAO(1 1 0)	BFO sur STO(1 1 0)
144	68	57
126	41	55
93;94	19	0
52	0	0
19	0	0

L'ensemble des spectres présentés sur les figures IV.8 et IV.9 ont été ajustés avec une composante magnétique cycloïdale et une composante magnétique colinéaire suivant la méthode présentée dans la partie précédente. Les proportions de phase colinéaire déduites des ajustements pour les échantillons BFO sur LAO(1 1 0) et STO(1 1 0) sont rapportées dans le tableau IV.3. Dans le cas des échantillons déposés sur LAO, on note une diminution progressive de la proportion de cycloïde en regard de la phase colinéaire. L'ordre cycloïdal disparaît totalement en dessous d'une épaisseur-seuil de 52 nm. Pour BFO sur STO(1 1 0), la proportion

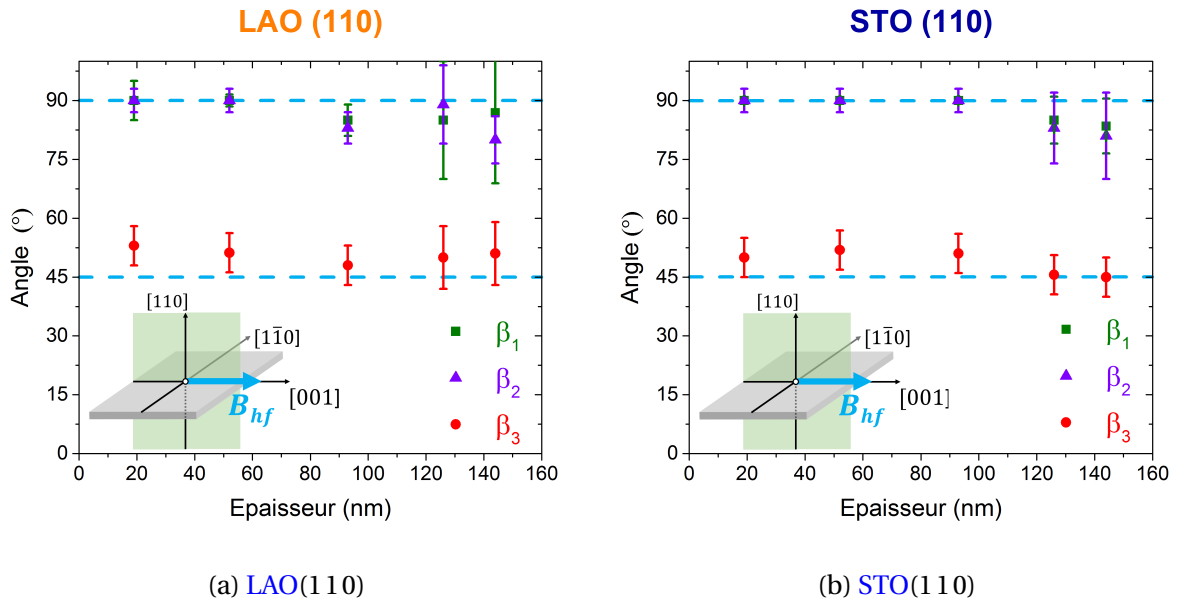


FIGURE IV.10 – Valeurs des angles β_i entre la direction du faisceau γ incident et le champ hyperfin de la phase colinéaire en fonction de l'épaisseur des couches, déduites des ajustements des spectres présentés en figure IV.8 et IV.9. Les pointillés bleu indiquent les valeurs théoriques pour une orientation suivant [001].

de phase colinéaire est sensiblement la même pour 144 nm et 126 nm. Cependant l'ordre cycloïdal disparaît brusquement pour une épaisseur de couche inférieure ou égale à 93 nm. L'épaisseur-seuil correspondant à la disparition de la cycloïde magnétique est donc nettement plus élevée pour BFO sur STO(1 1 0) que pour BFO sur LAO(1 1 0).

Les valeurs des angles β de la phase colinéaire déduites de l'ajustement des spectres sont rapportées sur la figure IV.10a pour BFO sur LAO(1 1 0) et sur la figure IV.10b pour STO(1 1 0). Pour les deux types de substrat, les valeurs sont quasi-constantes, aux incertitudes près, sur toute la gamme d'épaisseur analysée et sont en accord avec une orientation de la phase colinéaire suivant [00 1], comme illustrée sur la figure IV.7.

IV.3.3 Discussion

Les analyses par spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe des couches minces de BFO (1 1 0) effectuées au cours de ce travail montrent une évolution de la structure magnétique en fonction de l'épaisseur des couches. Pour les plus fortes épaisseurs, nous mettons en évidence la coexistence d'une cycloïde magnétique et d'une phase magnétique colinéaire. La cycloïde magnétique se propage dans un plan contenant les axes [1 1 0] et [1 1 $\bar{2}$]. Les moments magnétiques des ions fer dans la phase colinéaire sont orientés préférentiellement selon la direction [00 1]. En dessous d'une épaisseur-seuil des couches de BFO, l'ordre magnétique cycloïdal disparaît au profit de la phase magnétique colinéaire.

Ces résultats sont confirmés par des mesures de spectrométrie Raman à basse énergie sous lumière polarisée effectuées au laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) de l'université Paris-Diderot par Maximilien Cazayous et ses collaborateurs. Les ca-

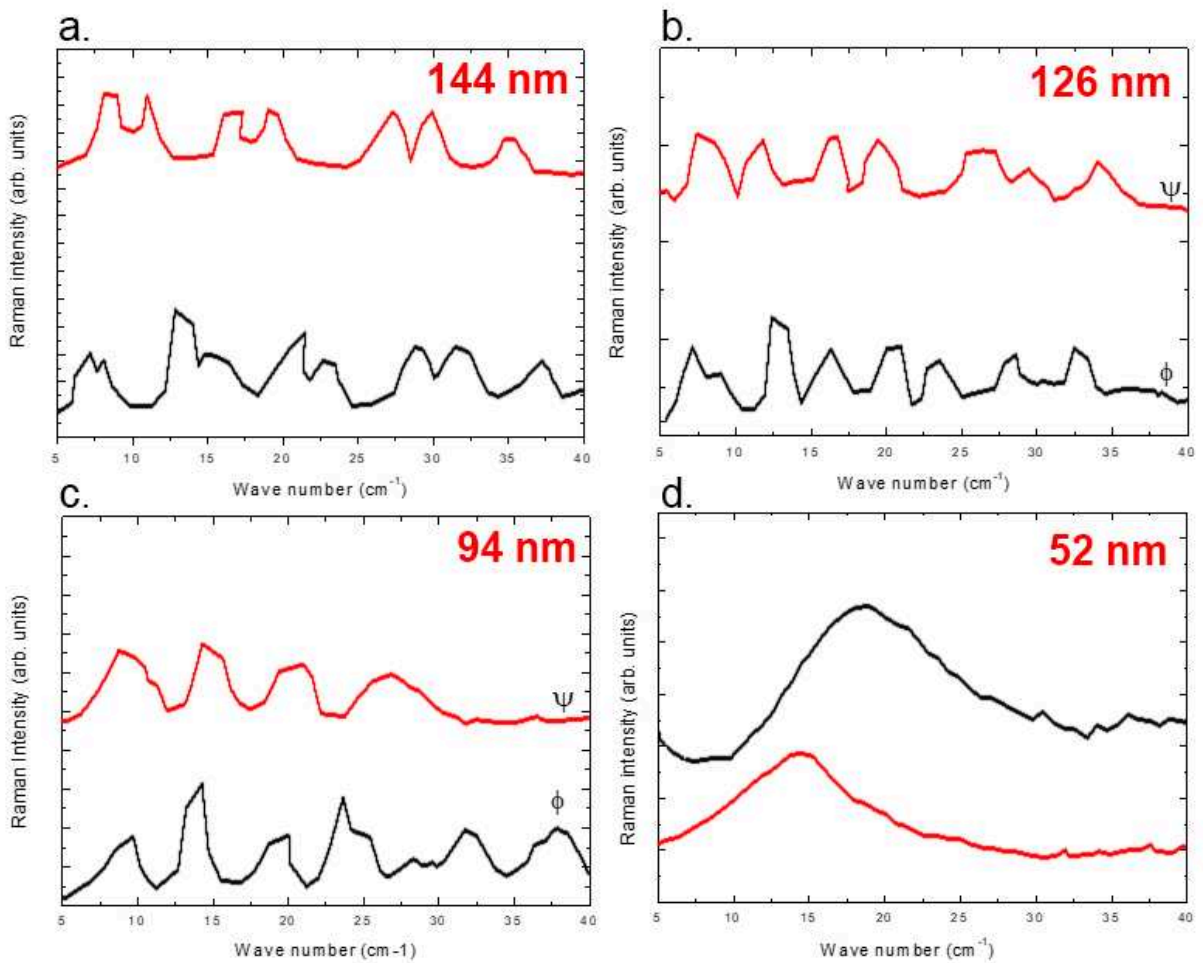


FIGURE IV.11 – Spectres Raman à basse énergie des couches minces de BFO sur LAO(1 1 0)(1 1 0) pour des épaisseurs de couche de 144 nm (a), 126 nm (b), 94 nm (c) et 52 nm (d).

ractérisations ont été réalisées sur les couches de BFO sur LAO(1 1 0) uniquement, les couches minces de BFO sur STO(1 1 0) ne pouvant être analysées par cette technique en raison d'une trop forte contribution du substrat de STO, masquant le signal de la couche mince.

Les spectres Raman à basse énergie de BFO sur LAO(1 1 0) mesurés pour différentes épaisseurs des couches sont présentés sur la figure IV.11. Les mesures sont réalisées pour deux polarisations orthogonales du faisceau. Les polarisations parallèles et perpendiculaires permettent respectivement de sonder les modes cycloniques (ϕ) et anticycloniques d'excitation magnétique dans l'échantillon [4].

Les spectres des échantillons de 144 et 126 nm d'épaisseur (Fig. IV.11a. et b.) montrent pour les deux types de polarisation du faisceau une série de pics dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 8 et 45 cm⁻¹. Comme aucun mode de phonon n'est attendu en dessous de 70 cm⁻¹, cette série de pics est attribuée à une modulation cycloïdale incommensurable des spins. Cependant, l'allure des spectres apparaît légèrement différente de celle observée pour la cycloïde magnétique dans le BFO massif [4] et dans des couches minces de BFO (001) [13], avec une périodicité des pics pouvant traduire la présence de deux cycloïdes différentes ou bien d'une seule cycloïde mais de forme particulière qui n'aurait jamais été observée.

Pour la couche de 94 nm d'épaisseur (Fig. IV.11c), l'allure des pics pour les deux modes devient plus proche de celle observée dans la littérature pour la cycloïde magnétique du BFO. La période de la modulation cycloïdale est estimée dans ce cas à environ 72 nm, valeur supérieure à celle du BFO massif (≈ 64 nm).

Enfin, pour la plus faible épaisseur de couche analysée (52 nm), un seul pic large est observé pour chaque direction de polarisation (Fig. IV.11d). La disparition de la série de pics précédente montre clairement la disparition de la structure magnétique cycloïdale pour cet échantillon, et donc cette épaisseur de couche. L'origine du pic large observé pour les deux modes est alors attribuée aux excitations d'ondes de spins dans une phase AFM colinéaire légèrement cantée [13].

Cette analyse des échantillons de BFO sur LAO(1 1 0) par spectrométrie Raman montre donc une évolution de la structure magnétique en fonction de l'épaisseur des couches de BFO, en accord avec nos résultats de spectrométrie Mössbauer. La présence d'une modulation cycloïdale des spins est confirmée pour les plus fortes épaisseurs de couches. La structure magnétique devient colinéaire pour une épaisseur de couche de 52 nm, indiquant la destruction de l'ordre cycloïdal pour les échantillons de faible épaisseur.

Pour tenter de comprendre l'origine des différences entre les deux substrats LAO et STO observées en Mössbauer, des cartographies de l'espace réciproque (en anglais *Reciprocal Space Mapping (RSM)*) par XRD ont été réalisées à l'université de New South Wales par Daniel Sando. Ces mesures RSM ont été effectuées autour d'une douzaine de réflexions pseudo-cubiques du substrat afin d'obtenir le plus précisément possible les paramètres de mailles et la configuration en domaines élastiques pour l'ensemble des couches minces.

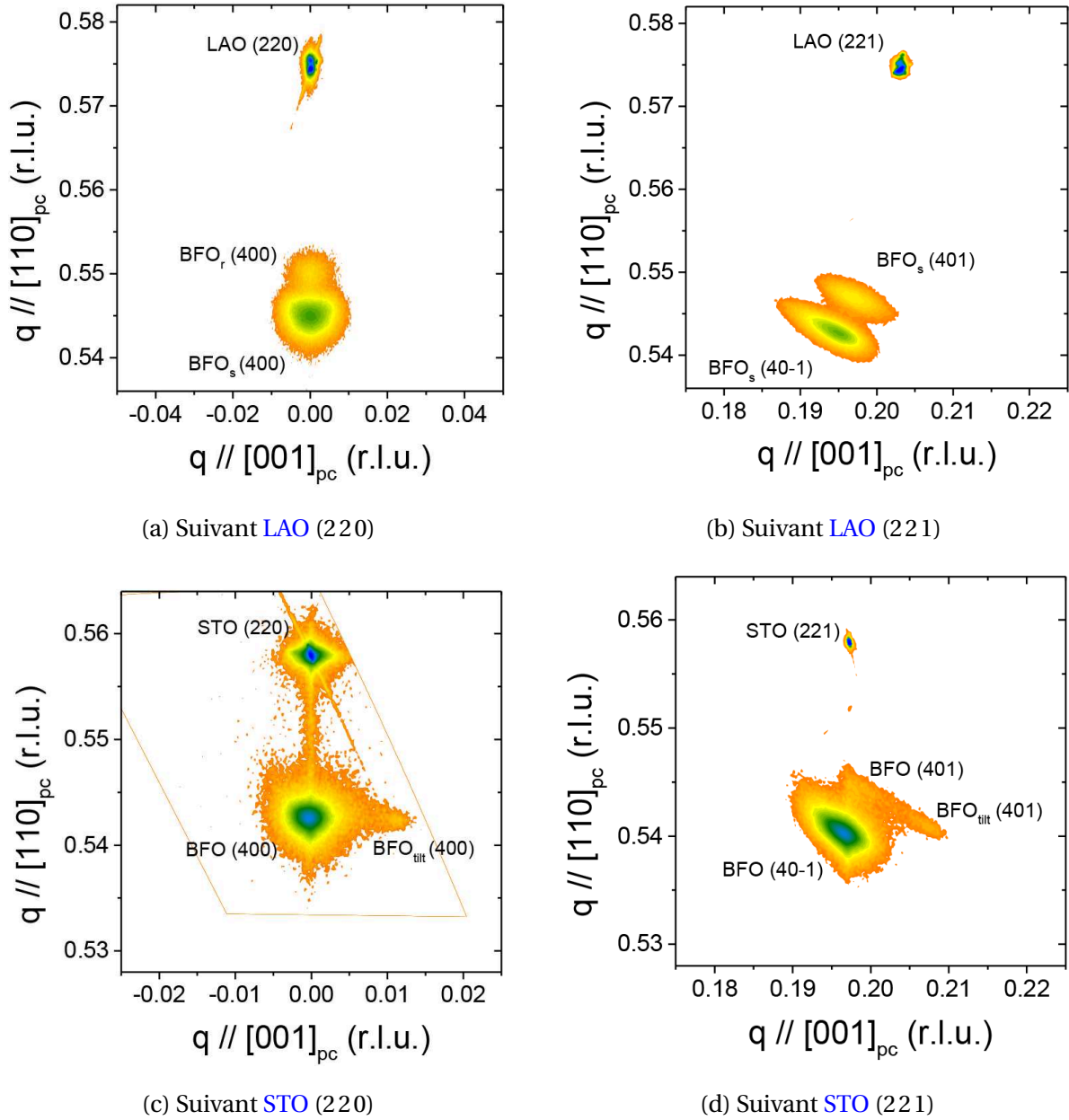


FIGURE IV.12 – Cartographies par XRD de l'espace réciproque autour des réflexions (220) (a,c) et (221) (b,d) pour les couches minces de BFO sur LAO(1 1 0) et BFO sur STO(1 1 0) de 144 nm d'épaisseur.

Sur la figure IV.12 sont présentées des exemples de cartographies RSM obtenues pour les échantillons de LAO(1 1 0) et STO(1 1 0) de 144 nm d'épaisseur. Pour ces deux échantillons, les cartographies centrées sur la réflexion (2 2 0) du substrat (Fig. IV.12b. et c.) montrent deux tâches principales parfaitement alignées suivant $q \parallel [001] = 0$, mettant en évidence une excellente qualité d'épitaxie des couches de BFO suivant la direction de croissance [1 1 0].

Dans le cas du BFO sur LAO(1 1 0) (Fig. IV.12a), la réflexion (4 0 0) du BFO présente une légère dissymétrie verticale de faible intensité, attribuée à la présence d'un domaine élastique supplémentaire en proportion minoritaire, labellisée BFO_r. Des mesures centrées sur la raie (2 2 1) du substrat (Fig. IV.12b) montrent de plus un dédoublement de la réflexion (4 0 1) de BFO en deux pics de différentes intensités. Ceci met donc en évidence, pour cet échantillon, la présence de deux sous-domaines élastiques distincts D₁ [BFO_S(4 0 $\bar{1}$)] et D₂ [BFO_S(4 0 1)], de fractions volumiques respectives 0,67 et 0,27.

Dans le cas du BFO sur STO(1 1 0) (Fig. IV.12c), la réflexion (4 0 0) du film, prépondérante, présente toutefois une dissymétrie de très faible intensité vers les $q \parallel [001]$ positifs, caractéristique de la présence d'une phase légèrement désorientée BFO_{tilt} en très faible proportion. Les mesures centrées sur la raie (2 2 1) du substrat (Fig. IV.12d) révèlent quant à elles les réflexions (4 0 $\bar{1}$) et (4 0 1), attribuées aux domaines élastiques D₁ et D₂, ce dernier apparaissant largement minoritaire (1,5 % en volume). L'ensemble des mesures montre donc que cet échantillon présente un domaine monoclinique majoritaire (98 %).

Ces résultats montrent que la couche de BFO épitaxiée sur les deux types de substrat présente globalement une structure monoclinique de type M_B, en accord avec d'autres études de la littérature [14, 15]. Du fait de l'orientation (1 1 0) des substrats, seulement deux variants pour les domaines ferroélastiques sont possibles (correspondant aux quatre variants ferroélectriques). Ces domaines de structure monoclinique seront notés domaine 1 et domaine 2 par la suite. La présence d'un troisième domaine a cependant été observé pour BFO sur LAO(1 1 0). Il est attribué à une phase pseudo-tétraгонаle partiellement relaxée en très faible proportion.

L'étude a été poursuivie sur les échantillons de plus faible épaisseur et a montré des caractéristiques structurales à peu près équivalentes pour l'ensemble des couches. La figure IV.13 présente l'évolution, en fonction de l'épaisseur des couches, de la valeur de la contrainte moyenne dans le plan $a - b$ de la maille monoclinique, déduite de la mesure des paramètres de maille des différentes couches.

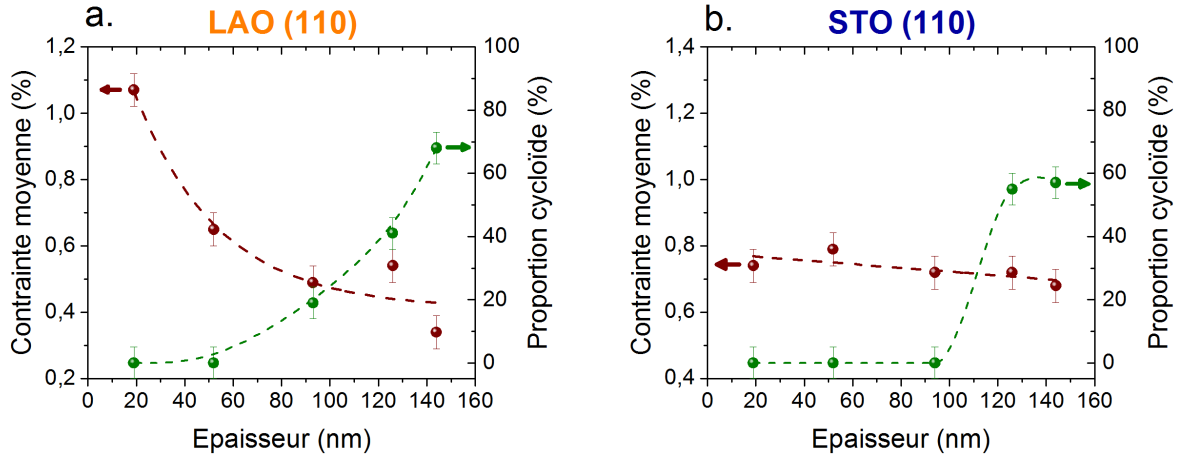


FIGURE IV.13 – Évolution en fonction de l'épaisseur des couches de la contrainte moyenne dans le plan $a-b$ déduite des cartographies RSM pour BFO sur LAO(1 1 0) (a) et STO(1 1 0) (b). Les données sont comparées à la proportion volumique de phase magnétique cycloïdale déduite des caractérisations Mössbauer.

Dans le cas de LAO(1 1 0), on observe une forte variation de la contrainte moyenne avec l'épaisseur des couches. La valeur de la contrainte moyenne varie en effet de $\approx 0,3\%$ à $\approx 1,1\%$ lorsque l'épaisseur des couches diminue de 144 à 19 nm. Pour rappel, la proportion de phase magnétique cycloïdale pour cet échantillon montre aussi une forte dépendance vis-à-vis de l'épaisseur des couches. On constate ainsi que la proportion de cycloïde magnétique est d'autant plus grande que la valeur de la contrainte moyenne est faible.

Dans le cas du STO(1 1 0), la contrainte moyenne est à peu près stable en fonction de l'épaisseur, avec une valeur de l'ordre de $0,5\%$. L'évolution de la structure magnétique de la phase cycloïdale vers la phase colinéaire lorsque l'épaisseur des couches diminue ne peut donc pas être reliée à la valeur de contrainte moyenne qui est à peu près constante.

Pour évaluer l'influence de chaque sous-domaine monoclinique sur la structure magnétique du BFO épitaxié sur les deux types de substrat, nous avons représenté sur la figure IV.14 les valeurs de contrainte dans le plan $a-b$ correspondant à chaque sous-domaine élastique en fonction de l'épaisseur des couches. Notons que la taille des symboles sur ce diagramme est directement proportionnelle à la fraction volumique du domaine représenté. Sur le diagramme sont aussi représentées les différentes phases magnétiques déduites des résultats des spectrométries Mössbauer et Raman, à savoir un ordre AFM colinéaire pour les faibles épaisseurs et/ou fortes contraintes, une cycloïde se propageant selon $[1\bar{1}0]$ (type-I) pour les contraintes inférieures à $0,1\%$ [13] et une cycloïde se propageant dans un plan perpendiculaire à celui de la couche (type-II) pour les fortes épaisseurs.

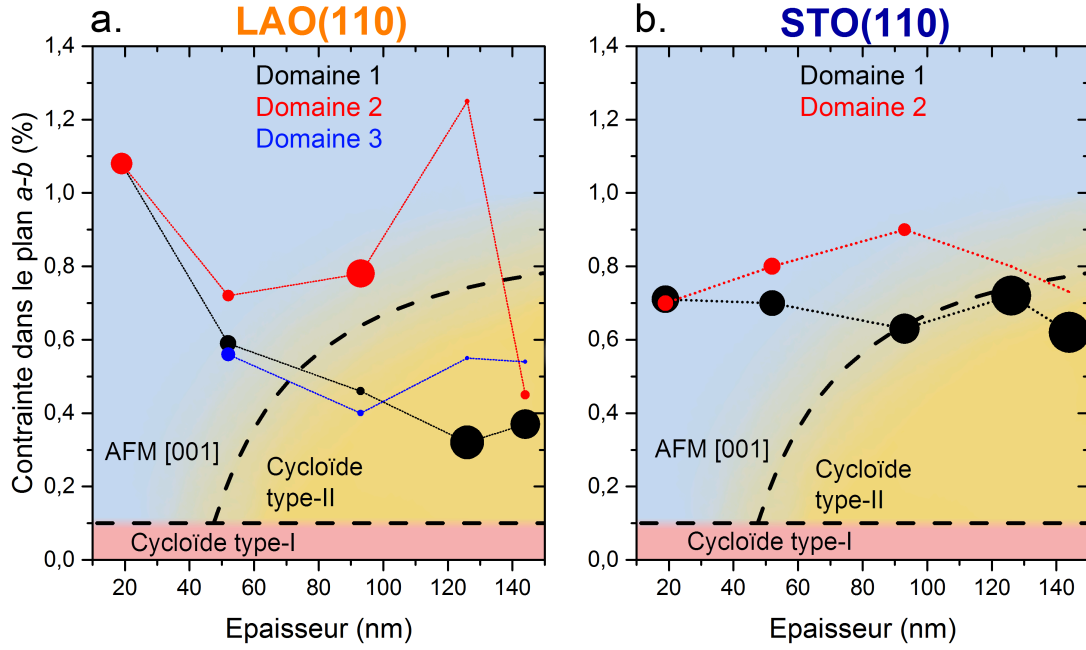


FIGURE IV.14 – Diagramme de phase magnétique en fonction des contraintes moyennes dans le plan $a - b$ pour chaque sous-domaine monoclinique et en fonction de l'épaisseur des couches de BFO sur LAO(1 1 0) (a) et STO(1 1 0) (b). La taille des symboles est directement proportionnelle à la fraction volumique du domaine associé.

Dans le cas du LAO(1 1 0) (Fig. IV.14a.), les trois domaines élastiques présentent des valeurs de contrainte moyenne assez proches et plutôt faibles (autour de 0,4-0,5 %), ce qui semble être favorable au maintien d'un ordre magnétique cycloïdal. Pour des épaisseurs de couches plus faibles, les domaines élastiques de type domaine 2 apparaissent fortement contraints. Pour ces derniers, l'ordre magnétique cycloïdal pourrait être déstabilisé sous l'effet des contraintes internes, ce qui ferait diminuer globalement la proportion moyenne de phase cycloïdale comme observé en spectrométrie Mössbauer. Pour la plus faible épaisseur de couche (19 nm), les contraintes apparaissent très élevées ($\approx 1,5\%$) pour chaque sous-domaines, la cycloïde magnétique est complètement détruite, et la structure magnétique tend vers un ordre AFM colinéaire.

Dans le cas du STO(1 1 0) (Fig. IV.14b.), le domaine 1 est largement majoritaire, en particulier pour les épaisseurs élevées, et son état de contrainte domine l'ensemble de la couche. Celui-ci évoluant peu en fonction de l'épaisseur, nous en concluons que la transition de phase magnétique entre ordres cycloïdal et colinéaire doit être influencée par un autre effet que les contraintes internes, et que cet effet est directement lié à l'épaisseur de la couche.

Revenons sur le tracé de la frontière séparant la phase AFM de la phase cycloïdale de type-II présenté en figure IV.14. Nos échantillons sont épitaxiés suivant [1 1 0] et la cycloïde supposée se propage selon $[1\ 1\ \bar{2}]$, soit une direction sortant du plan de la couche avec un angle de 35,26°, comme présenté en figure IV.15.

Ceci doit impliquer une épaisseur critique e_{cr} en dessous de laquelle la cycloïde devient instable du fait de la non-compensation des spins. De manière empirique, e_{cr} peut être calculée par l'équation :

$$e_{cr} = \lambda \sin 35,26^\circ \quad (IV.1)$$

avec λ la période de la cycloïde. Il a été montré récemment que la période λ de la cycloïde du BFO est influencée par les contraintes épitaxiales ϵ [16], avec une relation proposée entre λ et ϵ du type :

$$\lambda(\epsilon) = \frac{\lambda_0}{(B - \epsilon)^C} \quad (IV.2)$$

Dans notre cas ϵ représente la contrainte dans le plan $a - b$ de la maille de BFO. Les paramètres λ_0 , B et C sont des paramètres d'ajustements fixés pour être en accord avec les observations de Agbelele *et al.* [16], soit $\lambda_0 = 72$ nm, B = 0,8 et C = 0,6. En introduisant dans l'équation IV.1, nous obtenons l'expression de l'épaisseur critique pour la transition cycloïde vers AFM en fonction du niveau de contrainte :

$$e_{cr}(\epsilon) = \frac{\lambda_0 \sin(35,26^\circ)}{(B - \epsilon)^C} \quad (IV.3)$$

Les valeurs calculées à partir de l'équation IV.3 ont permis de tracer les frontières entre domaines magnétiques AFM et cycloïdale sur le diagramme de phase de la figure IV.14 (courbes noires obliques en tirets).

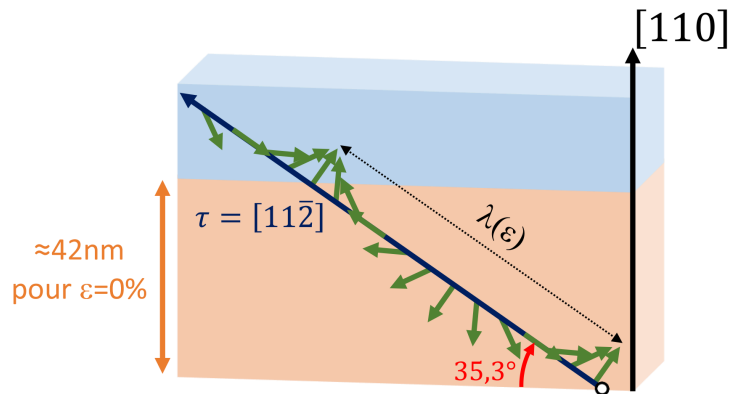


FIGURE IV.15 – Vue schématique d'une cycloïde de période 70 nm se propageant selon $[1\ 1\ \bar{2}]$.

Pour finir, précisons qu'il est fortement probable que la cycloïde présente une anharmonicité, surtout lorsque les valeurs de contraintes sont proches de la frontière donnant vers le domaine AFM. La présence d'une phase AFM située dans le plan de la cycloïde rend impossible, dans une certaine mesure, toute distinction entre la combinaison d'une cycloïde harmonique et d'une phase AFM et une cycloïde anharmonique en spectrométrie Mössbauer.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé par CEMS des couches minces de BFO orientées (1 1 0), obtenues par épitaxie sur substrats de LAO(1 1 0) et STO(1 1 0). Cette analyse a été effectuée sur des échantillons de plusieurs épaisseurs (144 à 19 nm), dans le but d'étudier l'influence de ce paramètre sur la structure magnétique du BFO (1 1 0). Pour une meilleure détermination de la structure magnétique des ions Fe³⁺, trois configurations différentes d'incidence du rayonnement γ par rapports aux des axes cristallographiques de référence des échantillons ont été utilisées.

Pour les couches de plus forte épaisseur, nos analyses mettent en évidence la coexistence de deux phases magnétiques, l'une présentant un ordre magnétique cycloïdal, et l'autre un ordre magnétique colinéaire. Le plan contenant la modulation cycloïdale des spins de fer est compatible avec une direction de propagation selon $[1\ 1\ \bar{2}]$, en accord avec la littérature [7]. L'ordre colinéaire présente quant à lui une anisotropie dans le plan de l'échantillon, selon une direction du type $[001]$.

Lorsque l'épaisseur diminue, la proportion de phase magnétique colinéaire augmente au détriment de la phase magnétique cycloïdale. Cette dernière disparaît en dessous d'une épaisseur critique comprise entre 93 et 54 nm, en accord avec les résultats obtenus par spectrométrie Raman de faible énergie.

Les proportions entre chaque phase magnétique déduites du CEMS semblent être liées, non seulement à l'épaisseur des couches, mais aussi aux proportions de domaines élastiques sous différentes contraintes déterminées par XRD :

- Les couches de BFO sur STO montrent la présence d'un domaine élastique largement majoritaire présentant un niveau de contrainte quasi-constant autour de 0,5 % quelle que soit l'épaisseur des échantillons. Pour ces couches, la transition de phase de l'ordre cycloïdal vers l'ordre colinéaire est surtout liée à l'épaisseur et apparaît abrupte.

- Les couches déposées sur LAO présentent plusieurs domaines élastiques, avec des niveaux de contraintes variables selon les épaisseurs. La transition de phase magnétique apparaît dans ce cas moins abrupte que dans le cas de STO.

Deux facteurs pourraient ainsi déstabiliser la cycloïde : un effet de confinement lié à la direction de propagation hors-du-plan de l'échantillon, et l'intensité des contraintes. Nos résultats ont ainsi permis de tracer un diagramme de phase magnétique selon l'épaisseur des couches et le niveau de contrainte de compression pour chaque domaine élastique, permettant d'expliquer les différences observées entre les deux substrats.

IV.5 Références

- [1] I. SOSNOWSKA, T. P. NEUMAIER et E. STEICHELE : Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15(23):4835–4846, aug 1982. [82](#)
- [2] M. RAMAZANOGLU, W. RATCLIFF, Y. J. CHOI, Seongsu LEE, S.-W. CHEONG et V. KIRYUKHIN : Temperature-dependent properties of the magnetic order in single-crystal BiFeO₃. *Physical Review B*, 83(17), may 2011. [82](#)
- [3] M. E. CASTILLO, V. V. SHVARTSMAN, D. GOBELJIC, Y. GAO, J. LANDERS, H. WENDE et D. C. LUPASCU : Effect of particle size on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ nanopowders. *Nanotechnology*, 24(35):355701, aug 2013. [82](#)
- [4] M. CAZAYOUS, Y. GALLAIS, A. SACUTO, R. de SOUSA, D. LEBEUGLE et D. COLSON : Possible observation of cycloidal electromagnons in BiFeO₃. *Physical Review Letters*, 101(3), jul 2008. [82](#), [97](#)
- [5] H. BÉA, M. GAJEK, M. BIBES et A. BARTHÉLÉMY : Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(43):434221, oct 2008. [82](#)
- [6] A. AGBELELE : *Structure magnétique de couches minces épitaxiées du multiferroïque BiFeO₃*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2015. [82](#), [85](#), [86](#)
- [7] J. BERTINSHAW, R. MARAN, S. J. CALLORI, V. RAMESH, J. CHEUNG, S. A. DANILKIN, W. Tung LEE, S. HU, J. SEIDEL, N. V. et C. ULRICH : Direct evidence for the spin cycloid in strained nanoscale bismuth ferrite thin films. *Nat. Commun.*, 7:12664, sep 2016. [83](#), [85](#), [103](#)

- [8] H. BÉA, M. BIBES, A. BARTHÉLÉMY, K. BOUZEHOUE, E. JACQUET, A. KHODAN, J.-P. CONTOUR, S. FUSIL, F. WYCISK, A. FORGET, D. LEBEUGLE, D. COLSON et M. VIRET : Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films. *Applied Physics Letters*, 87(7):072508, aug 2005. [83](#)
- [9] D. LEBEUGLE, A. MOUGIN, M. VIRET, D. COLSON et L. RANNO : Electric field switching of the magnetic anisotropy of a ferromagnetic layer exchange coupled to the multiferroic compound BiFeO₃. *Physical Review Letters*, 103(25), dec 2009. [85](#)
- [10] J. LANDERS, S. SALAMON, M. Escobar CASTILLO, D. C. LUPASCU et H. WENDE : Mössbauer study of temperature-dependent cycloidal ordering in BiFeO₃ nanoparticles. *Nano Letters*, 14(11):6061–6065, nov 2014. [85](#)
- [11] W. RATCLIFF, D. KAN, W. CHEN, S. WATSON, S. CHI, R. E., G. J. MCINTYRE, S. C. CAPELLI et I. TAKEUCHI : Neutron diffraction investigations of magnetism in BiFeO₃ epitaxial films. *Advanced Functional Materials*, 21(9):1567–1574, mar 2011. [85](#)
- [12] C. BLAAUW et F. van der WOUDE : Magnetic and structural properties of BiFeO₃. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 6(8):1422–1431, apr 1973. [86](#)
- [13] D. SANDO, A. AGBELELE, D. RAHMEDOV, J. LIU, P. ROVILLAIN, C. TOULOUSE, I. C. INFANTE, A. P. PYATAKOV, S. FUSIL, E. JACQUET, C. CARRÉTERO, C. DERANLOT, S. LISEKOV, D. WANG, J.-M. Le BRETON, M. CAZAYOUS, A. SACUTO, J. JURASZEK, A. K. ZVEZDIN, L. BELLAICHE, B. DKHIL, A. BARTHÉLÉMY et M. BIBES : Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain. *Nat. Mater.*, 12(7):641–646, apr 2013. [97](#), [100](#)
- [14] D. KAN et I. TAKEUCHI : Effect of substrate orientation on lattice relaxation of epitaxial BiFeO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 108(1):014104, jul 2010. [99](#)
- [15] P. SHARMA, Q. ZHANG, D. SANDO, C. H. LEI, Y. LIU, J. L., V. N. et J. SEIDEL : Nonvolatile ferroelectric domain wall memory. *Science Advances*, 3(6):e1700512, jun 2017. [99](#)
- [16] A. AGBELELE, D. SANDO, C. TOULOUSE, C. PAILLARD, R. D. JOHNSON, R. RÜFFER, A. F. POPKOV, C. CARRÉTERO, P. ROVILLAIN, J.-M. Le BRETON, B. DKHIL, M. CAZAYOUS, Y. GALLAIS, M.-A. MÉASSON, A. SACUTO, P. MANUEL, A. K. ZVEZDIN, A. BARTHÉLÉMY, J. JURASZEK et M. BIBES : Strain and magnetic field induced spin-structure transitions in multiferroic BiFeO₃. *Advanced Materials*, 29(9):1602327, dec 2016. [102](#)

Chapitre V

Etude de la phase tétragonale du BiFeO_3 dans des couches minces orientées (001)

Sommaire

V.1 Introduction	108
V.2 Description des échantillons	108
V.3 Diffraction de rayons X	109
V.4 Analyse par spectrométrie Mössbauer	111
V.4.1 Caractérisation de couches d'épaisseur variable à température ambiante	111
V.4.2 Effet de la température	115
V.5 Discussion	117
V.6 Conclusion	120
V.7 Références	121

V.1 Introduction

L'épitaxie de films de BiFeO_3 (BFO) sur des substrats imposant de fortes contraintes de compression peut générer une variété de transitions structurales induites par contrainte, aboutissant à la stabilisation de phases métastables. Une phase polymorphique méta-stable de forte tétragonalité (T-BFO) a ainsi été mise en évidence dans des films de BFO épitaxiés sur LaAlO_3 (LAO) (001) en 2009 par Béra *et al.* [1]. Cette phase, n'ayant jamais été observée dans le BFO massif, a suscité un fort engouement du fait du très grand ratio $c/a \approx 1,23$ induisant une polarisation électrique géante devant théoriquement atteindre la valeur de $150 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [2, 3]. Suivant les conditions de croissance, les films sont souvent composés d'un mélange des phases rhomboédrique (R-BFO) et tétragonale, même si l'obtention de T-BFO monophasé est parfaitement réalisable. La phase T-BFO présente une variété de transitions aussi bien structurales, que ferroélectriques et magnétiques pour des températures juste au-dessus de l'ambiante [4–6]. Ainsi, de précédentes mesures par *Conversion Electron Mössbauer Spectrometry* (CEMS) réalisées au laboratoire ont mis en évidence une température Néel du T-BFO d'environ $360 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$ pour des échantillons de 70 nm d'épaisseur [7], valeur bien inférieure à celle du R-BFO, située autour de 640 K [8].

Cette différence de température de mise en ordre magnétique entre les deux phases permet en principe de les différencier par spectrométrie Mössbauer pour des températures proches de l'ambiante. Cette technique apparaît donc particulièrement adaptée pour l'étude du magnétisme des phases polymorphiques du BFO. Dans ce chapitre, nous étudierons par CEMS la phase T-BFO dans des couches de BFO sous forte contrainte de compression. Nous nous intéresserons en particulier à l'effet de l'épaisseur de la couche sur la température de mise en ordre.

V.2 Description des échantillons

Afin de stabiliser la phase tétragonale, les films minces de BFO ont été épitaxiés sur des substrats monocristallins de LAO orientés (001). Le paramètre de maille du substrat est de $3,79 \text{ \AA}$, ce qui impose une forte contrainte de compression dans la couche de BFO (de l'ordre de $-4,5 \%$). La croissance des couches a de nouveau été réalisée par PLD dans le groupe de l'Unité Mixte de Physique (UMφ) CNRS-Thalès de l'Université Paris-Saclay, avec des conditions de croissance similaires à celles décrites en référence [1]. Les échantillons obtenus sont enrichis en ^{57}Fe et ont une épaisseur de couche de BFO variant de 9 à 58 nm.

V.3 Diffraction de rayons X

La figure V.1 présente les diffractogrammes de rayons X réalisés en configuration $\theta - 2\theta$ des échantillons de BFO sur $\text{LAO}(001)$ pour des épaisseurs allant de 9 à 58 nm, obtenus par Daniel Sando de l'université de New South Wales.

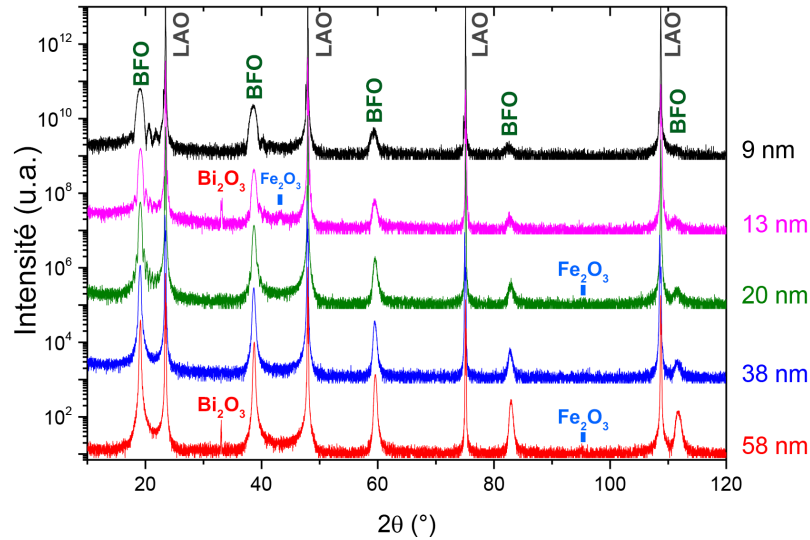


FIGURE V.1 – Diffractogrammes de rayons X obtenus en configuration $\theta - 2\theta$ pour les échantillons de BFO sur $\text{LAO}(001)$ pour des épaisseurs allant de 9 à 58 nm.

Les diffractogrammes présentent principalement deux séries de pics. La première, formée par des pics fins et très intenses, correspond au substrat de LAO . La seconde, composée de pics d'intensité plus faible, est associée à la couche de BFO . Ils sont élargis du fait de la faible épaisseur de la couche, limitant la taille des domaines diffractant. L'indexation des pics met en évidence la présence majoritaire d'une phase de BFO de structure tétragonale. L'ajustement des pics associés à cette phase permet d'extraire un paramètre de maille suivant l'axe hors du plan de $\approx 4,66 \text{ \AA}$, soit une mesure en accord avec les observations précédentes de Béra *et al.* [1]. Des pics provenant d'une phase parasite sont évidents pour les échantillons de 13 et 58 nm, ils sont attribués à une phase Bi_2O_3 . La phase de Bi_2O_3 a aussi été observée par Diffraction de Rayons X (XRD) dans d'autres études [3, 9] et sa présence a même été jugée nécessaire pour stabiliser la phase T dans des couches de fortes épaisseurs [10]. Des pics beaucoup plus discrets sont perceptibles sur les échantillons d'épaisseurs 13, 20 et 58 nm, ils correspondraient à une phase parasite de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Enfin, notons que les diffractogrammes ne montrent aucun signe d'une phase de BFO de type R [11], souvent observée en coexistence de la phase T [5, 12, 13].

Pour confirmer la nature purement tétragonale de la phase de BFO, des cartographies de l'espace réciproque ont été réalisées et sont présentées figure V.2. Ces cartographies, réalisées autour de la réflexion (001) du substrat de LAO ne présentent qu'une seule réflexion, en plus de celle du substrat, qui est liée à la phase tétragonale du BFO. L'alignement des réflexions de la phase tétragonale du BFO et du substrat selon le vecteur d'onde parallèle à une direction dans le plan de la couche (ici [100]) montrent que les films sont totalement contraints.

Pour l'ensemble de ces caractérisations par diffraction de rayons X, la phase R du BFO n'est pas détectée : les films de BFO étudiés apparaissent donc constitués uniquement de BFO dans la phase T.

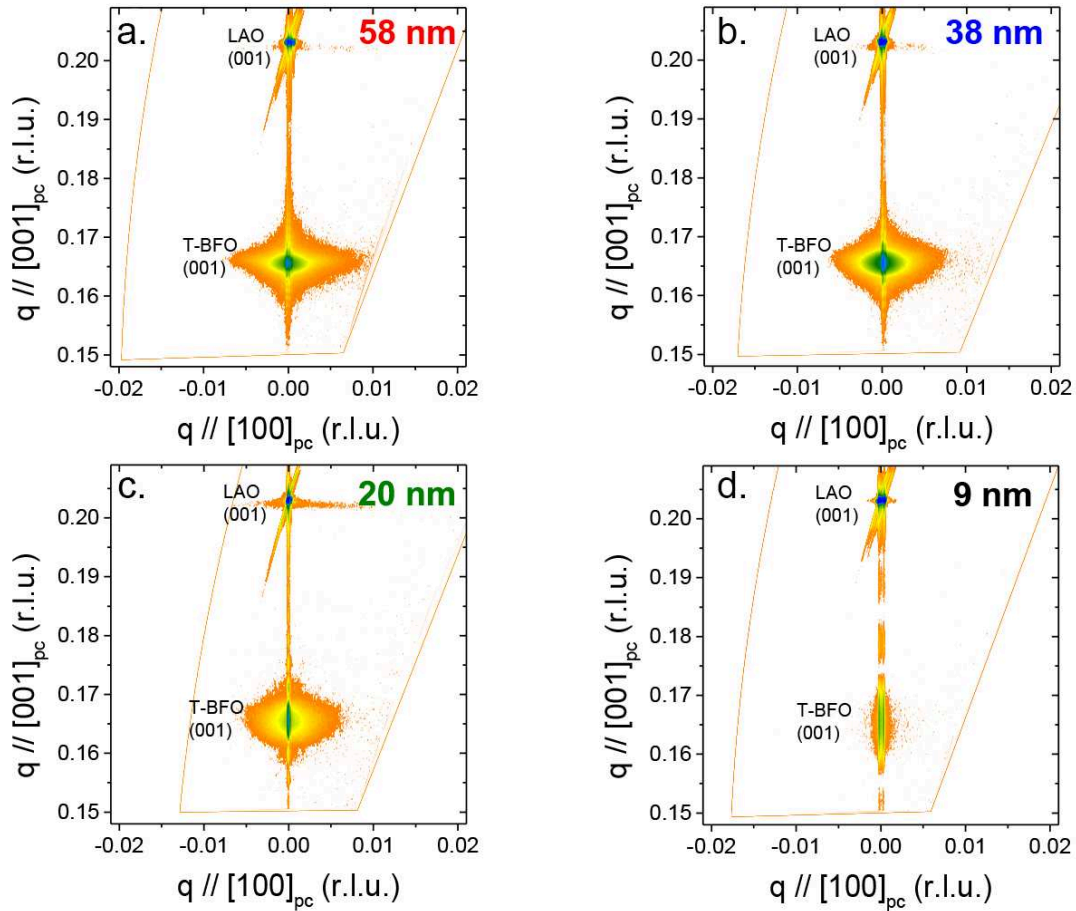


FIGURE V.2 – Cartographies de l'espace réciproque des échantillons de BFO déposés sur LAO(001) (a.) 58 nm, (b.) 38 nm, (c.) 20 nm et (d.) 9 nm.

V.4 Analyse par spectrométrie Mössbauer

Les couches minces de BFO déposées sur un substrat de LAO orienté (001) ont été analysées par la technique CEMS en incidence normale et pour des températures variables. Ces échantillons présentant *a priori* une température de transition magnétique proche de l'ambiante ([320-360 K] [4, 7]), le détecteur CEMS à module thermoélectrique que nous avons conçu et réalisé a été utilisé pour effectuer les analyses en température de ces matériaux. Le temps d'acquisition pour chaque spectre est de l'ordre de quelques heures pour les plus épais à plusieurs jours pour les plus minces.

V.4.1 Caractérisation de couches d'épaisseur variable à température ambiante

Les spectres CEMS à température ambiante et en incidence normale des couches minces de BFO épitaxiées sur LAO(001) pour les différentes épaisseurs sont présentés en figure V.3. Le spectre correspondant à la couche de 58 nm d'épaisseur présente une composante magnétique à raies larges sur laquelle se superpose un sextuplet à raies plus fines.

La première composante a été ajustée par une distribution de champ hyperfin dont les valeurs de déplacement isomérique δ et de déplacement quadripolaire $2e$ sont moyennées sur l'ensemble de la distribution. La forme de la distribution de champ hyperfin s'étendant vers les bas champs atteste d'une structure magnétique proche d'une transition vers l'état paramagnétique. Les valeurs déduites de l'ajustement sont rapportées dans le tableau V.1. Cette composante à raies larges est attribuée à la phase tétragonale du BFO (T-BFO) [7], en proportion majoritaire (82 % de l'aire totale du spectre), en accord avec les résultats de XRD.

La seconde contribution se présentant sous la forme d'un sextuplet à raies fines est représentée en bleu sur la figure V.3. L'ajustement de ce sextuplet donne une valeur du déplacement isomérique, relatif au fer métallique, de $0,29 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ attestant d'un ion fer à l'état Fe^{3+} . Les valeurs du champ hyperfin et du déplacement quadripolaire issues de l'ajustement valent respectivement 49 T et $-0,13 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces valeurs peuvent correspondre à la phase R-BFO, mais aussi à une phase de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [14], qui semble plus probable compte tenu de la détection de cette phase par XRD. La phase Bi_2O_3 , elle-aussi détectée par XRD, n'est bien entendu pas détectée par CEMS du ^{57}Fe . La présence de ce sextuplet supplémentaire ne gêne pas *a priori* l'étude de la phase T-BFO, ses paramètres hyperfins différents permettant de le séparer du reste du spectre.

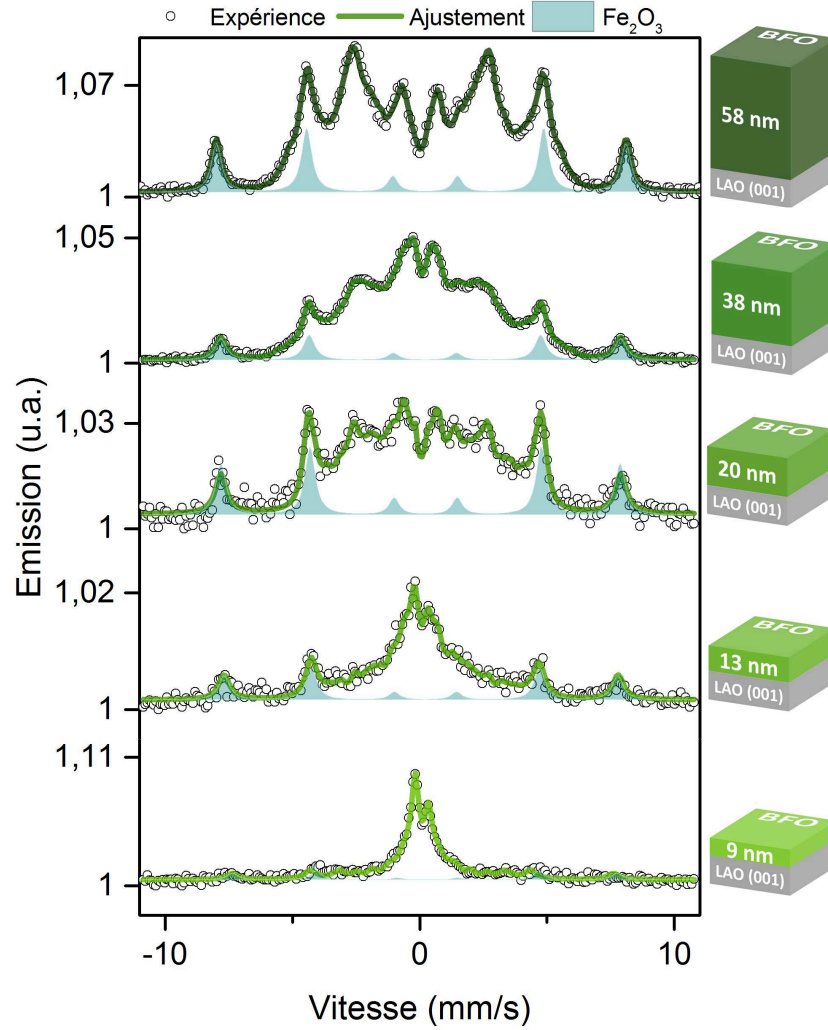


FIGURE V.3 – Spectres Mössbauer à température ambiante de couches minces de BFO épitaxiées sur LAO(001) pour différentes épaisseurs.

Pour chaque composante magnétique des spectres, l'ajustement du ratio d'intensité des raies R_{23} donne un angle β entre le champ hyperfin et la direction du rayonnement incident de l'ordre de 90° . Ceci met donc en évidence une orientation préférentielle des moments magnétiques dans le plan de l'échantillon pour chacune des phases. Ces résultats sont en accord avec l'anisotropie magnétique du BFO(001) dans la phase rhomboédrique (R-BFO) sous contrainte de compression [15, 16].

Pour les épaisseurs de couches plus fines, les spectres présentent les deux contributions précédentes et la même procédure d'ajustement des spectres a été employée. Cependant l'allure des spectres évolue vers un état de moins en moins *magnétique* au fur et à mesure que l'épaisseur diminue, en raison d'une diminution de la largeur globale de la composante associée à la phase T (et donc de son champ hyperfin moyen).

TABEAU V.1 – Valeurs du déplacement isomérique moyen $\langle\delta\rangle_{\text{T-BFO}}$, du champ hyperfin moyen $\langle B_{\text{hf}}\rangle_{\text{T-BFO}}$ et de l'aire relative $A_{\text{T-BFO}}$ du sous-spectre associé à la phase T-BFO à 290 K en fonction de l'épaisseur des couches de BFO épitaxiées sur LAO(001).

Épaisseur (nm)	$\langle\delta\rangle_{\text{T-BFO}}$ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\langle B_{\text{hf}}\rangle_{\text{T-BFO}}$ (T)	$A_{\text{T-BFO}}$
58	0,26	23,6	0,82
38	0,24	17,5	0,88
20	0,25	19,2	0,77
13	0,24	11,6	0,77
9	0,22	7,2	0,86

Le spectre correspondant à la plus fine épaisseur de couche (9 nm) est principalement composé d'un doublet quadripolaire associé à la phase T-BFO dans l'état paramagnétique. Le faible élargissement à la base du doublet est ajusté par une distribution de champ hyperfin et montre un magnétisme résiduel pour cet échantillon. Le doublet présente une forte asymétrie, avec un ratio d'intensité entre la raie gauche et droite proche de 2. Notons que la présence de ce doublet (concentrant l'aire relative correspondant à la phase T-BFO) induit un effet d'échelle sur les spectres, réduisant sensiblement l'intensité des raies du sextuplet attribué à la phase minoritaire. La proportion de cette dernière (relative à l'ensemble des atomes de fer dans l'échantillon) reste alors dans une gamme de 12 et 23 % selon les échantillons (Tab. V.1).

Les valeurs du déplacement isomérique moyen et du champ hyperfin moyen de la phase T-BFO déduites de l'ajustement des spectres pour chacune des épaisseurs sont rapportées dans le tableau V.1. Les valeurs de $\langle\delta\rangle_{\text{T-BFO}}$ de la phase T-BFO sont globalement stables en fonction des épaisseurs étudiées et sont de l'ordre de $0,25 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, valeurs typiques des ions Fe^{3+} . On observe en revanche une nette diminution du champ hyperfin moyen de la phase T-BFO passant de 23,6 T pour l'échantillon le plus épais à 7,2 T pour la couche de 9 nm d'épaisseur. Cette diminution de B_{hf} avec l'épaisseur est liée à un décalage de la température de transition magnétique (température de Néel) qui se rapproche de la température ambiante au fur et à mesure que l'épaisseur des couches diminue.

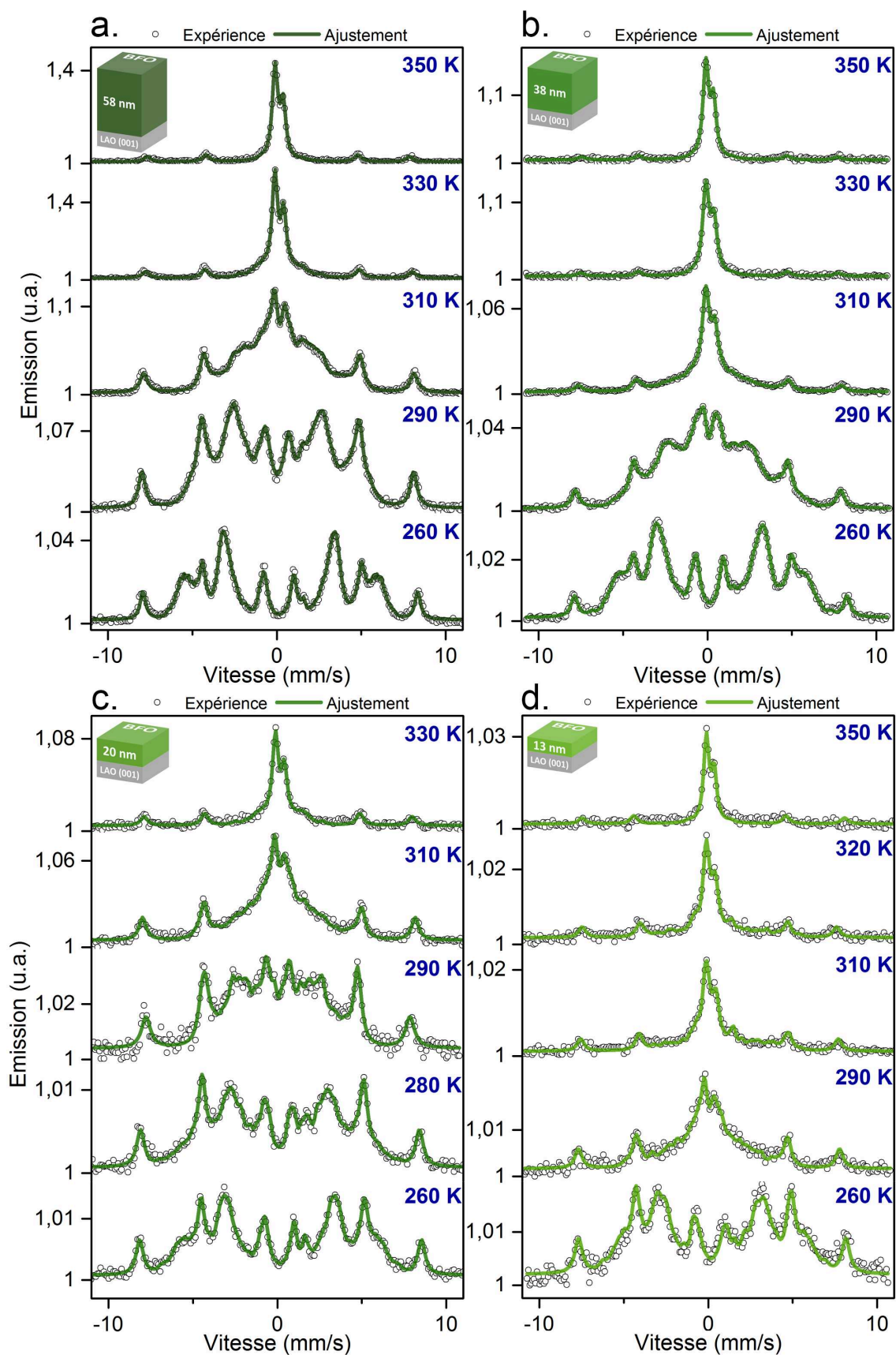


FIGURE V.4 – Spectres CEMS en incidence normale des échantillons de BFO sur LAO(001) de (a.) 58 nm, (b.) 38 nm, (c.) 20 nm et (d.) 13 nm d'épaisseur enregistrés à différentes températures.

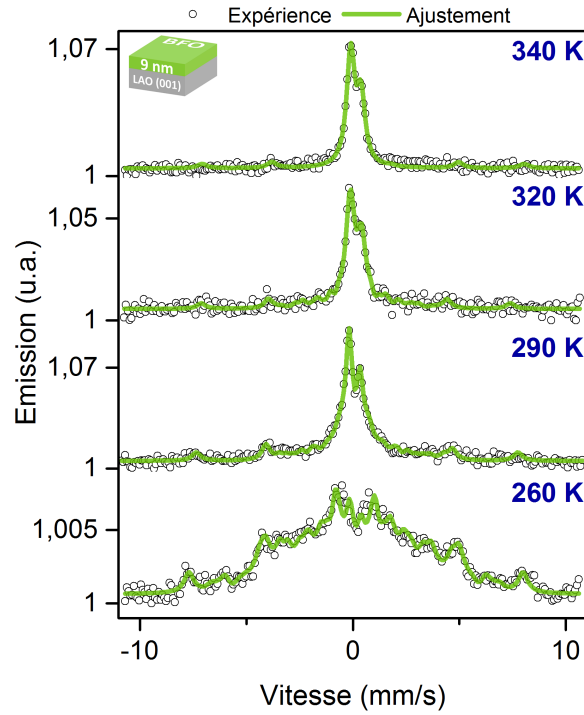


FIGURE V.5 – Spectre CEMS en incidence normale de l'échantillon de BFO sur LAO de 9 nm d'épaisseur enregistré à différentes températures.

V.4.2 Effet de la température

Les spectres CEMS enregistrés pour des températures allant de 350 à 260 K des échantillons de BFO déposés sur LAO(001) pour les épaisseurs allant de 58 à 9 nm sont présentés en figures V.4 et V.5. Les spectres ont été ajustés selon la même méthode décrite précédemment, à savoir en utilisant une distribution de champs hyperfins pouvant être combinée à un doublet quadripolaire pour la phase T-BFO, et un sextuplet magnétique à raie fine pour la seconde phase pouvant correspondre à γ -Fe₂O₃. Les aires relatives de chacune des composantes sont fixées d'après les valeurs obtenues à température ambiante (Tab. V.1), ce qui enlève un paramètre libre pendant l'ajustement des spectres en température.

A 350 K, le spectre de l'échantillon pour la plus forte épaisseur (58 nm) (Fig. V.4.a) présente, outre le sextuplet fin de la phase parasite, un doublet quadripolaire, typique d'une phase purement paramagnétique pour le T-BFO. Le doublet est asymétrique, ce qui sera discuté par la suite. Un élargissement à la base du doublet apparaît dès 330 K, indiquant un début de mise en ordre magnétique.

La distribution de champs hyperfins associée à T-BFO continue de s'étendre au fur et à mesure que la température diminue et l'allure des spectres devient de plus en plus *magnétique*. A 260 K, le spectre présente des raies déconvoluées et la composante associée à T-BFO devient un sextuplet de champ hyperfin moyen 32,9 T. La largeur des raies de ce sextuplet reste importante (comparativement notamment à celui de la phase parasite), signe d'une transition magnétique incomplète.

Pour des épaisseurs plus faibles, les spectres à une température donnée apparaissent moins *magnétiques* comparativement à ceux de la couche de 58 nm d'épaisseur (Fig. V.4b. à d.). Ceci est lié à une contribution plus importante des composantes à bas champs pour le sous-spectre de T-BFO, avec pour cette phase une température de mise en ordre magnétique d'autant plus basse que l'épaisseur est faible. Tous les spectres à haute température présentent un doublet quadripolaire asymétrique. Notons que l'échantillon de 20 nm d'épaisseur présente un comportement légèrement différent; les spectres correspondants (Fig. V.4c.) apparaissent pour chaque température légèrement *plus magnétiques* que ceux de la couche de 38 nm d'épaisseur (Fig. V.4b.). Ceci pourrait être lié à des caractéristiques structurales légèrement différentes entre les échantillons, bien que les diffractogrammes XRD ne montrent pas de différence significative.

Pour l'échantillon de 9 nm d'épaisseur, le doublet paramagnétique de T-BFO est prépondérant sur les spectres CEMS jusqu'à une température de 290 K (Fig. V.5). Une composante magnétique à raies larges apparaît sur le spectre à 260 K, indiquant la progressive mise en ordre des moments magnétiques. Globalement, pour chaque température, les spectres pour cet échantillon sont systématiquement *moins magnétiques* que ceux des couches plus épaisses présentés en figure V.4.

L'évolution du champ hyperfin moyen de la phase T-BFO en fonction de la température est présentée pour chaque épaisseur de couche sur la figure V.6. Les valeurs de $\langle B_{\text{hf}} \rangle_{\text{T-BFO}}$ diminuent progressivement au fur et à mesure que la température augmente du fait de l'agitation thermique désordonnant les moments magnétiques. Le $\langle B_{\text{hf}} \rangle_{\text{T-BFO}}$ s'annule au-delà de la température de Néel. Celle-ci est comprise entre 340 K et 350 K pour la couche de 58 nm d'épaisseur. Elle est estimée à 330 K pour la couche de 38 nm d'épaisseur.

Pour les plus faibles épaisseurs (19 et 9 nm), l'évolution de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ au voisinage de la transition apparaît atypique, avec des variations plus douces que dans le cas des épaisseurs plus élevées. Notons que des ajustements par des courbes de type Brillouin ou exposant-critique n'ont pas permis de reproduire correctement ces évolutions du champ hyperfin, signe d'un comportement magnétique singulier.

La température de Néel est estimée à ≈ 340 K, valeur légèrement supérieure à celle de la couche de 38 nm d'épaisseur. Néanmoins, si l'on compare les valeurs de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ à 290 K pour chaque épaisseur, on retrouve bien un lien entre épaisseur des couches et stabilité thermique de l'ordre magnétique, celle-ci étant d'autant plus forte que les couches sont épaisses.

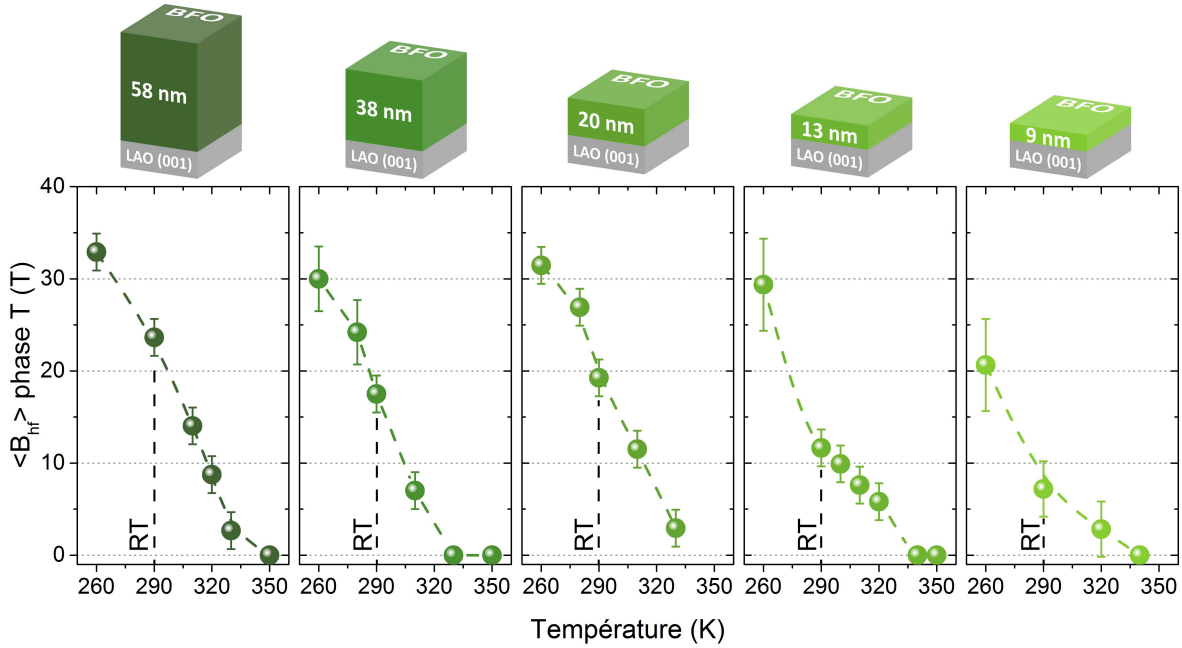


FIGURE V.6 – Évolution du champ hyperfin moyen de la phase tetragonale en fonction de la température pour les couches minces de BFO sur LAO(001) de différentes épaisseurs. (RT : Température ambiante).

V.5 Discussion

Une asymétrie très marquée est constatée pour l'ensemble des doublets paramagnétiques associés à la phase T-BFO à haute température (Fig. V3d. et e.). Cette asymétrie peut provenir d'une anisotropie du système de phonons (effet Goldanskii-Karayagin) ou bien d'un effet de texture lié à une orientation préférentielle du Gradient de Champ Électrique, ou *Electrical Field Gradient* (GCE). Cette dernière semble plus probable, compte tenu des fortes contraintes de compression et du rapport c/a très élevé pour la phase T-BFO, induisant une réorientation de la polarisation électrique selon la direction [001].

On remarque que le doublet quadripolaire observé sur les spectres à haute température présente, pour chaque épaisseur, la même asymétrie. Dans l'hypothèse où cette asymétrie est liée à une orientation préférentielle du gradient de champ électrique GCE, on en conclut que celle-ci reste stable dans la gamme de température étudiée.

Dans l'hypothèse du seul effet de texture, le ratio d'intensité R_q des raies du doublet quadripolaire est relié à l'angle entre la direction du rayonnement γ incident et l'axe principal du GCE OZ par [17] :

$$R_q = \frac{3(1 + \cos^2 \theta_q)}{5 - 3 \cos^2 \theta_q} \quad (V.1)$$

Pour l'ensemble des échantillons, le meilleur ajustement du doublet quadripolaire est obtenu pour une valeur de $\Delta E_Q = -0,47 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ et de l'angle $\theta_q = 32^\circ$ par rapport à la normale au plan de l'échantillon (001).

Dans la phase rhomboédrique R-BFO, la polarisation électrique est orientée selon une direction du type $\langle 111 \rangle$. Il a été montré que la direction de la polarisation électrique a tendance à se rapprocher de la direction [001], dans des couches de BFO orientées (001) sous forte contrainte de compression [13, 18]. Les mesures CEMS vont dans ce sens et montrent donc que la polarisation électrique se rapproche d'une direction normale au plan de l'échantillon avec un angle de 32° , comme présenté sur la figure V.7. Des mesures complémentaires dans l'état paramagnétique sous différents angles d'incidences du rayonnement γ sont nécessaires pour caractériser plus précisément cette direction préférentielle.

La figure V.8 met en relation l'évolution, en fonction de l'épaisseur, du champ hyperfin moyen de la phase tétragonale T-BFO mesuré à température ambiante par spectrométrie Mössbauer ainsi que celle du paramètre de maille hors du plan déduit des mesures par XRD.

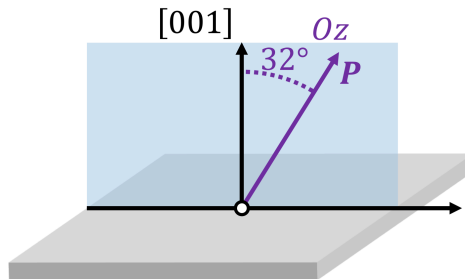


FIGURE V.7 – Inclinaison de l'axe principal du gradient de champ électrique Oz vers une direction proche de la normale au plan de l'échantillon sous l'effet des contraintes épitaxiales de compression dans des couches minces de BFO sur LAO(001).

La diminution de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ à température ambiante avec l'épaisseur montre deux régimes : elle est d'abord progressive avec des valeurs allant de 23,6 à 19,2 T jusqu'à une épaisseur de 20 nm, puis varie plus fortement pour des épaisseurs inférieures à 20 nm.

En ce qui concerne le paramètre de maille hors du plan, son évolution montre de même deux régimes de part et d'autre d'une épaisseur-seuil de 20 nm. Lorsque l'épaisseur des couches varie de 58 à 20 nm, le paramètre de maille hors du plan augmente très légèrement, passant de 4,657 à 4,660 Å. En dessous de 20 nm, le paramètre de maille hors du plan augmente fortement jusqu'à atteindre 4,677 Å pour une épaisseur de 9 nm.

Un lien apparaît donc entre les variations de ces deux paramètres, avec l'existence d'une épaisseur-seuil autour de 20 nm. Ceci pourrait indiquer la présence d'une transition de phase d'origine structurale liée à l'épaisseur de l'échantillon et apparaissant autour de 20 nm. Les échantillons de plus forte épaisseur pourraient être formés d'une phase monoclinique pseudo-tétragonale alors que les films plus minces pourraient correspondre à une vraie phase tétragonale. Cette hypothèse devra être confirmée par des mesures de XRD complémentaires.

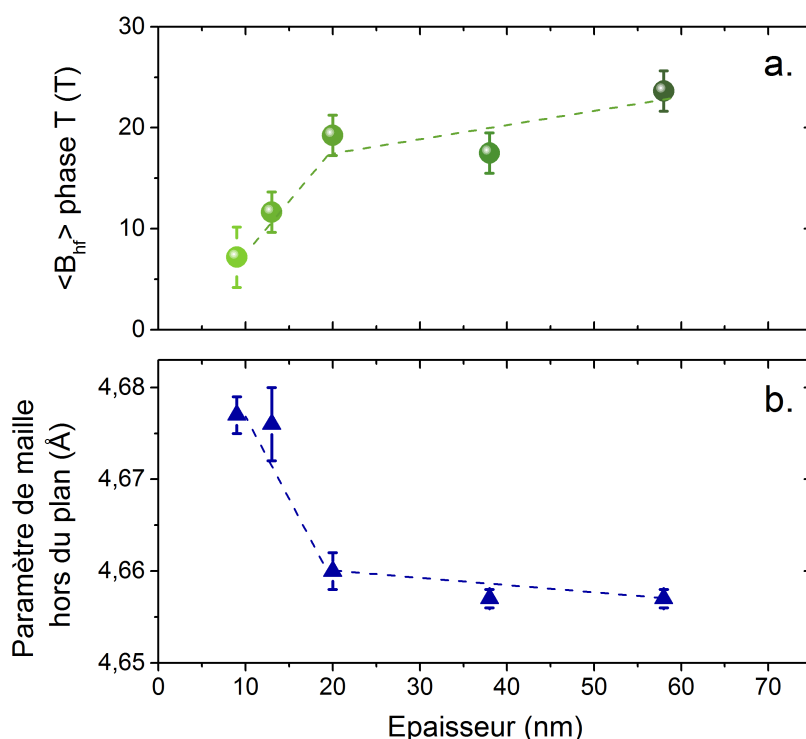


FIGURE V.8 – Évolution (a) du champ hyperfin moyen et (b) du paramètre de maille hors du plan de la phase tétragonale en fonction de l'épaisseur des couches minces de BFO sur $\text{LAO}(001)$.

V.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié des couches minces de BFO épitaxiées sur $\text{LAO}(001)$ par XRD et CEMS . Les mesures de XRD montrent des échantillons d'excellente qualité cristalline. Les diffractogrammes mettent en évidence la présence de la phase tétragonale du BFO . Des traces de phases parasites de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Bi_2O_3 sont détectées pour certaines épaisseurs. Les cartographies de l'espace réciproque ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'une phase rhomboédrique, pourtant couramment observée dans ce type d'échantillons. Le suivi du paramètre de maille hors du plan de la phase tétragonale présente un seuil pour les couches voisines de 20 nm d'épaisseur, supposant l'existence d'une transition structurale directement liée à l'épaisseur de la couche de BFO .

La spectrométrie Mössbauer a permis de montrer un comportement magnétique qui diffère selon l'épaisseur de la couche de BFO . Les spectres montrent que la température de mise en ordre magnétique se rapproche de la température ambiante lorsque l'épaisseur de la couche de BFO diminue. Le suivi du champ hyperfin moyen de la phase tétragonale à température ambiante a mis en évidence un changement de comportement autour de 20 nm d'épaisseur. Le recoupement de ces données avec celles de XRD tend à montrer que cette transition est liée à un changement structurale. La forte asymétrie du doublet du BFO dans l'état paramagnétique nous indique que l'axe principal du GCE forme un angle de 32° avec la normale au plan de l'échantillon. Cette orientation dépend pas de l'épaisseur. Des mesures sous différents angles d'incidence dans l'état paramagnétique seront appréciées pour déterminer plus précisément cette orientation.

Pour finir, il sera intéressant de poursuivre les mesures sur une gamme de température plus large dans le but d'étudier les transitions magnétique et structurale se produisant autour de 260 et 375 K respectivement [4, 10, 19, 20].

V.7 Références

- [1] H. BÉA, B. DUPÉ, S. FUSIL, R. MATTANA, E. JACQUET, B. WAROT-FONROSE, F. WILHELM, A. ROGALEV, S. PETIT, V. CROS, A. ANANE, F. PETROFF, K. BOUZEHOUE, G. GENESTE, B. DKHIL, S. LISEKOV, I. PONOMAREVA, L. BELLAICHE, M. BIBES et A. BARTHÉLÉMY : Evidence for room-temperature multiferroicity in a compound with a giant axial ratio. *Physical Review Letters*, 102(21), may 2009. [108](#), [109](#)
- [2] C. EDERER et N. A. SPALDIN : Effect of epitaxial strain on the spontaneous polarization of thin film ferroelectrics. *Physical Review Letters*, 95(25), dec 2005. [108](#)
- [3] D. RICINSCHI, K.-Y. YUN et M. OKUYAMA : A mechanism for the $150 \mu\text{C cm}^{-2}$ polarization of BiFeO_3 films based on first-principles calculations and new structural data. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(6):L97–L105, jan 2006. [108](#), [109](#)
- [4] G. J. MACDOUGALL, H. M. CHRISTEN, W. SIEMONS, M. D. BIEGALSKI, J. L. ZARESTKY, S. LIANG, E. DAGOTTO et S. E. NAGLER : Antiferromagnetic transitions in tetragonal-like BiFeO_3 . *Physical Review B*, 85(10), mar 2012. [108](#), [111](#), [120](#)
- [5] D. MAZUMDAR, V. SHELKE, M. ILIEV, S. JESSE, A. KUMAR, S. V. KALININ, A. P. BADDORF et A. GUPTA : Nanoscale switching characteristics of nearly tetragonal BiFeO_3 thin films. *Nano Letters*, 10(7):2555–2561, jul 2010. [109](#)
- [6] D. SANDO, A. BARTHÉLÉMY et M. BIBES : BiFeO_3 epitaxial thin films and devices : past, present and future. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(47):473201, oct 2014. [108](#)
- [7] I. C. INFANTE, S. LISEKOV, B. DUPÉ, M. BIBES, S. FUSIL, E. JACQUET, G. GENESTE, S. PETIT, A. COURTIAL, J. JURASZEK, L. BELLAICHE, A. BARTHÉLÉMY et B. DKHIL : Bridging multiferroic phase transitions by epitaxial strain in BiFeO_3 . *Physical Review Letters*, 105(5), jul 2010. [108](#), [111](#)
- [8] W. RATCLIFF, D. KAN, W. CHEN, S. WATSON, S. CHI, R. ERWIN, G. J. MCINTYRE, S. C. CAPPELLI et I. TAKEUCHI : Neutron diffraction investigations of magnetism in BiFeO_3 epitaxial films. *Advanced Functional Materials*, 21(9):1567–1574, mar 2011. [108](#)
- [9] H.-J. LIU, H.-J. CHEN, W.-I. LIANG, C.-W. LIANG, H.-Y. LEE, S.-J. LIN et Y.-H. CHU : Structural study in highly compressed BiFeO_3 epitaxial thin films on YAlO_3 . *Journal of Applied Physics*, 112(5):052002, sep 2012. [109](#)

- [10] W. SIEMONS, M. D. BIEGALSKI, J. H. NAM et H. M. CHRISTEN : Temperature-driven structural phase transition in tetragonal-like BiFeO_3 . *Applied Physics Express*, 4(9):095801, aug 2011. [109](#), [120](#)

- [11] D. SANDO, Bin XU, L. BELLAICHE et V. NAGARAJAN : A multiferroic on the brink : Uncovering the nuances of strain-induced transitions in BiFeO_3 . *Applied Physics Reviews*, 3(1):011106, mar 2016. [109](#)

- [12] R. J. ZECHES, M. D. ROSSELL, J. X. ZHANG, A. J. HATT, Q. HE, C.-H. YANG, A. KUMAR, C. H. WANG, A. MELVILLE, C. ADAMO, G. SHENG, Y.-H. CHU, J. F. IHLEFELD, R. ERNI, C. EDERER, V. GOPALAN, L. Q. CHEN, D. G. SCHLOM, N. A. SPALDIN, L. W. MARTIN et R. RAMESH : A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO_3 . *Science*, 326(5955):977–980, nov 2009. [109](#)

- [13] A. J. HATT, N. A. SPALDIN et C. EDERER : Strain-induced isosymmetric phase transition in BiFeO_3 . *Physical Review B*, 81(5), feb 2010. [109](#), [118](#)

- [14] P. AYYUB, M. MULTANI, M. BARMA, V. R. PALKAR et R. VIJAYARAGHAVAN : Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe_2O_3 . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21(11):2229–2245, apr 1988. [111](#)

- [15] D. SANDO, A. AGBELELE, D. RAHMEDOV, J. LIU, P. ROVILLAIN, C. TOULOUSE, I. C. INFANTE, A. P. PYATAKOV, S. FUSIL, E. JACQUET, C. CARRÉTERO, C. DERANLOT, S. LISEKOV, D. WANG, J.-M. Le BRETON, M. CAZAYOUS, A. SACUTO, J. JURASZEK, A. K. ZVEZDIN, L. BELLAICHE, B. DKHIL, A. BARTHÉLÉMY et M. BIBES : Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO_3 films by epitaxial strain. *Nature Materials*, 12(7):641–646, apr 2013. [112](#)

- [16] A. AGBELELE, D. SANDO, C. TOULOUSE, C. PAILLARD, R. D. JOHNSON, R. RÜFFER, A. F. POPKOV, C. CARRÉTERO, P. ROVILLAIN, J.-M. Le BRETON, B. DKHIL, M. CAZAYOUS, Y. GALLAIS, M.-A. MÉASSON, A. SACUTO, P. MANUEL, A. K. ZVEZDIN, A. BARTHÉLÉMY, J. JURASZEK et M. BIBES : Strain and magnetic field induced spin-structure transitions in multiferroic BiFeO_3 . *Advanced Materials*, 29(9):1602327, dec 2016. [112](#)

- [17] D. C. COOK : Measurement of nuclear quadrupole interactions using mössbauer spectroscopy. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 51(5-6), jan 1996. [118](#)

- [18] L. YOU, Z. CHEN, X. ZOU, H. DING, W. CHEN, L. CHEN, G. YUAN et J. WANG : Characterization and manipulation of mixed phase nanodomains in highly strained BiFeO_3 thin films. *ACS Nano*, 6(6):5388–5394, jun 2012. [118](#)
- [19] J. KREISEL, P. JADHAV, O. CHAIX-PLUCHERY, M. VARELA, N. DIX, F. SÁNCHEZ et J. FONT-CUBERTA : A phase transition close to room temperature in BiFeO_3 thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(34):342202, aug 2011. [120](#)
- [20] H.-J. LIU, C.-W. LIANG, W.-I. LIANG, H.-J. CHEN, J.-C. YANG, C.-Y. PENG, G.-F. WANG, F.-N. CHU, Y.-C. CHEN, H.-Y. LEE, L. CHANG, S.-J. LIN et Y.-H. CHU : Strain-driven phase boundaries in BiFeO_3 thin films studied by atomic force microscopy and x-ray diffraction. *Physical Review B*, 85(1), jan 2012. [120](#)

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse comporte deux parties. La première partie a été consacrée à une activité d'instrumentation scientifique ayant conduit à la réalisation de deux montages de spectrométrie Mössbauer dédiés à l'analyse de couches minces magnétiques à température variable et sous champ magnétique. Dans la seconde partie, nous avons réalisé une étude expérimentale par [CEMS](#) de la structure magnétique de couches minces multiferroïques de [BFO](#), au moyen notamment des dispositifs précédents.

Le premier dispositif réalisé, constitué d'un compteur proportionnel à flux gazeux couplé à un module thermoélectrique, permet une acquisition de spectres [CEMS](#) à des températures variant de 250 à 375 K. Il s'avère ainsi parfaitement adapté à l'analyse Mössbauer de couches minces présentant une transition magnétique proche de l'ambiante, ce qui a été démontré dans le cas d'une couche mince de ferrite de gallium GaFeO_3 . Ce montage est simple à utiliser car il ne requiert pas de fluide cryogénique, ni de mise sous vide pour le refroidissement. Ce compteur est de plus adapté à des mesures sous différents angles d'incidences du rayonnement γ (jusqu'à 60° par rapport à la normale au plan de l'échantillon), permettant une meilleure caractérisation des orientations des moments magnétiques du fer. En perspective, nous proposons d'améliorer les performances de refroidissement en utilisant un module TEC multi-étages, avec comme objectif, d'atteindre la température d'environ 200 K.

Le second montage a été conçu pour effectuer des mesures à de plus basses températures, jusqu'à 4 K. Il est basé sur un détecteur d'électrons de type channeltronTM, installé dans un cryostat à circulation d'hélium liquide. L'ensemble fonctionne sous vide secondaire et le faible diamètre du cryostat utilisé permet de l'insérer dans l'entrefer d'un électroaimant pouvant produire un champ maximal de 1,4 T. Les premiers essais du dispositif ont permis l'acquisition d'un spectre [CEMS](#) pour une couche mince de GFO à une température de 10 K, avec toutefois un rendement du détecteur qui pourrait être amélioré. De nouveaux essais à différentes températures et sous champ magnétique, seront prochainement réalisés, en remplaçant le channeltronTM par un modèle plus récent.

Ce travail d'instrumentation scientifique a permis de développer les moyens de caractérisation de la structure magnétique du multiferroïque **BFO** sous forme de couche mince. Ce composé antiferromagnétique présente dans le massif une modulation cycloïdale des moments magnétiques, pouvant être déstabilisée dans les couches minces par une contrainte épitaxiale imposée par le substrat. Nous avons étudié d'une part, des couches minces de **BFO** épitaxiées suivant (1 1 0), orientation encore peu étudiée dans la littérature, et d'autre part des couches orientées (00 1) sous forte contrainte de compression pouvant stabiliser le **BFO** sous une structure tétragonale.

Les couches minces de **BFO** (1 1 0) élaborées par croissance épitaxiale sur deux substrats différents (LaAlO_3 et SrTiO_3) ont été étudiées pour différentes épaisseurs de couches par **CEMS** à température ambiante. Pour les fortes épaisseurs, la coexistence de deux phases magnétiques, l'une colinéaire et l'autre présentant une modulation cycloïdale, est mise en évidence. Les mesures réalisées sous différentes orientations du rayonnement γ incident sont compatibles avec une cycloïde se propageant selon $[1\ 1\ \bar{2}]$ et montrent un alignement de la phase colinéaire dans le plan de la couche selon une direction du type $[00\ 1]$. La réduction de l'épaisseur de la couche tend à favoriser un ordre colinéaire au détriment de la cycloïde, en accord avec les résultats de spectrométrie Raman de basse énergie. La cycloïde magnétique disparaît en dessous d'une épaisseur critique dépendant de la nature du substrat. Un effet de confinement lié à l'épaisseur déstabilisant la cycloïde se propageant dans une direction hors-du-plan de la couche, conjuguée à l'effet des contraintes épitaxiales, sont proposés pour expliquer la déstabilisation de la cycloïde magnétique. Les dissemblances observées suivant le type de substrat sont expliquées par une différence de proportion entre domaines élastiques présentant différents niveaux de contrainte dans la couche de **BFO**. L'ensemble des résultats a permis d'établir un diagramme de phase magnétique reliant l'épaisseur de **BFO** et la contrainte dans le plan (a,b) de la maille. Nos résultats expérimentaux seront prochainement confrontés à des calculs théoriques en cours, basés sur la théorie de Landau-Ginzburgh et effectués par A. Zvezdin de l'Académie des Sciences de Moscou. Notons aussi que des expériences de diffraction de neutrons, réalisées en septembre 2017 sur la ligne WISH de la source de neutrons ISIS à Oxford en Angleterre et auxquelles nous avons participé, sont en cours de dépouillement. Les premiers résultats confirment la direction de propagation de la cycloïde et sa disparition pour les plus petites épaisseurs de couches.

Concernant les couches minces de BFO épitaxiées suivant (001) sous forte contrainte de compression, nous avons caractérisé des échantillons de différentes épaisseurs allant de 58 à 9 nm. Les échantillons sont dans leur ensemble formés d'une phase majoritaire de BFO tétragonale (T-BFO), d'une phase minoritaire d'oxyde de fer (γ -Fe₂O₃ et/ou BFO rhomboédrique R-BFO), avec parfois la trace de Bi₂O₃. La phase T-BFO présente une anisotropie magnétique planaire. Un effet d'épaisseur de couche sur la stabilité de l'ordre magnétique du T-BFO est mis en évidence, avec une température de mise en ordre magnétique qui décroît et se rapproche de l'ambiante lorsque l'épaisseur de la couche diminue. Enfin, les spectres Mössbauer obtenus à haute température dans l'état paramagnétique du T-BFO présentent un doublet quadripolaire asymétrique. Cette asymétrie a été attribuée à une orientation préférentielle du gradient de champ électrique se rapprochant d'une direction [001]. Il serait intéressant comme perspective de caractériser plus précisément les caractéristiques de ce doublet, en effectuant des mesures CEMS dans une gamme de vitesse de la source plus réduite, et sous plusieurs orientations de l'échantillon vis-à-vis du rayonnement γ .

Nos travaux ont donc montré une forte influence de l'épaisseur des couches sur les propriétés structurales et magnétiques du BFO sous contrainte épitaxiale. La technique CEMS s'est avérée particulièrement adaptée à ce type d'étude. Des développements expérimentaux sont prévus, notamment pour réaliser des expériences sous champ magnétique intense, grâce à l'acquisition prochaine par le laboratoire d'une bobine supraconductrice de 7 T. Il serait de plus très intéressant d'utiliser la technique Mössbauer par rayonnement synchrotron du ⁵⁷Fe, afin d'exploiter la forte focalisation du faisceau synchrotron pour étudier localement les effets d'épaisseur et de contrainte sur un même échantillon d'épaisseur variable (*wedge*). Une proposition d'expérience dans ce sens a été déposée sur la ligne ID18 de l'ESRF.

Annexe A

Liste des acronymes

ABS Acrylonitrile Butadiène Styène. [54](#)

AFM antiferromagnétique. [91](#), [97](#), [100](#), [101](#), [102](#), [103](#)

BFO BiFeO₃. [1](#), [2](#), [8](#), [10](#), [11](#), [12](#), [13](#), [14](#), [15](#), [32](#), [74](#), [82](#), [83](#), [84](#), [85](#), [86](#), [87](#), [88](#), [89](#), [90](#), [91](#), [92](#), [93](#), [95](#), [96](#), [97](#), [98](#), [99](#), [100](#), [102](#), [103](#), [108](#), [109](#), [110](#), [111](#), [113](#), [115](#), [117](#), [118](#), [119](#), [120](#), [125](#), [126](#), [127](#)

CEM Multiplicateur d'électron à dynode continue ou *Channel Electrons Mutiplier*. [47](#)

CEMS Conversion Electron Mössbauer Spectrometry. [38](#), [41](#), [46](#), [47](#), [48](#), [51](#), [52](#), [54](#), [58](#), [60](#), [61](#), [63](#), [64](#), [66](#), [70](#), [73](#), [74](#), [82](#), [83](#), [84](#), [85](#), [87](#), [88](#), [89](#), [90](#), [92](#), [93](#), [103](#), [108](#), [111](#), [113](#), [115](#), [116](#), [118](#), [120](#), [125](#), [126](#), [127](#)

CERN Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire. [58](#)

DCEMS Depth-selective Conversion Electron Mössbauer Spectrometry. [38](#)

FDM Fused Deposition Modeling. [71](#)

FeRAM Ferroelectric Random Access Memory. [8](#)

GCE Gradient de Champ Électrique, ou *Electrical Field Gradient*. [27](#), [32](#), [85](#), [90](#), [117](#), [118](#), [120](#)

GFO GaFeO₃. [63](#)

GMS Gamma Mössbauer Spectrometry. [38](#), [47](#)

GSO GdScO₃. [82](#)

ILEEMS Integral Low-energy Electrons Mössbauer Spectrometry. [38](#)

IPCMS Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg. [61](#)

- LAO** LaAlO_3 . [83](#), [84](#), [85](#), [86](#), [87](#), [88](#), [89](#), [90](#), [92](#), [93](#), [95](#), [96](#), [97](#), [98](#), [99](#), [100](#), [103](#), [104](#), [108](#), [109](#), [110](#), [111](#), [113](#), [115](#), [117](#), [118](#), [119](#), [120](#)
- MFM** Magnetic Force Microscopy. [8](#)
- MPQ** Matériaux et Phénomènes Quantiques. [96](#)
- PCB** circuit imprimé. [58](#)
- PET** Polytéraphthalate d'éthylène. [70](#)
- PETg** Polytéraphthalate d'éthylène glycolisé. [71](#)
- PI** Proportionnel, Intégral. [39](#)
- PID** Proportionnel, Intégral, Dérivé. [58](#), [60](#)
- PLD** ablation laser pulsé ou *Pulsed Laser Deposition*. [61](#), [83](#)
- PTFE** Polytétrafluoroéthylène ou Téflon. [54](#)
- PWM** Modulation de Largeur d'Impulsion, ou *Pulse Width Modulation*. [56](#), [57](#)
- RMN** Résonance Magnétique Nucléaire. [32](#), [82](#)
- RSM** Reciprocal Space Mapping. [98](#), [99](#)
- RTG** Radioisotope Thermoelectric Generator. [53](#)
- SPI** Serial Peripheral Interface. [56](#)
- SQUID** Superconducting QUantum Interference Device. [8](#), [46](#)
- STO** SrTiO_3 . [82](#), [83](#), [84](#), [85](#), [86](#), [87](#), [88](#), [89](#), [90](#), [92](#), [93](#), [95](#), [96](#), [98](#), [99](#), [100](#), [101](#), [103](#), [104](#)
- TEC** ThermoElectric Cooler. [52](#), [55](#), [56](#), [57](#), [58](#), [59](#), [60](#), [61](#), [63](#), [64](#), [73](#), [74](#)
- UMφ** Unité Mixte de Physique. [83](#), [108](#)
- VSM** Vibrating-Sample Magnetometer. [46](#)
- XMS** X-ray Mössbauer Spectrometry. [38](#), [46](#), [47](#), [51](#)
- XRD** Diffraction de Rayons X. [83](#), [98](#), [103](#), [109](#), [111](#), [116](#), [118](#), [119](#), [120](#)

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la réalisation de deux instruments adaptés à l'étude de couches minces par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe par électrons de conversion (CEMS) et à leur utilisation pour la caractérisation de films épitaxiés de ferrite de bismuth BiFeO_3 (BFO). Le premier dispositif est constitué d'un compteur proportionnel couplé à un module thermoélectrique. Il permet l'acquisition de manière simple et économique de spectres Mössbauer sur une gamme de température variant de 245 à 375 K et sous une induction magnétique externe allant jusqu'à 1,4 T. Un second dispositif a été développé sur la base d'un channeltronTM et d'un cryostat à circulation d'hélium pour des acquisitions allant jusqu'à 4 K. Les analyses CEMS ont été réalisées sur des couches minces de différentes épaisseurs de BFO (110) et (001) épitaxiées sur LaAlO_3 et SrTiO_3 . Au-delà d'une épaisseur critique, les couches de BFO (110) présentent un mélange de phases magnétiques colinéaire et cycloïdale. La phase colinéaire présente un axe d'anisotropie suivant [001] dans le plan de la couche et la modulation cycloïdale se propage dans un plan perpendiculaire à celui-ci. Des effets combinés de contraintes et dimensionnalité ont été avancés pour expliquer la déstabilisation de la cycloïde pour les couches les plus fines. Dans les couches minces de BFO (001) présentant une phase tétragonale de BFO, les mesures CEMS ont montré que la température de mise en ordre magnétique se rapproche de l'ambiante lorsque l'épaisseur des couches diminue.

Mots clés : spectrométrie Mössbauer, instrumentation, détecteur Mössbauer, CEMS, multiferroïque, BiFeO_3 , structure magnétique

Abstract

This work is devoted to the development of two Mössbauer detectors dedicated to thin films studies by conversion electron Mössbauer spectrometry (CEMS), and to their use for the characterization of bismuth ferrite BiFeO_3 (BFO) epitaxial thin films. The first designed instrument is composed of a proportional counter and a thermoelectric module. It allows CEMS acquisitions of Mössbauer spectra from 245 to 375 K with an external magnetic field upto 1.4 T. The second device is based on a commercial channeltronTM and a continuous flow cryostat allowing measurements down to 4 K. The CEMS measurements have been performed on (110) and (001) oriented BFO layers with various thickness deposited on LaAlO_3 et SrTiO_3 substrates. Beyond a critical thickness, the (110) BFO exhibits a mixing of collinear and cycloidal magnetic phases. The collinear phase shows an anisotropy axis [001] direction which is located in the sample plane. The cycloid propagation plane have been found to be perpendicular to the sample plane. Both epitaxial strain and size effects have been proposed to explain the cycloid destabilization in the thinner films. In (001) BFO thin films, exhibiting a BFO tetragonal phase, the CEMS measurements have shown that the magnetic ordering temperature tends to decrease with the layer thickness.

Keywords : Mössbauer spectrometry, instrumentation, Mössbauer detector, CEMS, multiferroic, BiFeO_3 , magnetic structure