



**HAL**  
open science

# Films minces d'oxynitrures multiferroïques pour une opto-spintronique intégrée

Céline Blaess

► **To cite this version:**

Céline Blaess. Films minces d'oxynitrures multiferroïques pour une opto-spintronique intégrée. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASP047 . tel-04881303

**HAL Id: tel-04881303**

**<https://theses.hal.science/tel-04881303v1>**

Submitted on 12 Jan 2025

**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.

# Films minces d'oxy-nitrures multiferroïques pour une opto-spintronique intégrée

*Multiferroic oxynitride thin films for integrated  
opto-spintronics*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°564 École Doctorale Physique en Île-de-France (EDPIF)  
Spécialité de doctorat : Physique  
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

Thèse préparée dans les unités de recherche **SPEC (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)**, **Synchrotron SOLEIL (Université Paris-Saclay)**, et **Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (Université Paris-Saclay, CNRS)** sous la direction de **Antoine BARBIER**, directeur de recherche, la co-direction de **Rachid BELKHOUCHE**, directeur de recherche et le co-encadrement de **Sylvia MATZEN**, maître de conférence

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 10 juillet 2024, par

**Céline BLAESS**

### Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>François MONTAIGNE</b> Professeur, Université de Lorraine	Président
<b>Nathalie JEDRECY</b> Professeur, Sorbonne Université	Rapporteuse & Examinatrice
<b>Houssny BOUYANFIF</b> Maître de conférence - HDR, Université de Picardie	Rapporteur & Examinateur
<b>Sara GONZALEZ</b> Chargée de recherche, Institut des Nanotechnologies de Lyon	Examinatrice

**Titre :** Films minces d'oxynitrides multiferroïques pour une opto-spintronique intégrée

**Mots clés :** Croissance de films minces, oxynitrides, rayonnement synchrotron

**Résumé :** Les oxydes dopés N et/ou les oxynitrides constituent une classe de composés en plein essor présentant un large panel de propriétés utilisables, en particulier pour les nouvelles technologies de production d'énergie décarbonnées et pour l'opto-électronique. En effet, l'insertion d'azote dans le réseau cristallin d'un oxyde semiconducteur permet en principe de moduler la valeur de sa bande interdite et ainsi d'obtenir de nouvelles fonctionnalités. La production de films minces monocristallins correspondants est un défi important. Dans ce travail de thèse, des oxydes monocristallins dopés N ont été élaborés en couches minces et caractérisés. Le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  a été choisi pour sa ferroélectricité et son spectre d'absorption favorable, tandis que la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a apporté le ferrimagnétisme additionnel, permettant de développer une structure opto-multiferroïque artificielle. La croissance a été effectuée par épitaxie par jets moléculaires et ablation laser pulsé. Les couches ont été caractérisées structurellement par diffraction d'électrons RHEED pendant la

croissance, puis par diffraction et réflectivité de rayons X *ex situ*, expériences réalisées au synchrotron. La chimie des films minces a été étudiée grâce aux spectroscopie d'électrons Auger et de photoélectrons XPS. Les propriétés ferroélectriques des couches ont pu être investiguées à l'échelle locale par microscopie à force piézoélectrique et macroscopiquement par des mesures de capacité après lithographie des échantillons. Des mesures d'absorption optique et de photocourant ont permis de caractériser la réponse optique et opto-électronique des couches. De plus, les propriétés magnétiques des ferrites ont été sondées par magnétométrie VSM ainsi que par spectroscopie d'absorption et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X sur synchrotron. Toutes les caractéristiques ferroélectriques ainsi que leurs couplages magnéto-électriques et opto-électroniques ont été étudiés en fonction du dopage en azote et corrélés à une compréhension détaillée des structures cristallines et électroniques des matériaux.

**Title :** Multiferroic oxynitride thin films for integrated opto-spintronics

**Keywords :** Thin films growth, oxynitrides, synchrotron radiation

**Abstract :** N-doped oxides and/or oxynitrides constitute a booming class of compounds with a broad spectrum of useable properties and in particular for novel technologies of carbon-free energy production and opto-electronics. The insertion of nitrogen in the crystal lattice of an oxide semiconductor allows in principle to modulate the value of the optical band gap, enabling new functionalities. The production of corresponding single crystalline thin films is highly challenging. In this thesis work, single crystalline N-doped oxides heterostructures were grown in thin films and characterized. Barium titanate  $\text{BaTiO}_3$  was chosen for its ferroelectricity and its favorable absorption spectrum, while cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  provided the additional ferrimagnetism, making it possible to develop an artificial opto-multiferroic structure. Growth was achieved by molecular beam epitaxy and pulsed laser ablation. The layers were structurally characterized by RHEED electron diffraction during growth, then by *ex situ* X-ray diffraction and reflectivity using synchrotron facilities. The chemistry of thin films was studied using Auger electron and XPS photoelectron spectroscopies. The ferroelectric properties of the layers were studied on a local scale by piezoelectric force microscopy and macroscopically by capacitance measurements after lithography of the samples. Optical absorption and photocurrent measurements made it possible to characterize the optical and opto-electronic response of the layers. Additionally, the magnetic properties of the ferrites were probed by VSM magnetometry as well as absorption spectroscopy and X-ray circular magnetic dichroism performed at synchrotron. All ferroelectric characteristics as well as their magneto-electric and opto-electronic couplings were studied as a function of nitrogen doping and correlated to a detailed understanding of the crystalline and electronic structures of the materials.





## REMERCIEMENTS

Je remercie d'abord les membres du jury : François Montaigne qui l'a présidé, Nathalie Jedrecy et Houssny Bouyanfif les rapporteurs, ainsi que Sara Gonzalez examinatrice, pour l'intérêt porté à mon travail de thèse ainsi que les échanges durant la soutenance.

Merci à mes directeurs de thèse pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet au sein de différents laboratoires. Je remercie Antoine Barbier pour la confiance qu'il m'a accordée et pour m'avoir permis de rencontrer tant de personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Merci à Rachid Belkhou pour les moments passés ensemble sur HERMES au synchrotron SOLEIL. Enfin, je tiens particulièrement à remercier Sylvia Matzen d'avoir supervisé mon travail et principalement toutes les mesures ferroélectriques et optiques au C2N. Ce fut un réel plaisir de travailler ensemble, encore merci pour tes précieux conseils, ta disponibilité et ta grande aide notamment pendant la période de rédaction.

Un grand merci à Jean-Baptiste Moussy pour ton soutien quotidien au labo, que ce soit pendant les manips, le traitement des données ou la rédaction, merci pour tes conseils et les nombreuses discussions que nous avons eu ensemble. Merci d'avoir toujours pris le temps de m'aider. Merci à Jean-Yves pour tes encouragements et ta disponibilité. Merci à Hélène pour ton aide sur la MBE et au synchrotron. Merci à Fred pour l'assistance technique essentielle sur la MBE. Merci à Anne pour ton aide dans la préparation des substrats. Merci à Michel pour ton soutien. Merci à Aurélie pour ton aide pour les manips au labo. Merci aux autres doctorants, en particulier Haowen pour l'aide sur les manips; et bien sûr Sanjay pour ta bonne humeur et nos nombreuses conversations, ce fut un plaisir d'avoir partagé ce bureau avec toi. Je remercie plus généralement l'ensemble des membres du LNO et du SPEC de m'avoir accueillie au sein du labo ainsi que pour les échanges que nous avons pu avoir.

Je remercie l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé lors de mes expériences sur rayonnement synchrotron. À SOLEIL, j'ai eu l'occasion de travailler sur différentes lignes de lumière avec Mathieu Silly sur TEMPO, Cristian Mocuta sur DiffAbs, Philippe Ohresser sur DEIMOS, Rachid Belkhou sur HERMES et Alina Vlad sur SIXS. Je remercie particulièrement l'ensemble des équipes de ces lignes. Merci à toute l'équipe de la ligne ID32 à l'ESRF et en particulier un grand merci à Pâmella, je garde un excellent souvenir des manips à l'ESRF avec toi et du travail accompli ensemble.

Merci à l'ensemble des personnes rencontrées au C2N en particulier l'équipe Oxyde pour les échanges en salle blanche ou en salle de carac.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé par le biais de collaborations. Merci à Zhizhong Li pour l'aide sur le diffracto du LPS. Merci à Olivier Plantevin pour les manips optiques au LPS sur la fin de la thèse. Merci à Bruno Domenichini de Dijon pour les mesures et les discussions à propos d'XPS. Merci à Christophe Gatel du CEMES pour les images TEM arrivées juste à temps pour la soutenance.

Merci à mes amis, pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Merci pour votre soutien et pour vous être libérés afin d'assister à ma soutenance, ce fut un plaisir. Merci à Amandine et Élise, d'être toujours là, à Paris, à Cambridge, à Tokyo ou en Alsace ce n'est pas la distance qui nous sépare. Merci à Vincent et Yohann de compléter le trio pour d'extraordinaires aventures. À 2, 3, 4 ou 5, toutes combinaisons confondues, merci pour les moments mémorables partagés ensemble, même à l'autre bout du monde, qu'est-ce qu'on se marre. Merci à Léa et Marie Charlotte pour votre soutien sans failles depuis l'agreg et nos repas hebdomadaires. Merci à Jean-Xavier, Iñigo, Rosemonde, Alex et Laurent pour toutes nos sorties parisiennes, brunchs et soirées à Bourg-La-Reine ou Massy. Merci à Lucas, Barnabé et Étienne pour nos retrouvailles à Paris ou à Strasbourg pour des épopées théâtrales. Merci à Clara pour les moments passés ensemble sur le plateau ou dans la vallée. Merci à Abd-Almalik pour les moments passés ensemble à préparer nos TP dans le cadre de la mission d'enseignement à l'ENS Paris-Saclay. Merci à Nassim pour tous les souvenirs depuis la SUP2 et ton intérêt pour mon travail.

Enfin, je tiens à remercier mes parents ainsi que mes grands-parents d'être toujours là pour moi.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Des études récentes sont consacrées à des recherches dans une nouvelle branche de l'électronique, appelée l'**opto-spintronique**, une combinaison de la photonique et de la spintronique.

Selon les principes de la mécanique quantique, un électron possède non seulement une charge mais également un moment angulaire : le spin. Tandis que l'électronique classique repose uniquement sur l'utilisation de la charge des électrons, la **spintronique** aussi nommée électronique de spin, est basée sur *l'exploitation du spin des électrons comme un nouveau vecteur d'information*. Dans les dispositifs de l'électronique classique, le contrôle du transport des électrons est réalisé *via* un champ électrique. Au sein des matériaux magnétiques, les différences de populations entre les électrons dont le spin est « down » et ceux dont le spin est « up » permettent de polariser en spin les courants électriques. Ainsi, il est possible d'employer un champ magnétique pour manipuler des courants électriques qui sont polarisés en spin. C'est l'un des principes de la spintronique qui présente de nombreux avantages par rapport à l'électronique classique, en particulier un traitement plus rapide de l'information mais aussi une consommation d'énergie plus faible.

Un **matériau multiferroïque** est un matériau qui possède simultanément au moins deux ordres ferroïques différents. Il peut s'agir de jouer sur la contrainte, l'aspect électrique ou l'aspect magnétique. En l'occurrence dans le cadre de ce travail de thèse, on s'est intéressé aux ordres ferroélectrique et ferrimagnétique. Les matériaux multiferroïques sont des matériaux de choix dans le cadre de la **spintronique**. Les matériaux multiferroïques sont particulièrement intéressants dans la perspective de contrôler l'aimantation d'un matériau grâce à un champ électrique et *vice versa*. Il serait ainsi possible de stocker des informations liées à plusieurs ordres, ce qui augmenterait la densité d'information en électronique de spin, mais aussi limiterait la quantité de ressources naturelles utilisées et enfin permettrait de réaliser des gains en terme de consommation d'énergie.

Les multiferroïques intrinsèques sont rares à cause d'une compétition naturelle entre ferroélectricité et ferromagnétisme. De ce fait, l'intérêt pour les multiferroïques artificiels est grandissant. Il s'agit dans ce cas d'obtenir et de maîtriser un couplage magnéto-électrique, par exemple entre le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  et la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , qui possèdent les propriétés recherchées à température ambiante, comme cela a été l'objet d'un travail de thèse précédent au laboratoire SPEC [1]. Les matériaux ainsi développés sont intrinsèquement **multifonctionnels**, ce qui présente

l'avantage d'économiser de la matière première. En effet, puisqu'un unique objet permet de répondre à plusieurs fonctionnalités, ces matériaux sont vertueux d'un point de vue écologique.

Les **oxydes** sont des matériaux qui possèdent de multiples propriétés incluant magnétisme et ferroélectricité. Parmi cette grande variété de propriétés, le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  est un matériau modèle dans le cadre de l'étude de la **ferroélectricité**. Les couches minces épitaxiées de titanate de baryum ont été largement développées et étudiées au sein du laboratoire [2].

Un des premiers objectifs de ce travail de thèse est d'**insérer de l'azote dans la maille pérovskite de titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$** , afin de développer de nouvelles propriétés en élaborant un matériau multifonctionnel. L'intérêt de cette nouvelle classe de matériaux est d'être adéquat pour **l'opto-électronique**. Pour cela, les **oxynitrides** semblent être de bons candidats. En effet, les oxydes comme le titanate de baryum absorbent dans l'Ultra-Violet, tandis que de nombreux nitrures absorbent dans l'Infra-Rouge. L'ajout d'azote par dopage, c'est-à-dire en substituant certains atomes d'oxygène par de l'azote dans la maille de  $\text{BaTiO}_3$  ouvre théoriquement la possibilité de concevoir des matériaux photosensibles dans le domaine visible.

De plus, par la suite, l'objectif est d'ajouter une couche **ferrimagnétique** pour avoir un matériau multiferroïque artificiel. Dans le cadre de ce travail, la ferrite de cobalt a été élaborée et a permis de mettre au point une structure multifonctionnelle.

Ainsi, les échantillons élaborés sont composés de couches minces de  $\text{N:BaTiO}_3$ , pour lesquels différentes conditions d'introduction d'azote ont été étudiées sur lesquelles du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a été ajouté. C'est la première fois que des films minces d'oxynitrides de ce type ont été élaborés au sein de l'équipe du laboratoire. Une fois les films minces déposés par la méthode d'épitaxie par jets moléculaires assistée d'un plasma atomique d'azote, leurs **caractéristiques structurale, chimique, ferroélectrique et magnétique** ont été analysées. Ces études ont permis de vérifier si les oxynitrides conservent les propriétés de l'oxyde  $\text{BaTiO}_3$ , mais aussi de quantifier la quantité d'azote introduite dans ces films minces. Par ailleurs, il s'agit de s'assurer de la qualité cristalline des films minces déposés, de caractériser la réponse ferroélectrique des couches de  $\text{N:BaTiO}_3$  et le magnétisme de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Enfin, il s'agit d'étudier les **propriétés optiques** des films minces d'oxynitrides, dans le but de modifier la largeur de la bande interdite. Une grande diversité de techniques expérimentales, accessibles au CEA ou grâce à des collaborations avec le synchrotron SOLEIL et le C2N, a été employée afin de réaliser l'ensemble de ces études.

Suite à l'ajout d'azote dans la maille pérovskite, le large panel de propriétés des oxydes comme  $\text{BaTiO}_3$  est enrichi. De plus, l'ajout de ferrite de cobalt à cette structure permet d'avoir des **matériaux adaptés à la spintronique**. On obtient ainsi de nouveaux **matériaux photosensibles** dont le gap optique a été modifié par l'insertion d'azote. Il s'agit de couches minces modèles dédiées à l'**opto-spintronique**, c'est-à-dire alliant opto-électronique et spintronique en un seul et unique matériau. Sur le plus long terme, le but est de réaliser des couches minces épitaxiées d'oxynitrures possédant de nouvelles propriétés dédiées à l'opto-électronique et au couplage magnétoélectrique dans le cadre des multiferroïques artificiels.

Au cours de ce travail de thèse, j'ai effectué une étude approfondie de la structure multiferroïque composée des films minces d'oxynitrures  $\text{N:BaTiO}_3$  et de ferrites de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  qui est adaptée pour l'opto-spintronique.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres :

1. Le **chapitre 1** a pour objectif de présenter un état de l'art sur les matériaux multiferroïques combinant les propriétés de ferroélectricité et de magnétisme, ainsi que leur utilisation dans le cadre de la spintronique. Par la suite, les oxynitrures sont introduits comme étant des matériaux adaptés pour l'opto-électronique. Ainsi en intégrant des oxynitrures dans une structure multiferroïque, il est possible de développer des matériaux alliant des propriétés électriques et magnétiques tout en étant sensibles à la lumière. Dans ce contexte, le système  $\text{N:BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y est présenté comme candidat potentiel pour des applications pour l'opto-spintronique.
2. Le **chapitre 2** introduit le large panel de techniques expérimentales utilisées durant le travail de thèse. Il aborde la croissance des couches minces épitaxiées ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisations accessibles soit au laboratoire SPEC du CEA ou par le biais de collaboration en particulier au C2N et sur de grands instruments avec l'usage du rayonnement synchrotron à SOLEIL ou à l'ESRF.
3. Le **chapitre 3** présente en détail la croissance des différentes couches, ainsi que les premières caractérisations réalisées. L'optimisation de la croissance des différentes couches minces composant la structure a été une part importante du travail de thèse, d'autant plus que l'objectif est d'élaborer des matériaux « idéaux » aux caractéristiques structurale, chimique et physique modèles.
4. Le **chapitre 4** est dédié plus particulièrement aux mesures effectuées grâce au rayonnement synchrotron. Tout d'abord, une caractérisation structurale approfondie est menée par diffraction de rayons X sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL. Les mesures ont permis de caractériser la qualité cristalline des couches minces élaborées.

Ensuite, grâce aux mesures de spectres d'absorption et au dichroïsme magnétique circulaire des rayons X effectuées sur la ligne ID32 à l'ESRF, les propriétés chimique et magnétique ont été sondées pour les hétérostructures contenant une couche de ferrite de cobalt élaborées dans le cadre de la thèse. En effet, le rayonnement synchrotron a été mis à profit pour étudier le magnétisme à l'échelle atomique au seuil des éléments d'intérêt qui sont le fer et le cobalt, ce qui complète l'étude par magnétométrie VSM à l'échelle macroscopique. Enfin, ce chapitre se clôture sur la présentation de résultats préliminaires d'une étude de l'influence de l'application d'une tension électrique sur le magnétisme réalisée sur la ligne DEIMOS au synchrotron SOLEIL.

5. Le **chapitre 5** développe les mesures optiques et ferroélectriques réalisées pour caractériser les échantillons. L'intérêt est ici porté sur les couches d'oxydes et d'oxynitrides. D'abord, une analyse complète des propriétés ferroélectriques a été effectuée au C2N. Après des étapes de lithographies permettant de structurer les échantillons en structures condensateurs, des mesures diélectriques sont réalisées pour avoir accès à la constante diélectrique des couches et à son évolution sous champ électrique. Puis, des études ont été menées afin de déterminer la valeur du gap optique en mesurant l'absorption optique mais aussi le photocourant en fonction de la longueur d'onde. Enfin, des mesures de photocourant sous éclairage Ultra-Violet ont pu être réalisées pour caractériser la réponse opto-électronique des couches.
6. Le **chapitre 6** conclut le travail effectué durant la thèse, en abordant des perspectives à court terme et à long terme pour des matériaux multiferroïques contenant des oxynitrides dans le domaine de l'opto-spintronique.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>7</b>
<b>1 INTRODUCTION À L'OPTO-SPINTRONIQUE</b>	<b>15</b>
1.1 La ferroélectricité	15
1.1.1 État de l'art	15
1.1.2 Le titanate de baryum BaTiO <sub>3</sub>	18
1.2 Le magnétisme	19
1.2.1 État de l'art	19
1.2.2 La ferrite de cobalt CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	21
1.3 La spintronique et le système multiferroïque BaTiO <sub>3</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23
1.3.1 État de l'art	23
1.3.2 Le système multiferroïque artificiel BaTiO <sub>3</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25
1.4 Les oxynitrures	29
1.4.1 État de l'art	29
1.4.2 Dopage en azote du titanate de baryum N :BaTiO <sub>3</sub>	36
<b>2 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</b>	<b>41</b>
2.1 Techniques de croissance	41
2.1.1 Ablation laser pulsé (PLD)	41
2.1.2 Épitaxie par jets moléculaires (MBE)	42
2.2 Caractérisations structurales <i>in situ</i> et <i>ex situ</i>	44
2.2.1 Diffraction d'électrons RHEED	44
2.2.2 Diffraction et réflectivité des rayons X	46
2.2.2.1 Diffraction des rayons X (XRD)	47
2.2.2.2 Réflectivité des rayons X (XRR)	47
2.2.3 Microscopie à force atomique (AFM)	48
2.3 Caractérisations chimiques <i>in situ</i> et <i>ex situ</i>	49
2.3.1 Spectroscopie d'électrons Auger (AES)	49
2.3.2 Spectroscopie de photoélectrons XPS	50
2.4 Caractérisations ferroélectriques	51
2.4.1 Microscopie à force piézoélectrique (PFM)	51
2.4.2 Mesures ferroélectriques au C2N	52
2.4.2.1 Étapes de structuration en microdispositifs de type condensateurs	53
2.4.2.2 Dispositif de mesure	55
2.4.2.3 Mesure de caractéristique courant-tension I(V)	55
2.4.2.4 Mesure de capacité	55
2.5 Caractérisations magnétiques	57
2.5.1 Magnétométrie VSM	57



2.5.2	Spectroscopie d'absorption et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X	59
2.5.2.1	Spectroscopie d'absorption (XAS)	59
2.5.2.2	Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)	60
2.6	Caractérisations optiques	62
2.6.1	Mesures d'absorption optique	62
2.6.2	Mesures de photocourant en fonction de la longueur d'onde	62
2.6.3	Mesures photovoltaïques sous éclairage UV	63

### **3 CROISSANCES ET PREMIÈRES CARACTÉRISATIONS DES FILMS MINCES D'OXYNITRURES ET DE FERRITES 65**

3.1	Préparation des substrats pour les croissances	65
3.1.1	Nature du substrat	65
3.1.2	Traitements chimiques des substrats	65
3.1.3	Dépôts de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	68
3.2	Dépôts d'oxyde de référence $\text{BaTiO}_3$ et d'oxynitrures $\text{N}:\text{BaTiO}_3$	69
3.2.1	Conditions de croissance	69
3.2.2	Caractérisations structurales	71
3.2.2.1	Diffraction d'électrons RHEED <i>in situ</i>	71
3.2.2.2	Réflectivité et diffraction des rayons X <i>ex situ</i>	73
3.2.3	Caractérisations chimiques <i>in situ</i>	75
3.2.3.1	Spectroscopie d'électrons Auger	75
3.2.3.2	Spectroscopie de photoélectrons XPS	77
3.2.4	Caractérisation physique par PFM	80
3.3	Dépôts de ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	82
3.3.1	Conditions de croissance	82
3.3.2	Caractérisations structurales	82
3.3.2.1	Diffraction d'électrons RHEED <i>in situ</i>	82
3.3.2.2	Diffraction et réflectivité des rayons X <i>ex situ</i>	84
3.3.3	Caractérisation chimique par XPS	85
3.3.4	Caractérisation physique par VSM	87

### **4 ANALYSES STRUCTURALES, CHIMIQUES ET MAGNÉTIQUES AVANCÉES À L'AIDE DU RAYONNEMENT SYNCHROTRON 89**

4.1	Propriétés structurales par diffraction des rayons X	89
4.1.1	Étude en géométrie spéculaire	90
4.1.2	Étude en géométrie à incidence rasante	92
4.1.3	Cartes dans l'espace réciproque	94
4.1.3.1	Autour du pic de diffraction 113	94
4.1.3.2	Carte à 360 ° : mosaïcité et taille de domaines	95
4.1.4	Discussions	97
4.1.4.1	Échantillons sans $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	97
4.1.4.2	Échantillons avec ou sans $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	98
4.1.4.3	Échantillons avec $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	99

4.2	Propriétés chimique et magnétique à l'échelle atomique par XAS et XMCD . . . . .	102
4.2.1	Mesures expérimentales des spectres XAS et XMCD . . . . .	102
4.2.1.1	Au seuil du cobalt . . . . .	103
4.2.1.2	Au seuil du fer . . . . .	103
4.2.1.3	Paramètre d'inversion de la structure spinelle . . . . .	105
4.2.2	Comparaisons entre échantillons . . . . .	105
4.2.2.1	Influence du magnétisme . . . . .	105
4.2.2.2	Influence de l'angle d'incidence : normal ou rasant . . . . .	106
4.2.2.3	Influence de la température . . . . .	107
4.2.3	Cycles d'hystérésis . . . . .	108
4.2.3.1	Mesures à l'échelle macroscopique par VSM . . . . .	108
4.2.3.2	Mesures à l'échelle atomique aux seuils du fer et du cobalt . . . . .	109
4.2.3.3	Influence du magnétisme . . . . .	110
4.2.3.4	Influence de la température . . . . .	111
4.2.3.5	Influence de l'angle d'incidence . . . . .	111
4.3	Mesures du magnétisme en fonction de la tension électrique appliquée . . . . .	113
4.3.1	Présentation du principe de mesure . . . . .	113
4.3.2	Résultats préliminaires . . . . .	114

## **5 EFFET DU DOPAGE EN AZOTE SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET FERROÉLECTRIQUES DES FILMS DE BaTiO<sub>3</sub> 117**

5.1	Propriétés électriques . . . . .	117
5.1.1	Caractéristiques courant-tension I(V) . . . . .	117
5.1.1.1	Échantillon de référence : BaTiO <sub>3</sub> non dopé en azote . . . . .	117
5.1.1.2	Comparaisons avec les échantillons d'oxynitrures N :BaTiO <sub>3</sub> dopés en azote . . . . .	120
5.1.2	Caractéristiques diélectriques C(V) . . . . .	123
5.1.2.1	Réponse diélectrique attendue pour un ferroélectrique . . . . .	123
5.1.2.2	Réponse diélectrique de l'échantillon de référence : BaTiO <sub>3</sub> non dopé en azote . . . . .	124
5.1.2.3	Réponse diélectrique des échantillons d'oxynitrures N :BaTiO <sub>3</sub> dopés en azote . . . . .	129
5.2	Propriétés optiques et électriques en fonction de la longueur d'onde . . . . .	131
5.2.1	Mesures d'absorption optique . . . . .	131
5.2.2	Mesures de photocourant . . . . .	134
5.3	Propriétés photovoltaïques sous éclairage Ultra-Violet (UV) . . . . .	138
5.3.1	Présentation de l'effet photovoltaïque dans un ferroélectrique . . . . .	138
5.3.2	Effet de la pré-polarisation . . . . .	141
5.3.3	Relation entre photocourant et conductivité électrique . . . . .	145
5.3.4	Effet du dopage en azote . . . . .	147
5.3.5	Dépendance du photocourant avec la puissance lumineuse . . . . .	148

<b>6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>151</b>
6.1 Effets du dopage en azote de la couche ferroélectrique de BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	151
6.1.1 Propriétés optiques . . . . .	151
6.1.2 Propriétés ferroélectriques . . . . .	152
6.1.3 Propriétés photovoltaïques . . . . .	152
6.1.4 Croissance . . . . .	153
6.2 L'hétérostructure multiferroïque La <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub> /N :BaTiO <sub>3</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	153
6.2.1 Propriétés magnétiques . . . . .	153
6.2.2 Couplage magnéto-électrique . . . . .	154
6.3 D'autres matériaux pour l'opto-spintronique . . . . .	155
6.3.1 Modification des propriétés optiques . . . . .	155
6.3.2 Matériaux ferroélectriques . . . . .	156
6.3.3 Matériaux multiferroïques . . . . .	156
<b>ANNEXES</b>	<b>159</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>167</b>

# 1 - INTRODUCTION À L'OPTO-SPINTRONIQUE

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les concepts fondamentaux de l'opto-spintronique qui combine les domaines de l'opto-électronique et de la spintronique. Pour commencer, les propriétés que sont la ferroélectricité et le magnétisme sont introduites en présentant respectivement le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  et la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Il s'agit des matériaux choisis dans le cadre de cette thèse. En combinant ces deux matériaux sous forme de couche mince, on obtient un système multiferroïque artificiel déjà étudié dans la littérature qui sera introduit et présenté comme un bon candidat dans le cadre de la spintronique. Enfin, l'un des objectifs de cette thèse est de moduler les propriétés optiques et dans ce but l'intérêt se porte donc sur les oxynitrures. Un état de l'art de ces matériaux, ferroélectriques, ferrimagnétiques et multiferroïques, est fourni dans ce chapitre, ainsi que les études existantes sur le dopage en azote. Cette partie apporte ainsi l'ensemble des éléments nécessaires introduisant le système multiferroïque  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et le dopage par azote pour l'oxynitrure  $\text{N}:\text{BaTiO}_3$ .

## 1.1 . La ferroélectricité

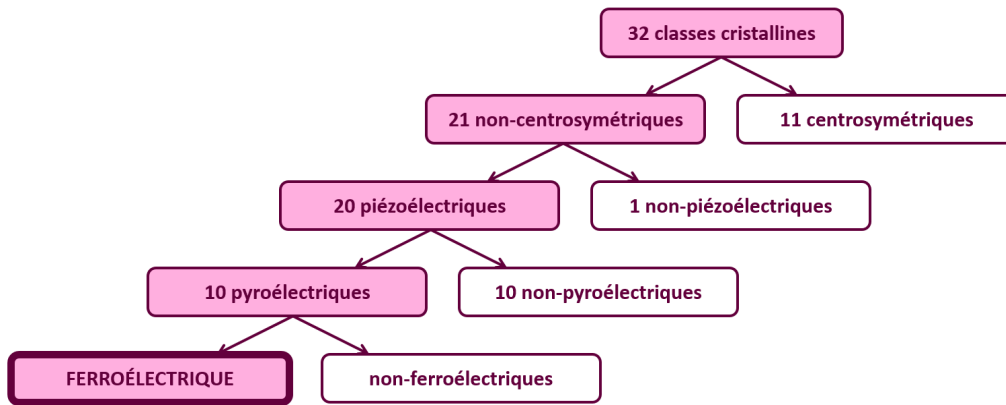
### 1.1.1 . État de l'art

**Définition** : Un matériau **ferroélectrique** se définit par l'existence de deux états de polarisation spontanée, l'une vers le haut dite « up » et l'autre vers le bas dite « down », sans application d'un champ électrique extérieur; et par le fait de passer d'un état de polarisation à un autre, c'est-à-dire de retourner la polarisation spontanée, par l'application d'un champ électrique [3].

En 1920, Valasek a découvert ce phénomène en étudiant le sel de Rochelle aussi appelé sel de Seignette [4]. Il s'agit de la première mise en évidence expérimentale de ce phénomène déjà prédit dès 1912 par Debye [5, 6] et dont le terme ferroélectricité fut proposé par Schrödinger [7] puis repris officiellement par Mueller en 1935 [8]. En raison de la cristallographie complexe du sel de Rochelle, et pensant d'abord que la ferroélectricité n'est que observable dans des structures complexes, son étude ne reprit qu'en 1935 avec les phosphates et arsénates de potassium [9]. C'est en 1942 avec la découverte du **titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$**  que la ferroélectricité connut un réel essor [10, 11, 12]. Ce matériau sera présenté plus en détail en **sous-section 1.1.2** étant l'objet d'étude dans cette thèse. Par la suite, la mise au point d'autres oxydes pérovskites (de structure  $\text{ABO}_3$ , voir page suivante) comme  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  [13],  $\text{LiNbO}_3$  [14] ou encore  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  un excellent piézoélectrique [15] renforça l'engouement pour de nombreuses applications en lien avec la ferroélectricité; notamment lorsqu'elle peut être combinée avec d'autres propriétés comme l'absorption optique ou le magnétisme dans les matériaux multiferroïques, ce qui est au cœur de l'étude présentée dans ce manuscrit.

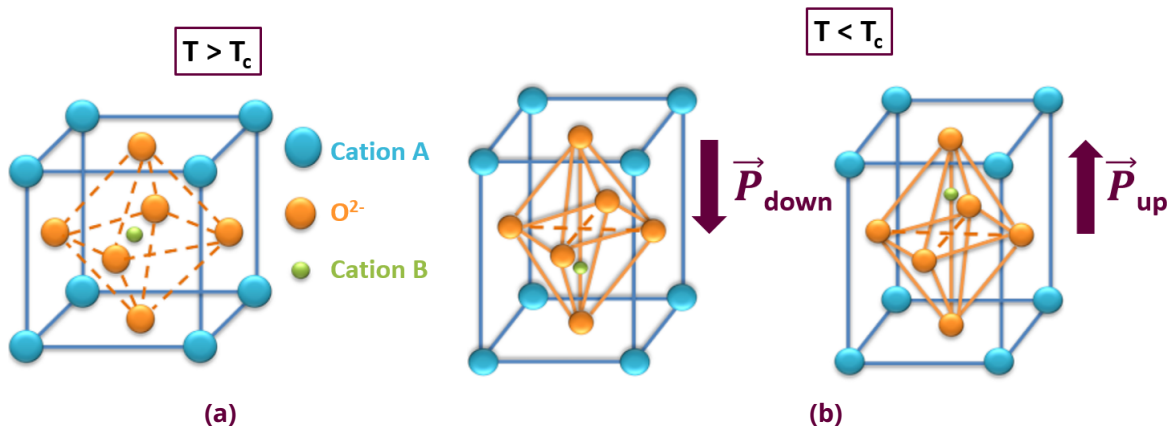
Les propriétés des matériaux comme la ferroélectricité dépendent de la **structure cristallographique**. Les cristaux sont classés en différentes catégories en fonction de l'arrangement spatial des atomes. On dénombre 32 classes cristallines qui peuvent être distinguées selon l'existence d'un centre de symétrie ou non. Parmi les 21 classes non-centrosymétriques, 20 sont piézoélectriques, c'est-à-dire qu'une contrainte mécanique y induit une polarisation électrique. Au sein de ces dernières, 10 possèdent une polarisation spontanée et sont donc polaires. Comme cette polarisation varie avec la température

on parle de cristaux pyroélectriques. À ce stade, on différencie les ferroélectriques des non-ferroélectriques. Il n'est pas possible de les distinguer selon des considérations symétriques. En effet, de nombreux paramètres entrent en compte comme la nature des atomes, les paramètres de maille, la température ou encore la pression. La **figure 1.1** présente cette classification [16].



**Figure 1.1** – Groupement des 32 classes cristallines en fonction de leurs propriétés d'après [16].

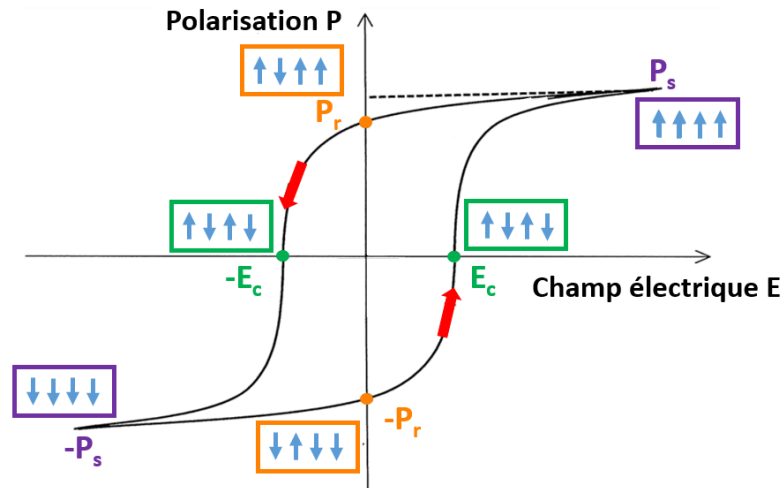
Certains matériaux ont une structure parfaitement adaptée à la ferroélectricité, c'est notamment le cas des **oxydes de structure pérovskite de formule  $ABO_3$**  avec A et B des cations. Il s'agit d'une structure de type **cubique face centrée** avec des atomes A aux 8 sommets du cube et des atomes B en son centre. Les anions d'oxygène sont localisés en positions octaédriques. Lorsque la température est supérieure à la température de Curie notée  $T_c$ , la structure pérovskite est parfaitement cubique donc centrosymétrique comme visible en **figure 1.2a**. Il s'agit dans ce cas de systèmes paraélectriques, il n'y a pas de ferroélectricité. C'est la température de Curie qui est la température de la transition para-ferroélectrique. Ainsi, si la température est inférieure à la température de Curie, la structure n'est plus cubique, mais devient non centro-symétrique, tétragonale par exemple dans le cas de  $BaTiO_3$ . C'est dans cette situation que le matériau est ferroélectrique. La symétrie change suite aux déplacements du cation B au centre de la maille comme on peut le voir en **figure 1.2b**. On a dans ce cas une polarisation électrique spontanée macroscopique qui peut se retourner en appliquant un champ électrique extérieur ce qui correspond bien à la définition de la ferroélectricité.



**Figure 1.2** – Schéma d'une structure pérovskite (a) cubique pour  $T > T_c$ . (b) tétragonale pour  $T < T_c$  avec une polarisation vers le haut ou vers le bas.

Ainsi, les matériaux monocristallins présentant ce type de structure pérovskite sont parmi les plus adaptés à la ferroélectricité. C'est également le cas de la ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$ , l'un des plus prometteurs ne contenant pas de plomb et étant multiferroïque à température et pression ambiante [17, 18]. Dans les années 1970, avec la découverte de polymères ferroélectriques, faciles à fabriquer et reconnus pour leur légèreté et leur flexibilité, la recherche se renforça dans ce domaine [19, 20].

La mesure de la polarisation en réponse au champ électrique appliqué peut être utilisée pour étudier le retournement de la polarisation. Les domaines ferroélectriques sont des zones où tous les moments dipolaires possèdent la même orientation. Pour une structure tétragonale, on peut distinguer les domaines « a » pour lesquels l'axe de polarisation est dans le plan de la couche mince et les domaines « c » pour lesquels l'axe de polarisation est perpendiculaire au plan. Lorsqu'on applique un champ électrique, la structure cristalline de chaque maille peut changer pour aligner la polarisation dans le sens du champ. Cela résulte en une modification de l'arrangement en domaines ferroélectriques. On atteint un état de polarisation spontanée noté  $P_s$ . Par convention, si le champ électrique appliqué est positif alors la polarisation est vers le haut dite « up ». Puis, lorsque le champ électrique appliqué diminue, certains domaines évoluent et la polarisation peut diminuer, on atteint alors un état de polarisation plus faible lorsque  $E = 0$  dite polarisation rémanente notée  $P_r$ . Ensuite, lorsque le champ électrique prend des valeurs négatives, la polarisation s'oriente vers le bas soit « down ». L'ensemble de ces étapes constituent un **cycle d'hystérésis pour la polarisation ferroélectrique en fonction du champ électrique appliqué** qui est caractéristique des matériaux ferroélectriques visualisable en **figure 1.3**. Au cours du retournement, le champ électrique coercitif noté  $E_c$  correspond à la valeur de  $E$  pour laquelle la polarisation globale est nulle.



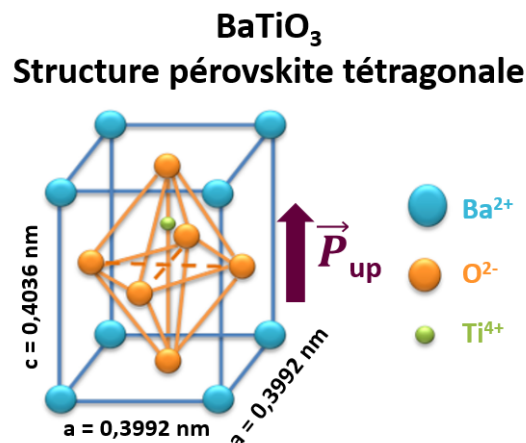
**Figure 1.3** – Cycle d'hystérésis caractéristique de la polarisation électrique en fonction du champ électrique appliqué pour un matériau ferroélectrique lorsque  $T < T_c$ .

Désormais, il existe de nombreux types de matériaux ferroélectriques adaptés à diverses **applications**. Certains sont utilisés pour leur propriété **piézoélectrique** dans des capteurs de pression [21], des accéléromètres [22], des transducteurs à ultrasons [23] ou pour leur propriété **pyroélectrique** dans les capteurs de température [21] en particulier. L'une des premières et encore l'une des principales applications est l'utilisation de ferroélectriques pour les **condensateurs** [24]. En effet, ils ont une forte valeur de constante diélectrique ce qui permet d'avoir des condensateurs avec les meilleures efficacités volumétriques. Il est même possible d'empiler plusieurs couches afin d'améliorer les performances de ces

dispositifs capacitifs. D'autres applications sont basées sur le comportement **ferroélectrique** et le fait qu'il est possible de **retourner la polarisation** comme dans des **dispositifs de mémoire non-volatile**. Un système à mémoire non-volatile est un dispositif qui ne perd pas les données en opposition avec un dispositif à mémoire volatile qui perd les données lorsqu'il n'est plus alimenté électriquement. Les mémoires vives dynamiques appelées DRAM (Dynamic Random Access Memory), des systèmes à mémoire volatile, sont composées d'un pico-condensateur et d'un transistor. En ajoutant un ferroélectrique à ces composants, il est possible d'obtenir un dispositif à mémoire non-volatile nommé FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) [25] datant de la fin des années 1980. L'information est stockée dans la polarisation rémanente du ferroélectrique et est lue par le courant généré lors du retournement de la polarisation *via* un transistor à effet de champ. Ainsi deux situations sont possibles lors de la lecture, soit la densité de courant récupérée est relativement faible donc l'état de polarisation du ferroélectrique est inchangé, soit au contraire, la densité de courant récupérée est importante et donc la polarisation rémanente a été renversée. Il faut donc au mieux un matériau ferroélectrique dont (i) la polarisation rémanente est élevée pour avoir un courant de retournement suffisant, (ii) la constante diélectrique est faible pour ne pas empêcher la détection du courant de retournement et (iii) le champ coercitif est faible pour réduire la consommation [26]. L'inconvénient majeure de ces dispositifs réside dans le fait que la lecture est destructive.

### 1.1.2 . Le titanate de baryum $\text{BaTiO}_3$

Désormais, présentons le titanate de baryum, connu pour être ferroélectrique ; c'est l'un des plus étudiés dans la famille des ferroélectriques à structure pérovskite. Il est celui qui a été choisi pour constituer la multistructure étudiée dans ce travail de thèse. C'est un cristal de structure pérovskite qui est tétragonal à température ambiante comme schématisé sur la **figure 1.4**. En effet, sa température de Curie est de 393 K ; pour une température supérieure à cette dernière, sa structure est donc cubique et il est paraélectrique c'est-à-dire que sa polarisation est nulle à l'échelle de la maille unitaire. Dans notre cas, on travaillera toujours à une température inférieure à la température de Curie.  $\text{BaTiO}_3$  est ferroélectrique en raison du décalage du cation  $\text{Ti}^{4+}$  par rapport au centre de la maille unité qui entraîne un décalage du barycentre des charges positives et négatives dans la maille et de ce fait une polarisation électrique. Cette polarisation de l'ordre de  $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [27] pour le matériau massif se retourne par application d'un champ électrique extérieur. Dans la maille cristalline tétragonale, la valeur du paramètre de maille dans le plan est  $a = 0.3992 \text{ nm}$  et hors du plan  $c = 0.4036 \text{ nm}$ .



**Figure 1.4** – Schéma de la structure pérovskite tétragonale du titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  à température ambiante. Le décalage du titane a été exagéré.

## 1.2 . Le magnétisme

### 1.2.1 . État de l'art

Depuis l'Antiquité, un intérêt est porté pour le phénomène du magnétisme avec la découverte de la magnétite (oxyde de fer de formule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en Grèce, une pierre capable d'attirer le fer ou les pierres de même espèce. Une des premières applications est la boussole apparaissant au XI<sup>ème</sup> siècle, qui s'aligne selon le champ magnétique terrestre [28] et sera très utile pour les grands navigateurs. Au XVI<sup>ème</sup> siècle, c'est un médecin anglais William Gilbert qui étudie le magnétisme et publie dans un ouvrage [29] un premier modèle pour le magnétisme terrestre en assimilant la Terre à un gigantesque aimant. C'est ensuite à partir du XIX<sup>ème</sup> siècle que l'on s'intéresse au magnétisme de façon plus quantitative avec d'abord les avancées du physicien Oersted. En 1820, il observe la déviation d'une aiguille magnétique à proximité d'un courant électrique traversant un fil conducteur. Cette découverte, qui lie électricité et magnétisme, est à la base de la théorie de l'électromagnétisme, élaborée par Ampère, puis Faraday. Enfin en 1865, Maxwell décrit le comportement du champ électromagnétique et son interaction avec la matière grâce à 20 équations [30], qui sont ensuite réduites en 4 équations par Heaviside [31, 32]. À la fin du siècle, de nombreux travaux fondamentaux sur le magnétisme sont réalisés. Le phénomène d'hystérésis, détaillé dans la suite, est découvert par Warburg en 1880 [33]. Pierre Curie montre en 1895 que les propriétés magnétiques des corps dépendent de leur température [34]. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, avec le développement de la physique quantique, il est possible de comprendre plus en détail le magnétisme. Weiss réalise d'importants travaux aboutissant à la description des "domaines de Weiss", les matériaux étant divisés en régions où les moments magnétiques sont alignés dans le même sens et grâce aux études de Langevin il développe la théorie du champ moléculaire des ferromagnétiques en 1907 [35]. De plus, Bohr explique ainsi à l'aide de la classification périodique pourquoi le magnétisme apparaît dans les éléments de transition tels que le fer. Dans les années suivantes, Landau, Bloch, Ising ou encore Néel ont enrichi successivement la théorie des domaines magnétiques. Heisenberg introduit la théorie du magnétisme utilisé encore actuellement, régissant le mouvement des électrons et leurs interactions dans les atomes. En s'appuyant sur toutes ces recherches, Brown put établir les bases de la théorie du micromagnétisme en 1940 [36]. Par la suite d'importantes avancées scientifiques en lien avec le magnétisme sont réalisées.

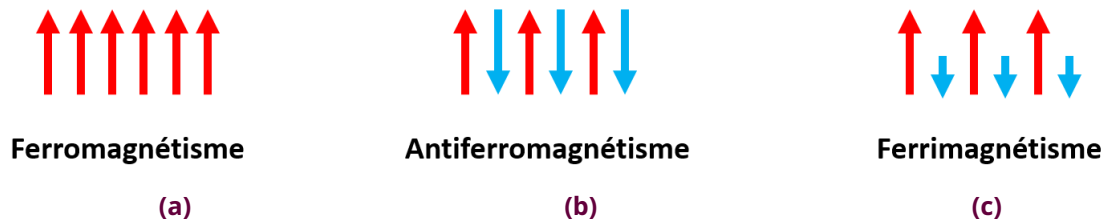
Au sein d'un **matériau magnétique**, chaque atome possède un moment magnétique  $\vec{\mu}$ . Les matériaux magnétiques sont caractérisés par leur **aimantation** notée  $\vec{M} = \sum \vec{\mu}$  qui correspond à la somme des moments magnétiques et par leur **susceptibilité magnétique**  $\chi = \frac{M}{H}$  la réponse du matériau au champ magnétique extérieur H appliqué.

Les moments magnétiques peuvent être **ordonnés ou désordonnés**.

S'ils sont **désordonnés**, on distingue les matériaux **paramagnétiques** dont les moments sont orientés aléatoirement sans champ extérieur et dont l'aimantation s'aligne selon le champ magnétique extérieur appliqué et les matériaux **diamagnétiques** qui sont magnétiques uniquement lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué où les moments s'alignent dans le sens opposé au champ extérieur.

Dans les cas où les moments magnétiques sont **ordonnés**, on peut différencier plusieurs types de matériaux magnétiques, comme visible en **figure 1.5**.

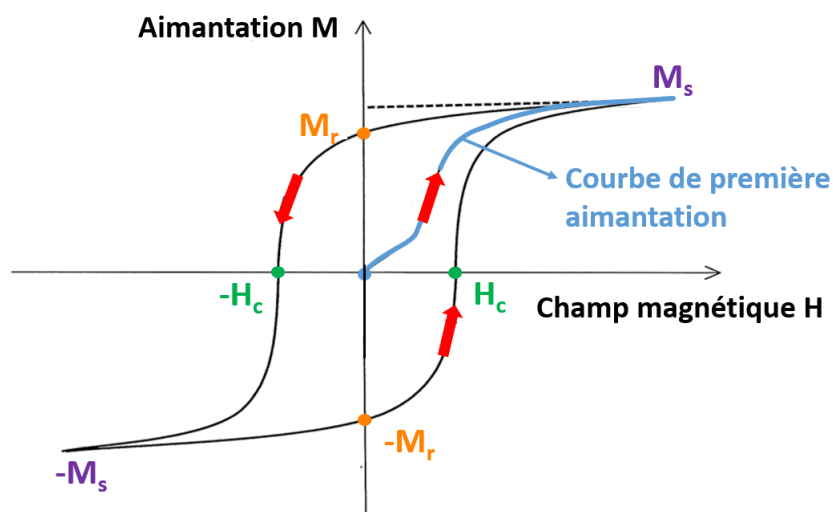




**Figure 1.5** – Schémas de la disposition des moments magnétiques dans différents types de matériaux magnétiques **(a)** ferromagnétisme. **(b)** antiferromagnétisme. **(c)** ferrimagnétisme.

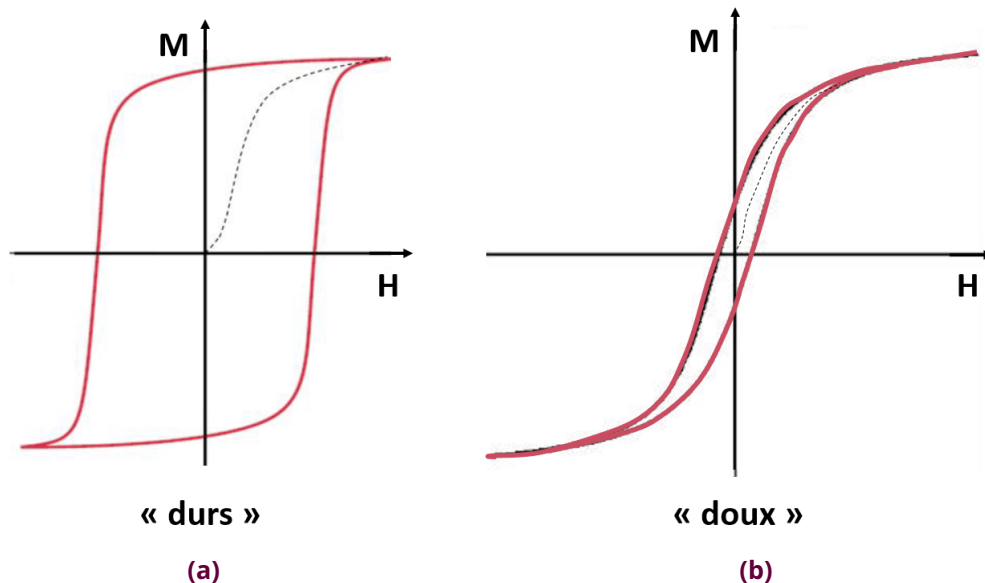
**Définitions** : Un matériau **ferromagnétique** se définit par le fait qu'il possède une aimantation spontanée non nulle et stable (**figure 1.5a**). Par application d'un champ magnétique extérieur, cette aimantation s'aligne selon le champ magnétique appliqué. Dans un matériau **antiferromagnétique**, les moments magnétiques s'alignent de façon antiparallèle et ainsi l'aimantation totale est nulle (**figure 1.5b**). Enfin, les matériaux **ferrimagnétiques** ont des moments magnétiques antiparallèles mais d'amplitudes différentes, d'où une aimantation totale non nulle (**figure 1.5c**). Pour une valeur de température inférieure à la température de Curie, l'aimantation d'un ferrimagnétique se comporte comme celle d'un ferromagnétique.

Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, la courbe d'aimantation sous l'application d'un champ magnétique extérieur suit une courbe d'hystérésis comme présenté en **figure 1.6**. D'abord, pour la courbe de première aimantation, on applique un champ magnétique  $H$  croissant à un matériau ferromagnétique. Son aimantation augmente jusqu'à atteindre une certaine valeur  $M_s$  qui ne peut être dépassée, on parle d'aimantation à saturation. Tous les moments magnétiques sont alors alignés. On diminue ensuite le champ magnétique jusqu'à zéro, le matériau reste aimanté, il s'agit de l'aimantation rémanente  $M_r$ . Pour faire disparaître cette aimantation, il faut soumettre le matériau ferromagnétique à un champ  $-H_c$  appelé champ coercitif. Lorsqu'on applique un champ magnétique négatif, le matériau s'aimante dans le sens contraire, et ainsi jusqu'à la saturation. Puis en augmentant le champ magnétique jusqu'à zéro, on atteint  $-M_r$ . Pour annuler l'aimantation, il faut appliquer un champ  $H_c$ . Si on augmente à nouveau ce champ, l'aimantation augmente jusqu'à la saturation. On a ainsi décrit le **cycle d'hystérésis**.



**Figure 1.6** – Cycle d'hystérésis caractéristique de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour un matériau ferromagnétique.

La forme de ce cycle dépend du type de matériaux. On parle de matériaux dits « **durs** » lorsque ce cycle est plutôt large selon l'axe du champ magnétique (axe des abscisses) comme visible en **figure 1.7a**. Dans ce cas, le champ coercitif  $H_c$  est « grand ». Si le matériau est aimanté, il le reste en permanence, c'est par exemple le cas de l'acier. Pour les matériaux dits « **doux** », le cycle d'hystérésis est plutôt fin (**figure 1.7b**). Dans ce cas, le champ coercitif  $H_c$  est plus faible, ainsi de petites variations du champ magnétique appliqué se traduisent par de grandes variations de l'aimantation. Après aimantation, le matériau se désaimante spontanément comme le fer.



**Figure 1.7** – Cycles d'hystérésis **(a)** pour un matériau ferromagnétique « dur ». **(b)** pour un matériau ferromagnétique « doux ».

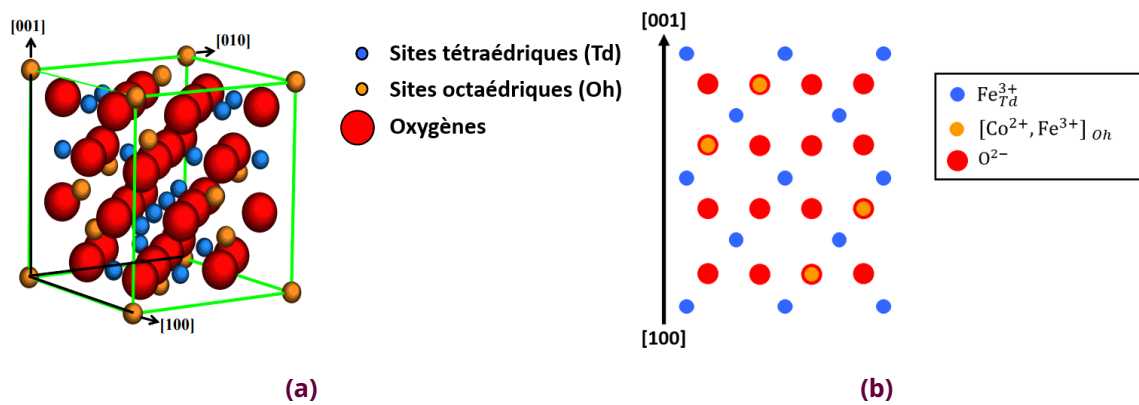
Actuellement, les matériaux magnétiques sont essentiels pour de nombreuses applications. D'abord, pour les dynamos des moteurs et dans les domaines de l'électronique et de l'informatique. Les matériaux dits « **durs** » sont utilisés pour fabriquer des aimants permanents, tandis que les matériaux magnétiques « **doux** » sont employés dans les transformateurs électriques, les cartes magnétiques ou encore les électro-aimants dont sont équipés les accélérateurs de particules. Une des principales applications des matériaux magnétiques est le stockage d'information dans les mémoires magnétiques des ordinateurs *via* les cartes électroniques. Dans le domaine médical, les imageries par résonance magnétique (IRM) qui s'appuient sur l'usage d'un champ magnétique sont très utiles pour établir des diagnostics. Enfin, une autre application possible du magnétisme est son usage dans le cadre de trains à lévitation magnétique.

### 1.2.2 . La ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Dans cette thèse, l'objectif étant d'élaborer un matériau combinant plusieurs propriétés dont en particulier le magnétisme; le choix s'est porté sur la ferrite de cobalt qui est ferrimagnétique à température ambiante. La ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cristallise dans une **structure spinelle** qui se décrit par un empilement cubique à faces centrées avec des anions d'oxygènes et des cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  qui se répartissent dans les sites tétraédriques (notés Td) et octaédriques (notés Oh). Si on considère la cellule unitaire comme représentée en **figure 1.8a**, elle se compose de 56 atomes avec 32  $\text{O}^{2-}$ , 16  $\text{Fe}^{3+}$  et 8  $\text{Co}^{2+}$ . La répartition entre les sites

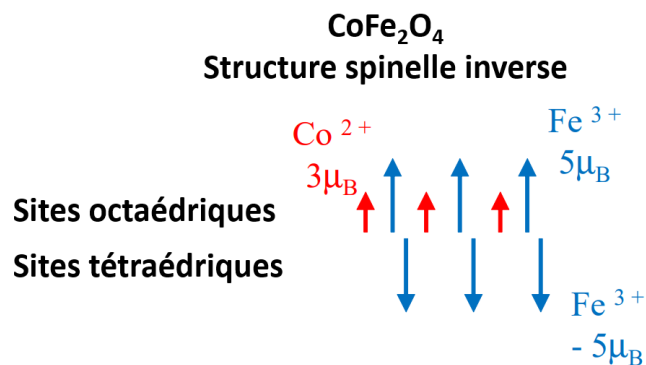
octaédriques et tétraédriques est appelé **paramètre d'inversion** noté **y** de la structure spinelle selon la formule chimique  $[\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}]_{Td}[\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y]_{Oh}\text{O}_4$ .  $y$  est compris entre 0 et 1. Pour la ferrite de cobalt, la structure spinelle idéale est totalement inverse, c'est-à-dire  $y = 1$ . Dans ce cas, les cations  $\text{Co}^{2+}$  sont tous en sites octaédriques et les  $\text{Fe}^{3+}$  se répartissent de façon égale entre sites tétraédriques et octaédriques. Dans une structure spinelle, il y a toujours uniquement la moitié des sites octaédriques et 1/8 des sites tétraédriques qui sont occupés. Sur la **figure 1.8b**, l'alternance des plans cationiques et anioniques selon la direction cristallographique  $[001]$  de la structure spinelle inverse de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est indiquée.

La maille de la ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est cubique avec un paramètre de maille de 0.8392 nm (d'après JCPDS 22-1086) à température ambiante.



**Figure 1.8** – Schéma de la structure spinelle inverse de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  **(a)** représentation de la cellule unité. **(b)** représentation de l'empilement pour la direction  $[001]$ .

La température de Curie de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est de 793 K, ce matériau est donc **ferrimagnétique** à température ambiante. L'ordre magnétique dans cette ferrite provient de plusieurs interactions d'échange entre les différents cations avec principalement deux couplages par super-échange et un par double échange. Le **moment magnétique net** noté  $\mu$  résulte de la somme des contributions de toutes les interactions magnétiques entre les différents cations. En raison du couplage antiferromagnétique entre les sites octaédriques et tétraédriques de  $\text{Fe}^{3+}$ , les moments magnétiques de  $\text{Fe}_{Td}^{3+}$  et  $\text{Fe}_{Oh}^{3+}$  (valant  $-5 \mu_B$  et  $5 \mu_B$  respectivement) s'annulent. Donc le moment magnétique de la ferrite de cobalt ne dépend que du moment des cations  $\text{Co}^{3+}$  qui vaut  $3 \mu_B$  comme cela est schématisé sur la **figure 1.9**.



**Figure 1.9** – Schéma de la configuration magnétique de la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  avec les moments magnétiques portés par les atomes de fer et de cobalt, représentés par des flèches.

Cependant en pratique, la structure spinelle n'est pas parfaitement inverse et  $y$  est légèrement inférieur à 1. Dans ce cas de figure, certains  $\text{Co}^{2+}$  peuvent se trouver en sites tétraédriques en migrant depuis des sites octaédriques [37]. On a donc une variation du moment magnétique par rapport au cas idéal.

Par ailleurs, la ferrite de cobalt présente une très forte anisotropie magnéto-cristalline, sa constante  $K_1$  vaut  $2 \times 10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$  à température ambiante. Cette valeur est 30 fois plus importante que pour d'autres ferrites comme  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ou  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . La valeur du champ coercitif de la ferrite de cobalt peut ainsi atteindre 3000 Oe à température ambiante. De plus, l'axe facile d'aimantation est parallèle à la direction [001]. Les propriétés magnétiques de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  peuvent donc être fortement affectées par les contraintes épitaxiales en raison du fort coefficient de magnétostriction, comme cela a été étudié pour des films de ferrite de cobalt de 140 à 420 nm d'épaisseur déposés sur du titanate de strontium [38].

### 1.3 . La spintronique et le système multiferroïque $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

#### 1.3.1 . État de l'art

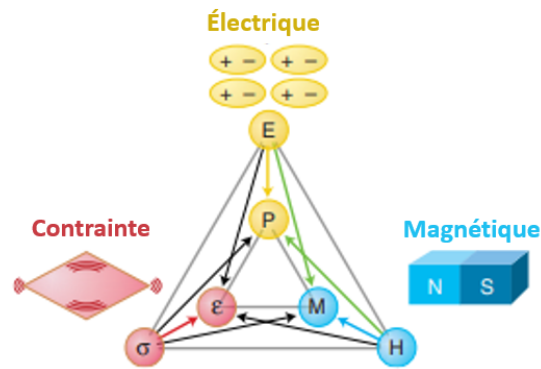
Avec l'ambition de créer des circuits intégrés de plus en plus petits et aux fonctionnalités de plus en plus complexes, l'intérêt pour les matériaux multifonctionnels est croissant. On considère un matériau comme fonctionnel s'il possède une propriété physique utilisable dans une application, l'objectif est donc désormais de regrouper plusieurs fonctionnalités en un seul et unique matériau.

Dans l'électronique classique, les dispositifs se basent sur la propriété essentielle de l'électron qui est sa charge électronique. Cette dernière permet le transport de l'information. Or l'électron possède également un spin, une propriété quantique intrinsèque, qui permet alors de représenter l'électron comme un minuscule aimant capable de s'orienter selon deux directions différentes « spin up » ou « spin down ». C'est cette propriété supplémentaire qui offre de nouvelles possibilités notamment dans le cadre du stockage et du transport de l'information. C'est dans ce contexte que l'attrait pour la **spintronique** est grandissant. Ce domaine de la physique connaît déjà de nombreuses applications technologiques. On peut principalement citer la Magnéto-Résistance Géante (GMR) découverte en 1988 par Albert Fert [39] et Peter Grünberg [40], ayant obtenu le Prix Nobel en 2007 pour ces recherches. La GMR est basée sur une modulation significative de la résistance électrique en fonction de l'orientation d'un champ magnétique extérieur. Depuis quelques décennies, elle est exploitée commercialement dans les têtes de lecture des disques durs [41].

Dans le cadre de la spintronique, les oxydes multiferroïques sont une classe de matériaux particulièrement intéressants [42, 43].

**Définition** : Les **multiferroïques** sont des matériaux dans lesquels il y a cohabitation de plusieurs ordres ferroïques comme la ferroélectricité, le ferromagnétisme (ou ferri ou antiferro), la ferroélasticité [44]. L'intérêt de ce type de matériaux est de pouvoir coupler l'ensemble de ces propriétés. Une des propriétés clés commune à ces différentes classes de matériaux est la présence d'un cycle d'hystérésis. Il traduit le contrôle d'une caractéristique physique (polarisation, aimantation, déformation) par un champ extérieur (électrique, magnétique, force mécanique). L'une des conséquences du cycle d'hystérésis est le fait qu'à champ nul, la grandeur physique caractéristique reste non nulle (rémanence). De plus, il est possible de renverser le signe de la grandeur caractéristique par inversion du champ.

## Les matériaux multiferroïques



**Figure 1.10** – Schéma de principe des matériaux multiferroïques d'après [44] avec le champ électrique, le champ magnétique et la contrainte qui contrôlent respectivement la polarisation électrique, l'aimantation et la déformation.

Parmi les différents ordres cités, c'est le couple **ferroélectricité-ferromagnétisme** qui sera l'objet de cette thèse comme mis en évidence sur la **figure 1.10**. À ce jour, il n'existe pas encore d'applications basées sur cette multifonctionnalité. La faisabilité d'une mémoire à 4 états, en codant une information électrique selon l'orientation de la polarisation électrique et une information magnétique selon l'orientation de l'aimantation a été démontrée en 2007 [45]. Pour des applications pratiques, les vitesses de réponse doivent être assez grandes. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'avoir un couplage entre les deux propriétés physiques. Dans d'autres cas, un couplage est intéressant, par exemple pour renverser l'aimantation par l'application d'un champ électrique en appliquant une tension, ce qui permet de réduire le coût énergétique. Ceci permettrait de contrôler électriquement les propriétés magnétiques des matériaux de manière plus simple et moins énergivore.

Au premier abord, la ferroélectricité et le ferromagnétisme semblent s'exclure. En effet, la présence d'électrons  $d$  des éléments de transition, nécessaires dans le cadre du magnétisme, rend défavorable une hybridation avec l'oxygène et donc le déplacement cationique nécessaire pour la ferroélectricité. Par ailleurs, les ferromagnétiques sont généralement des matériaux conducteurs tandis que les ferroélectriques se doivent d'être isolants. Pour ces différentes raisons, les matériaux **multiferroïques combinant ferroélectricité et ferromagnétisme, appelés magnéto-électriques, sont particulièrement rares** [46]. Dans le cadre de l'électronique de spin, l'intérêt porté sur ce type de matériaux s'explique par le fait qu'il serait ainsi possible d'augmenter les capacités de stockage, de réduire la consommation énergétique tout en limitant les déchets, un matériau étant adapté pour répondre à plusieurs propriétés.

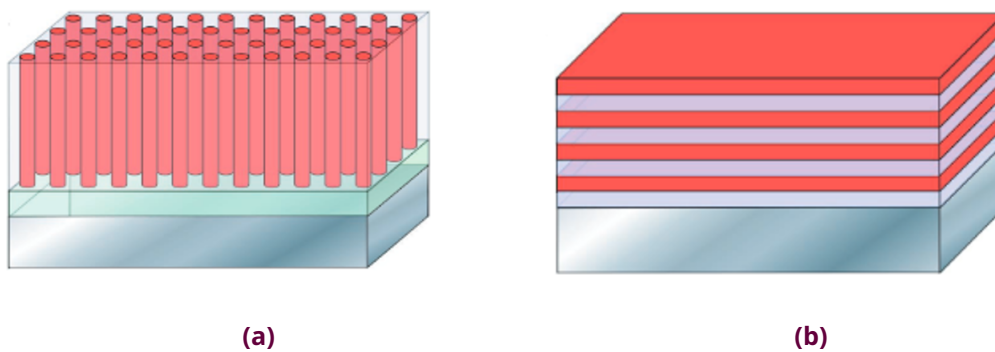
Dans un premier temps, on s'intéresse aux **multiferroïques intrinsèques**, il s'agit de matériaux dans lesquels les propriétés ferroélectriques et magnétiques existent au sein du même matériau.

D'abord, les recherches ont été menées sur des **matériaux massifs**. Déjà dans les années 1950, Smolensky *et al.* travaillent avec des pérovskites pseudo-cubiques [47]. Puis en 1966, Ascher *et al.* mettent en évidence un effet ferromagnéto-électrique dans la boracite [48]. Au début des années 2000, d'autres recherches sont menées avec des composés manganites pérovskites de type  $AMnO_3$ . C'est notamment le cas de  $BiMnO_3$  où les électrons  $3d$  du  $Mn^{3+}$  sont associés au magnétisme et la ferroélectricité dépend du déplacement du cation  $Bi^{3+}$ . Cependant, l'aimantation et la ferroélectricité ne coexistent que pour des températures inférieures à 110 K et le couplage est relativement faible. D'autant plus, sa synthèse doit être réalisée à haute pression. De ce fait, l'intégration de matériaux massifs dans des dispositifs

est limitée. Un autre composé intéressant est la ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$ , très étudiée dans le cadre des oxydes multiferroïques. Ce matériau multiferroïque intrinsèque n'est cependant pas ferromagnétique mais antiferromagnétique. D'un point de vue du magnétisme, il sera probablement dépassé par d'autres matériaux, mais il reste très en vogue pour des applications dans les mémoires ferroélectriques (FERAM) grâce à sa polarisation électrique remarquable sous forme massive [49].

L'intérêt se porte alors plus particulièrement sur les matériaux élaborés sous forme de **couches minces**, qui sont d'ailleurs plus pratiques pour être intégrés dans des dispositifs électroniques. Les méthodes de dépôt permettent également de jouer sur la contrainte avec une adaptation du paramètre de maille plus ou moins bonne avec le substrat. Pour certains matériaux comme le  $\text{BiFeO}_3$ , on retrouve les mêmes propriétés sous forme de films minces que sous forme massive [50].

Malgré d'intenses recherches, il n'a pas encore été découvert de composé à la fois ferroélectrique et ferro- ou ferrimagnétique à température ambiante avec un fort couplage magnéto-électrique. De nombreux travaux portent donc sur les **multiferroïques artificiels**. Il s'agit d'hétérostructures combinant un matériau ferroélectrique et un composé ferromagnétique. Il existe plusieurs façons d'élaborer des matériaux composites artificiels. L'association du ferroélectrique  $\text{BaTiO}_3$  avec le ferrimagnétique  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a été réalisée par Ramesh *et al.* [51]. La structure auto-assemblée dite « nano-composite » présentée en **figure 1.11a** a été utilisée par cette équipe. Dans ce cas, la structure spinelle de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en rouge est répartie de façon ordonnée au sein de la maille pérovskite du  $\text{BaTiO}_3$  en blanc. Cependant, il est aussi possible de réaliser des super-réseaux comme présenté en **figure 1.11b**. Ici, les deux matériaux sont empilés selon l'axe de croissance des films minces, comme cela a été réalisé lors d'un travail de thèse précédent au laboratoire [1] par épitaxie par jet moléculaire avec des couches ayant une bonne qualité cristalline.



**Figure 1.11** – Représentation schématique de structures obtenues pour des matériaux multiferroïques artificiels en combinant deux phases distinctes **(a)** de type nano-composite. **(b)** de type super-réseau.

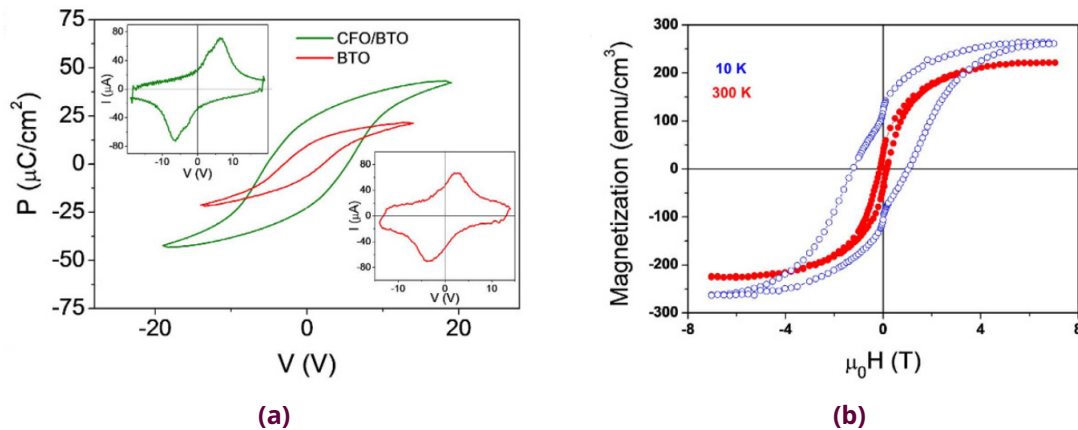
### 1.3.2 . Le système multiferroïque artificiel $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

De nombreuses études ont été reportées sur des multiferroïques artificiels à base de différents matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques [52, 53, 54]. Le système multiferroïque artificiel  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est pour sa part étudié depuis déjà plusieurs décennies. On se concentre ici sur une présentation des résultats pour des structures en bicouches  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

L'intérêt de la multistructure  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est l'existence d'un couplage magnéto-électrique. Ce couplage dépend de la contrainte à l'interface qui conduit à une contrainte entre les domaines ferroélectriques et magnétiques [55].



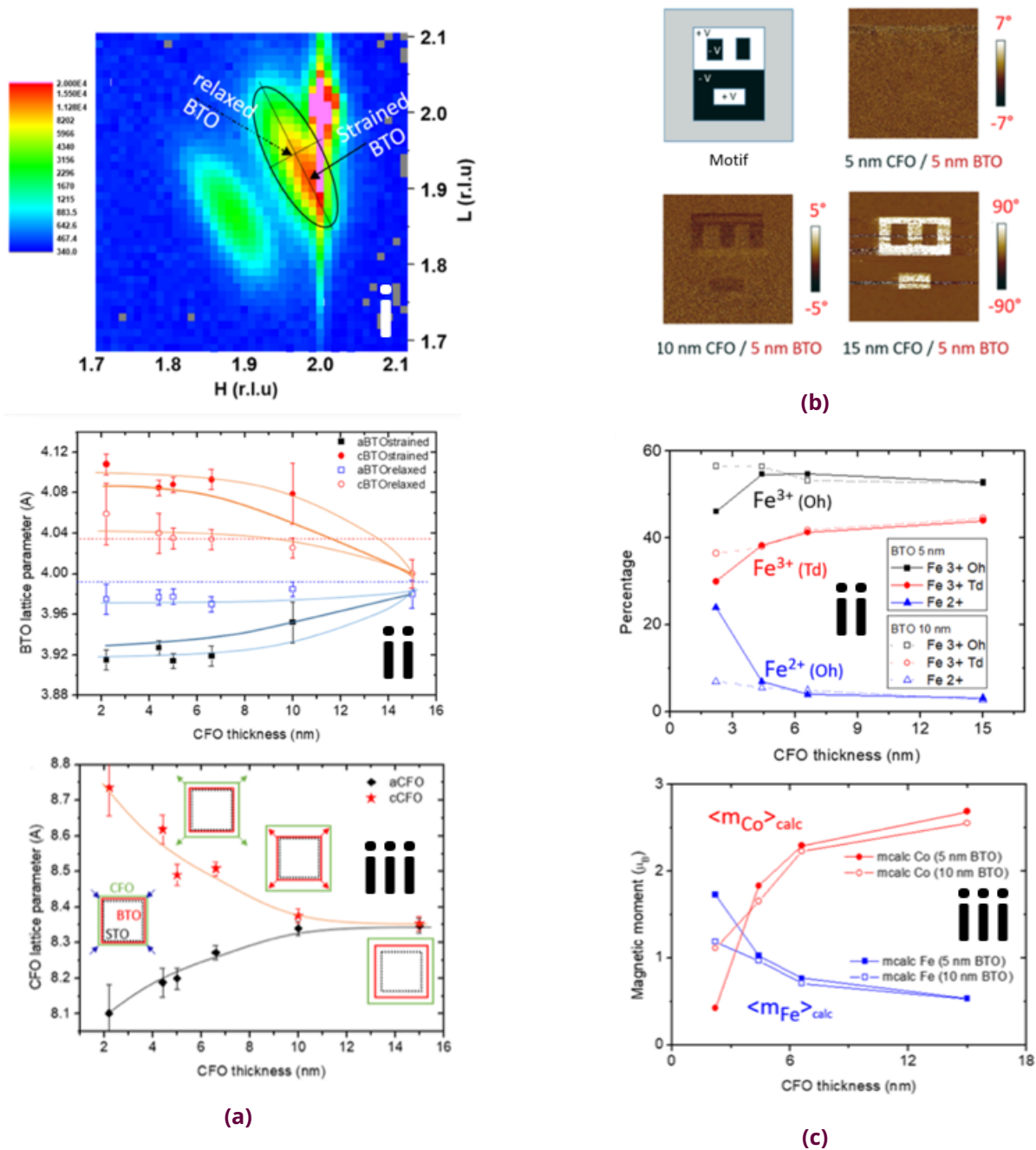
Le système multiferroïque BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été étudié d'un point de vue électrique et magnétique lorsque des couches minces épitaxiées sont introduites dans des structures plus complexes avec des substrats de silicium [56]. La **figure 1.12a** fournit la mesure typique pour caractériser la ferroélectricité de BaTiO<sub>3</sub>, un cycle d'hystérésis est bien décrit. De plus, on constate que la polarisation est plus importante lorsque la couche de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est présente. En outre, la caractérisation magnétique est conforme à ce qui est attendu pour un matériau ferrimagnétique comme la ferrite de cobalt.



**Figure 1.12** – Mesures effectuées pour une bicouche BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur un substrat de Si(001)/YSZ/CeO<sub>2</sub>/LNO d'après [56] **(a)** cycle d'hystérésis P(V) de la polarisation électrique en fonction de la tension (épaisseur de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 35 nm). **(b)** cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour 10 K et 300 K (épaisseur de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 70 nm).

Une étude approfondie faisant le lien entre la contrainte, la ferroélectricité et le ferromagnétisme sur des hétérostructures épitaxiées de BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été réalisée en partie au sein du laboratoire [57]. Il a été constaté que la déformation dans la couche inférieure de BaTiO<sub>3</sub> dépend de l'épaisseur de la couche supérieure de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et inversement. Pour cela, une étude approfondie de la **structure cristalline** a été effectuée et est représentée ici en **figure 1.13a**. Lorsque l'épaisseur de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> augmente, le BaTiO<sub>3</sub> et le CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> passent d'une configuration tétragonale à cubique. On peut définir plusieurs états de tension au cours de la croissance comme représenté en **iii**. Pour une faible épaisseur de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> jusqu'à 5 nm, les contraintes viennent du substrat sur les deux couches, puis le BaTiO<sub>3</sub> reste contraint avec le CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui se détend lorsque son épaisseur atteint 6 nm. Ensuite, le BaTiO<sub>3</sub> se détend aussi pour 10 nm environ de ferrite de cobalt et enfin les couches sont toutes relaxées pour du CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de plus de 14 nm. Concernant la **polarisation ferroélectrique**, des mesures de microscopie à force piézoélectrique permettent de déduire que plus le CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est épais, plus le retournement de polarisation est facile comme illustré en **figure 1.13b**. On voit bien que la différence de phase attendue de 180 ° est obtenue lorsque la couche ferrimagnétique est plus épaisse. Quant au **magnétisme** de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> il a été étudié par des mesures de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X et des calculs multiplets ont permis de connaître la nature et la répartition des ions magnétiques comme visible en **figure 1.13c**. Pour des épaisseurs de 5 à 15 nm de ferrite de cobalt, le magnétisme vient de Co<sup>2+</sup> comme attendu. Mais à l'interface avec le BaTiO<sub>3</sub> sur 2 à 3 nm de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il y a davantage d'ions Fe<sup>2+</sup>. Le paramètre d'inversion de la spinelle est donc plus faible lorsque l'épaisseur de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> diminue. Il est ensuite possible de calculer le moment magnétique moyen pour le Fe et le Co. Lorsque l'épaisseur de la couche ferrimagnétique diminue, le moment magnétique associé au fer augmente et celui du cobalt diminue. De ce fait, on en conclut que la concentration de Co<sup>2+</sup> diminue au profit des ions

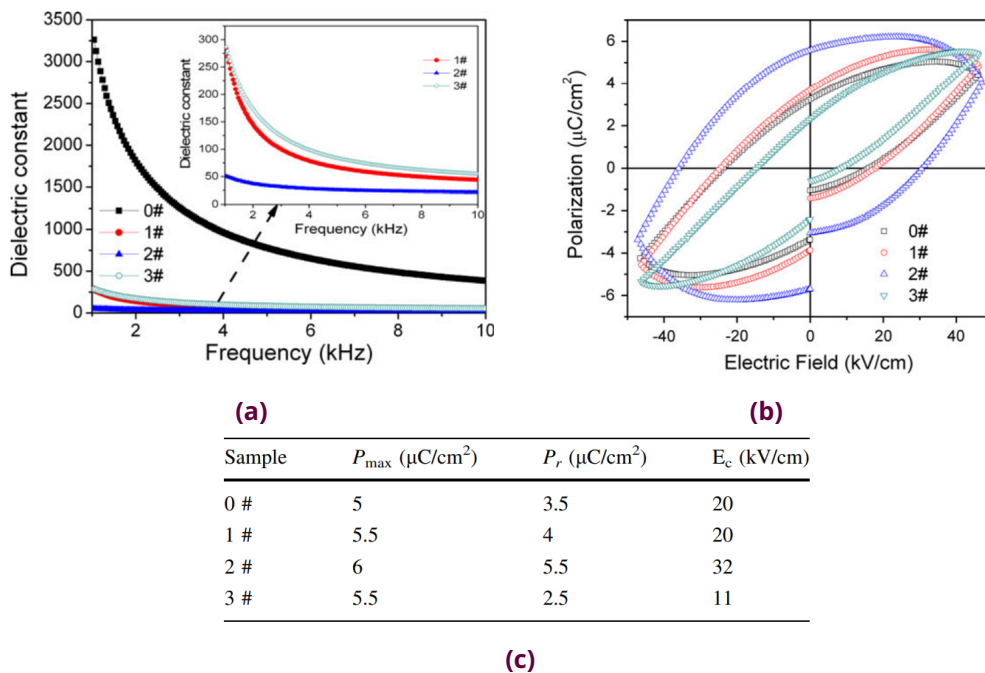
$\text{Co}^{3+}$ . Ainsi, il y a un processus d'oxydoréduction en plus des contraintes d'épitaxie à l'interface ce qui induit un couplage dans les hétérostructures multiferroïques.



**Figure 1.13** – Mesures sur les hétérostructures épitaxiales de  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposées sur un substrat de  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  avec la ferrite de cobalt étant la couche supérieure réalisées au CEA-SPEC [57] **(a)** en **i** carte de l'espace réciproque autour du pic (222) pour des films dont chaque couche fait 10 nm d'épaisseur, en **ii** paramètres de maille dans le plan (aBTO) et hors plan (cBTO) dans le  $\text{BaTiO}_3$  en fonction de l'épaisseur du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pour un film  $\text{BaTiO}_3$  de 10 nm d'épaisseur avec en pointillé les valeurs de structure massive et en **iii** paramètres de maille dans le plan (aCFO) et hors plan (cCFO) dans le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en fonction de l'épaisseur du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  avec un schéma des états de déformation. **(b)** images PFM en phase obtenue après une polarisation à  $\pm 8$  V selon le motif avec des épaisseurs différentes de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . **(c)** en **i** pourcentage de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  en site octaédrique,  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique et  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique obtenus à partir des calculs multiplets en fonction de l'épaisseur du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et en **ii** moments magnétiques moyens calculés de Co et Fe en fonction de l'épaisseur de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

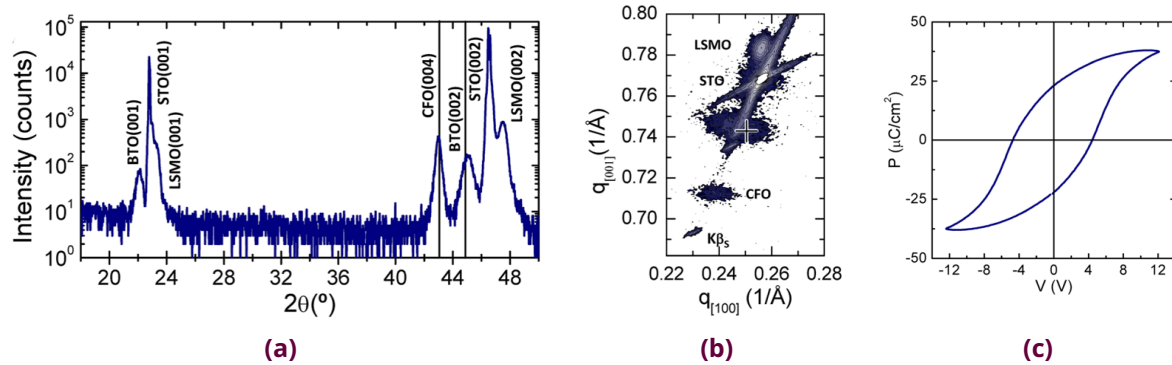


Une autre équipe a étudié l'influence de l'électrode supérieure déposée sur la structure multiferroïque  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ce qui a permis de mettre en évidence une modification des propriétés diélectriques et ferroélectriques du système [58]. Le système étudié se compose d'une superposition de 4 bicouches  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , chaque couche ayant une épaisseur d'environ 80 nm. Pour la **constante diélectrique** représentée en fonction de la fréquence en **figure 1.14a**, on constate pour tous les échantillons une diminution de la constante diélectrique avec l'augmentation de la fréquence. Ceci peut être lié aux charges d'espaces produites dans des matériaux avec plusieurs compositions dont la conductivité électrique est différente [59], comme c'est le cas ici pour  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et l'électrode (en argent ou aluminium). Ces charges peuvent être générées aux interfaces. Les échantillons 1# et 3# ont le même type d'électrode, c'est uniquement le recuit qui est différent. De ce fait, le comportement de la constante diélectrique est similaire. On constate une forte différence avec l'échantillon 2#, ce qui s'explique par la nature différente de l'électrode et donc le fait que la densité de charge d'espace au niveau de l'interface électrode/ferroélectrique est différente. De plus, l'ensemble des échantillons avec des électrodes a une constante diélectrique bien plus faible que l'échantillon 0# sans électrode. L'origine de cette différence est donc due à l'interface électrode/ferroélectrique. De plus, la **polarisation** des matériaux ferroélectriques peut être influencée par le matériau servant d'électrode et les conditions de préparation des électrodes comme cela a déjà été démontré avec d'autres matériaux [60]. Les cycles d'hystérésis P(V) ont donc été mesurés pour les différents échantillons comme visible en **figure 1.14b**. On a bien une mesure caractéristique d'un ferroélectrique. La **figure 1.14c** indique les valeurs des paramètres ferroélectriques. On s'aperçoit que l'échantillon 2# est celui pour lequel l'ensemble des paramètres sont les plus grands, par comparaison avec l'échantillon 1#, on peut en déduire que c'est suite à la présence d'électrode d'aluminium. En comparant 1# et 3#, on voit que le recuit à 850 °C va réduire les valeurs de  $P_r$  et de  $E_c$ .



**Figure 1.14** – Mesures effectuées pour les bicouches  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (4 bicouches avec 80 nm d'épaisseur environ pour chaque couche) sans électrode (0#), avec une électrode d'argent recuite à 550 °C (1#), avec une électrode d'aluminium recuite à 550 °C (2#) et avec une électrode d'argent recuite à 850 °C (3#) d'après [58] (a) évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence. (b) cycle d'hystérésis P(V). (c) valeurs des paramètres ferroélectriques.

Enfin, une étude sur le système épitaxié  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (100 nm)/ $\text{BaTiO}_3$ (25 nm) qui est une structure très similaire à la nôtre a été réalisée par Dix *et al.* [61]. Des caractérisations structurales par diffraction des rayons X comme visible en **figure 1.15a** et **figure 1.15b** ont été menées. De plus, une forte polarisation d'environ  $21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a été mesurée, le cycle d'hystérésis de la polarisation électrique est rapporté en **figure 1.15c**.



**Figure 1.15** – Mesures effectuées sur  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (100 nm)/ $\text{BaTiO}_3$ (25 nm) d'après [61] **(a)** diffraction des rayons X mesure  $\theta/2\theta$  **(b)** diffraction des rayons X carte de l'espace réciproque autour du pic (103). **(c)** cycle d'hystérésis P(V).

L'enjeu de ce travail est de comprendre les mécanismes au niveau des couches individuelles et de leurs interactions pour avoir une compréhension globale de ce système. L'étude présentée dans ce manuscrit ne se limite pas à ce système  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . L'objectif a été d'associer des propriétés optiques à ces types de matériaux. Pour cela, la couche d'oxyde  $\text{BaTiO}_3$  de référence a été remplacée par une couche d'oxynitride  $\text{N}:\text{BaTiO}_3$ . La sous-partie suivante va présenter en détails l'état de l'art sur les oxynitrides et l'intérêt d'intégrer ce type de matériaux dans la structure multiferroïque artificielle considérée dans ce travail de thèse.

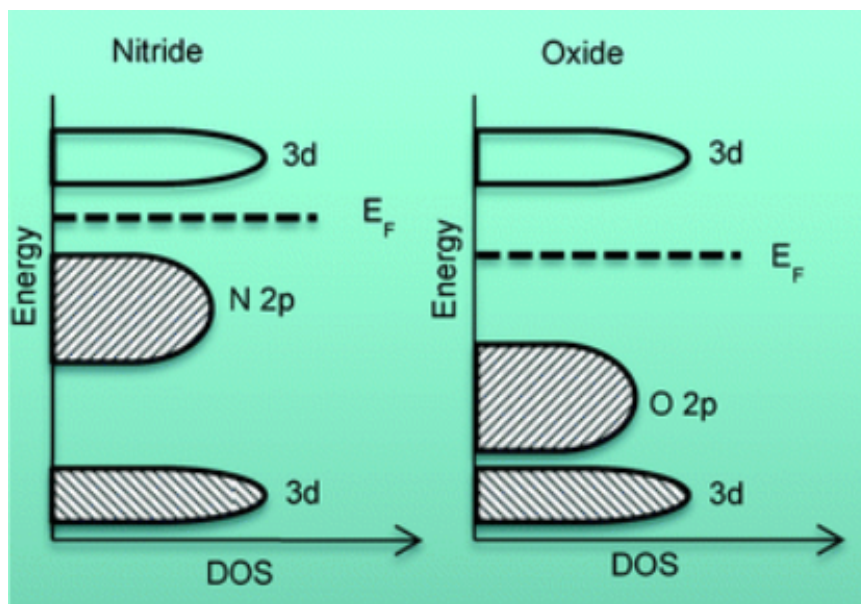
## 1.4 . Les oxynitrides

### 1.4.1 . État de l'art

Ces dernières années, l'objectif est de créer de nouveaux matériaux ayant la particularité de combiner des propriétés physiques et chimiques attrayantes. Pour cela, une voie en recherche s'est concentrée sur la substitution d'ions dans certaines structures existantes. Durant de nombreuses années, les études se sont focalisées sur la substitution cationique. Quant à elles, les substitutions anioniques, c'est-à-dire le fait que des ions d'oxygène sont remplacés par d'autres anions, ont été moins étudiées [62]. C'est dans ce cadre, que les **oxynitrides** constituent une classe de matériaux particulièrement intéressants pour de multiples applications pour les matériaux diélectriques [63] et surtout grâce aux modifications des propriétés optiques dans les domaines de la photocatalyse [64] ou de l'élaboration de pigments [65].

**Définition** : Un **oxynitride** est un matériau dans lequel certains anions d'oxygènes sont substitués par des anions d'azote, ce qui a pour conséquence de renforcer le caractère covalent des liaisons chimiques, l'électronégativité de l'azote étant plus faible que celle de l'oxygène tandis que l'azote est plus polarisable que l'oxygène [66].

Ce type de substitution est facilité par le fait que l'oxygène et l'azote ont des caractéristiques chimique, structurale et électronique similaires avec en particulier une taille de rayon proche [67]. Ceci permet d'enrichir les classes des nitrures et des oxydes [68]. Le fait d'introduire dans la structure des anions d'azote de charge -3 entraîne la formation de nouveaux composés où les cations ont un degré d'oxydation plus élevé que dans les oxydes de référence. En effet, il est essentiel de conserver l'électroneutralité dans la maille. Il faut donc un processus de compensation des charges. Pour un oxyde isolant, la bande interdite va être diminuée si on introduit de l'azote. Comme on peut le voir en **figure 1.16**, la bande interdite est plus faible pour un nitrure que pour un oxyde car l'orbitale N 2p a une énergie potentielle plus élevée que l'orbitale O 2p. De ce fait, on s'attend à déplacer l'activité photocatalytique de la gamme Ultra-Violet vers le spectre visible.



**Figure 1.16** – Schéma du diagramme de bande en énergie pour un semi-conducteur dans le cas d'un nitrure et d'un oxyde pour un métal de transition d'après [69].

Il existe plusieurs façons d'**élaborer** des oxynitrures [66].

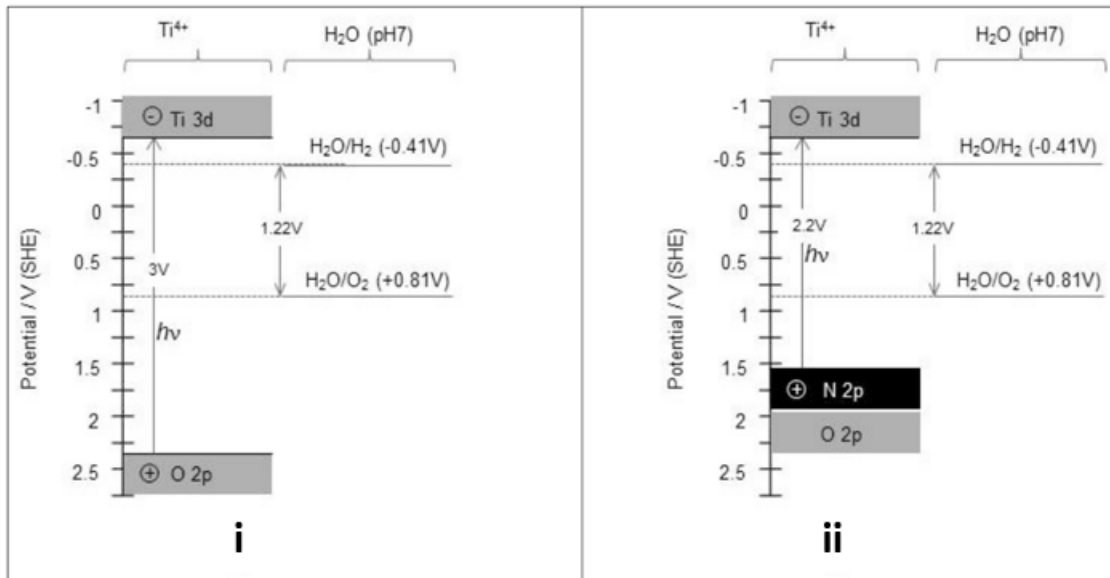
La plupart des oxynitrures sont synthétisés à partir de poudres d'oxydes en réaction avec de l'ammoniac  $NH_3$  sous forme gazeuse à haute température (entre 400 et 1100 °C) durant plusieurs heures à plusieurs jours [62]. Pour certaines réactions, des précurseurs comme KCl sont utilisés. Ils permettent d'améliorer la cinétique de la nitruration. De plus, certaines réactions topo-chimiques (qui ont lieu à l'état solide), sont effectuées à des températures plus basses avec des composés labiles hydrides (des composés peu stables composés d'hydrogène et d'autres éléments). C'est le cas par exemple de la mise au point de  $BaTiO_{2.5}N_{0.5}$  obtenus à partir de  $BaTiO_{2.4}H_{0.6}$  un composé labile hydride réagissant avec  $N_2$  à 400 °C [70]. Lorsqu'un meilleur contrôle du rapport O/N est recherché, l'élaboration s'oriente vers des réactions à l'état solide sous  $N_2$ . Dans ces cas, des composés d'oxynitridosilicates sont synthétisés à très haute température (environ 1600 °C) à partir de  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$  ainsi que des carbonates métalliques ou des oxydes [71]. Une autre méthode plus récemment étendue aux oxynitrures consiste à travailler dans des conditions supercritiques avec de l'ammoniac, c'est-à-dire pour des températures supérieures à 678 °C et des pressions dépassant 11.3 MPa. Il s'agit de synthèse ammonothermique utilisée par exemple pour synthétiser  $BaTaO_2N$  [72]. L'ensemble

de ces techniques plutôt toxiques et énergivores permettent l'élaboration d'oxynitrides sous **forme massive**.

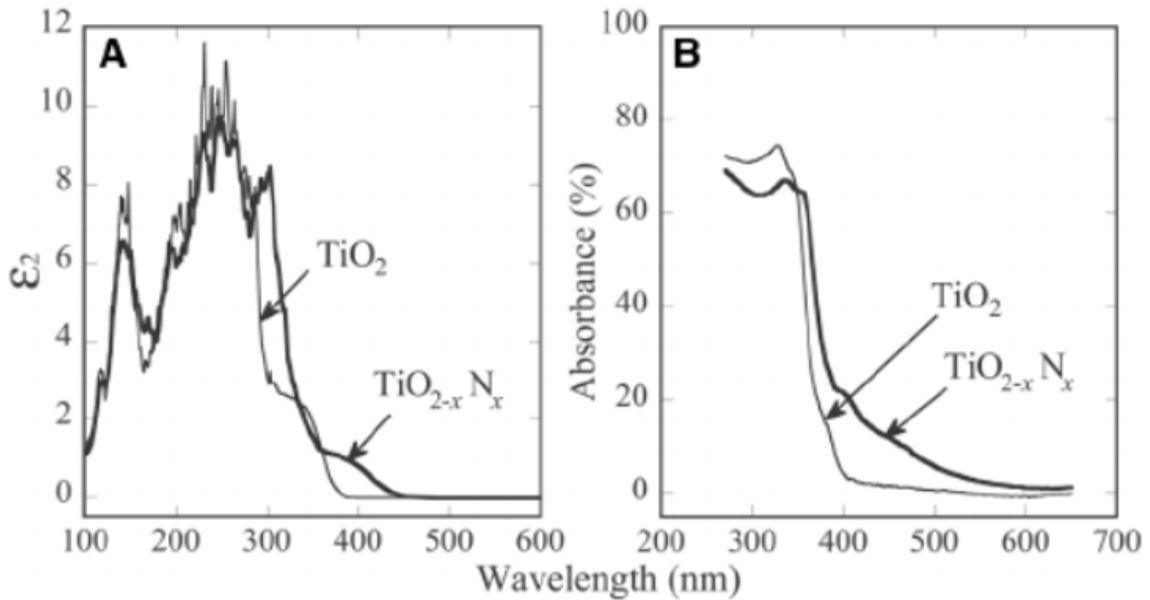
Par ailleurs, lorsque les oxynitrides sont destinés à être intégrés dans des composants, il est intéressant de pouvoir les élaborer sous forme de **films minces** [62]. La méthode de pulvérisation par magnétron radio-fréquence sous atmosphère de diazote et d'argon a permis de former  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  à partir de  $\text{LaTiO}_{3,5}$  [73]. En outre, la technique de dépôt par ablation laser pulsé (PLD) avec des cibles d'oxynitrides permet la croissance de couches minces mais de qualité cristalline limitée. Pour obtenir des couches minces de meilleure qualité, soit une couche d'oxyde est d'abord déposée par PLD puis réagit avec de l'ammoniac gazeux [74], soit l'azote est introduit lors de l'ablation laser assistée d'un faisceau de gaz pulsé (PRCLA) [75]. Cette dernière technique est une variante de la PLD, qui utilise une source de gaz pulsé synchronisée avec le laser.

Les techniques d'élaborations se sont améliorées au fil des années. Malgré la faible stabilité des nitrides, il est possible d'intégrer des anions d'azote dans des oxydes. La mise au point de structures cristallines reste plus complexe en raison du déséquilibre thermodynamique entre nitruration et oxydation. Pour ce faire, la technique d'élaboration par épitaxie par jets moléculaires (MBE) assistée par un plasma atomique d'azote a été employée pour les échantillons réalisés dans le cadre de ce travail de thèse. À ce jour, cette technique n'a été que très peu exploitée pour élaborer des oxynitrides. Cependant, une équipe a récemment mis au point des films minces d'oxynitrides d'indium-zinc In-Zn-O-N par MBE et observe un décalage de l'énergie de la bande interdite vers le spectre visible en fonction de la composition [76].

La substitution de certains anions d'oxygène par des anions d'azote dans un oxyde permet la mise au point de nouveaux matériaux appelés oxynitrides qui promettent de nouvelles propriétés optiques. Un exemple particulièrement étudié ces dernières années est l'oxyde de titane qui peut être dopé en azote  $\text{N:TiO}_2$  pour son utilisation dans des dispositifs de **photocatalyse de l'eau** [77]. En effet, le fait de pouvoir convertir de la lumière solaire en énergie chimique en produisant du dihydrogène et sans émettre de dioxyde de carbone est un enjeu essentiel dans le cadre de la transition énergétique. Le défi est alors de développer un matériau efficace, bon marché, respectueux de l'environnement, contenant exclusivement des éléments abondants, photochimiquement stables et absorbant la lumière visible puisque c'est dans cette gamme que l'intensité lumineuse du Soleil est la plus importante. Les oxynitrides sont une classe de matériaux pouvant répondre à ces besoins et dont l'une des propriétés intrinsèques qui est la valeur de la bande interdite est ajustable. Pour une activité catalytique favorable, il faut que les énergies des bandes de valence et de conduction du photocatalyseur soient alignées avec celle du couple d'oxydo-réduction de l'eau. La bande de conduction doit être supérieure au potentiel de réduction de  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (valant  $-0,41$  V à  $\text{pH} = 7$ ) et le bord de la bande de valence doit être plus bas que le potentiel d'oxydation de  $\text{O}^{2-}/\text{O}_2$  (valant  $+0,81$  V à  $\text{pH} = 7$ ) comme présenté en **figure 1.17a**. La bande interdite idéale du semi-conducteur doit être plus grande que le potentiel d'oxydo-réduction de l'eau égal à  $1,23$  eV. Dans le cas de  $\text{TiO}_2$ , la largeur de la bande interdite est de  $3$  eV, tandis que l'oxynitride  $\text{N:TiO}_2$  présente une bande interdite plus étroite de  $2.2$  eV en comparaison avec l'oxyde pur [78]. Ainsi, une modification de la bande interdite est attendue théoriquement, permettant d'améliorer l'efficacité de la photocatalyse de l'eau puisque l'oxynitride absorbe dans le visible et non dans la gamme UV. Des calculs théoriques de la constante diélectrique montrent un déplacement du bord d'absorption vers une énergie inférieure suite au dopage en azote des couches de  $\text{TiO}_2$  comme visible en **figure 1.17b**, ce qui a été confirmé expérimentalement [79].



(a)

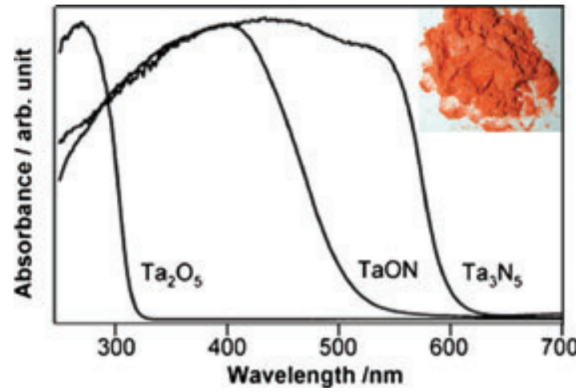


(b)

**Figure 1.17** – (a) Diagramme en énergie expliquant le mécanisme de photocatalyse de l'eau avec  $\text{TiO}_2$  en **i** et la modification lorsqu'on a une substitution du site d'oxygène par de l'azote en **ii** d'après [78]. (b) **A** prédictions théoriques de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la longueur d'onde pour des films de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  et **B** mesure expérimentale d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour des films de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  d'après [79].

Des observations similaires ont été faites avec des oxydes non-pérovskites comme  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  que l'on peut comparer avec l'oxynitride  $\text{TaON}$  et le nitrure  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ . On constate un décalage vers des longueurs d'onde plus grandes, ce que l'on appelle « redshift », avec un bord d'absorption à 520 nm et 600 nm respectivement pour  $\text{TaON}$  et  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  [80]. Ce dernier est une poudre de couleur rouge comme indiqué en encart de la **figure 1.18**.





**Figure 1.18** – Évolution de l’absorbance en fonction de la longueur d’onde pour les composés  $Ta_2O_5$ ,  $TaON$  et  $Ta_3N_5$  d’après [80].

C’est notamment les promesses de **modulation des propriétés optiques** qui nous intéressent particulièrement dans le cadre de ce travail de thèse, avec l’objectif d’élaborer un **matériau multifonctionnel combinant les aspects électrique, magnétique et optique**.

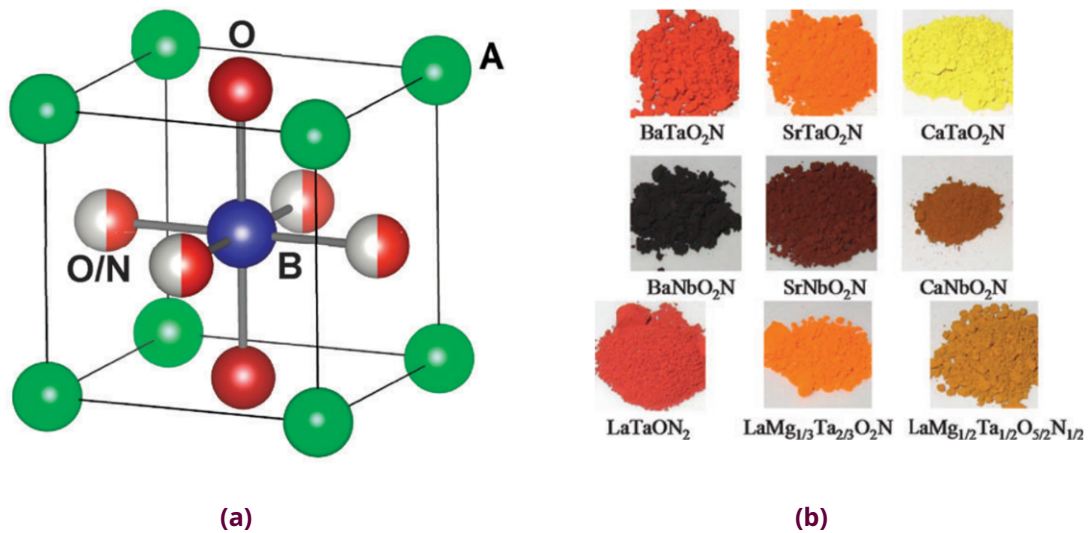
Pour les échantillons étudiés dans ce manuscrit, le choix a été fait d’**introduire de l’azote dans la structure pérovskite de  $BaTiO_3$** , avec l’objectif de modifier les propriétés optiques. Une présentation des **oxynitrures de structure pérovskite** est ainsi faite dans la suite de cette partie. En 1986, une première étude a été réalisée sur des pérovskites avec substitution d’azote, préparés à partir des oxydes et d’ammoniac  $NH_3$  sous forme gazeuse à très hautes températures de l’ordre de  $1000\text{ °C}$  [81]. Les oxynitrures pérovskites sont de formule générale  **$AB(O,N)_3$**  avec A un alcalin-terreux, du baryum dans notre cas et B un métal de transition, le titane [68]. L’incorporation des anions d’azote trivalents dans le sous-réseau d’anions d’oxygène divalents au sein des oxydes de structure pérovskite conduit à des charges négatives supplémentaires. Pour atteindre la neutralité électronique, il est nécessaire de remplacer certains sites cationiques par des cations de valence supérieure. Ainsi, il existe trois possibilités différentes pour la substitution :

- **Substitution du site A** :  $A^{n+} + O^{2-} \equiv A^{(n+1)+} + N^{3-}$
- **Substitution du site B** :  $B^{m+} + O^{2-} \equiv B^{(m+1)+} + N^{3-}$
- **Substitution des sites A et B** :  $A^{n+} + B^{m+} + 2O^{2-} \equiv A^{(n+1)+} + B^{(m+1)+} + 2N^{3-}$

Pour des oxynitrures pérovskites de type  **$ABO_2N$** , un exemple de la structure cristalline de la maille est fourni en **figure 1.19a**. Il s’agit dans ce cas de 4 sites qui possèdent une occupation mixte N et O proche de 50/50. Ce modèle a été suggéré à partir d’études de diffraction effectuées sur des composés de type  $ABO_2N$  [69].

Plusieurs études ont été menées sur différents types d’oxynitrures pérovskite avec différents atomes A et B. La plupart du temps on constate une modification de la courbe d’absorption avec un décalage de la bande interdite vers des longueurs d’onde supérieures à 420 nm. Ainsi, on a des matériaux davantage sensibles au spectre solaire que les oxydes purs. En outre, en terme de couleurs, les oxynitrures ont des teintes globalement plus foncées que les oxydes correspondants, comme on peut le voir en **figure 1.19b** [68, 82].

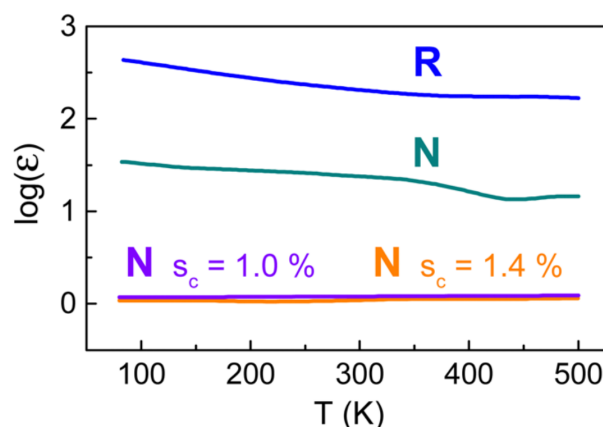
Afin d’ajuster davantage la bande interdite des matériaux, il est possible de former des solutions solides entre deux oxynitrures ou entre un oxynitrure et un oxyde pérovskite. Dans ces cas, on peut avoir des fluctuations de composition à l’échelle micro ou nanométrique qui conduiraient à des absorptions non uniformes. Ces pérovskites complexes de formule  $A(B'B'')(O,N)_3$  sont de couleurs plus pales, la couleur dépendant de la pente de la bande d’absorption [82].



**Figure 1.19** – (a) Schéma de la structure d'un oxynitride pérovskite  $ABO_2N$  d'après [69]. (b) Couleurs de différentes poudres d'oxynitrides d'après [68, 82].

Pour certains matériaux aussi appelés oxynitrides la proportion d'azote introduit n'est pas toujours aussi importante. Si on considère le modèle  $ABO_2N$ , il y a un atome d'azote pour deux atomes d'oxygène avec une répartition au sein de la maille élémentaire qui peut se faire comme suggéré en **figure 1.19a**. Cependant, dans certains matériaux, selon les conditions d'élaboration, il n'y a pas autant d'azote qui est introduit dans la maille d'oxyde de structure pérovskite. On peut alors aussi parler de **dopage en azote**. Malgré un pourcentage d'azote présent dans les films plus faible, des modifications des propriétés diélectriques ou optiques peuvent tout de même être obtenues.

Une étude des **propriétés diélectriques** de films de  $SrTiO_3$  dopés en azote de 150 nm d'épaisseur a été réalisée par Tyunina *et al.* [83]. L'effet du dopage sur ces films est une diminution de la permittivité diélectrique, ce qui peut être expliqué théoriquement par des modifications des vibrations du réseau suite à l'introduction d'azote. Comme on peut le voir en **figure 1.20**, la diminution de la constante diélectrique est fortement accentuée par les déformations du réseau dues à la présence d'azote.



**Figure 1.20** – Évolution du logarithme de la constante diélectrique en fonction de la température pour des films épitaxiés de  $SrTiO_{2.7}N_{0.3}$ . **N** correspond au film mince dopé sur un substrat de STO, **N**  $s_c = 1.0\%$  au film dopé avec une déformation hors plan de 1.0% sur un substrat de LAO, **N**  $s_c = 1.4\%$  au film dopé avec une déformation hors plan de 1.4% sur un substrat de LSAT et **R** au film de référence de  $SrTiO_3$  sur un substrat de STO, d'après [83].

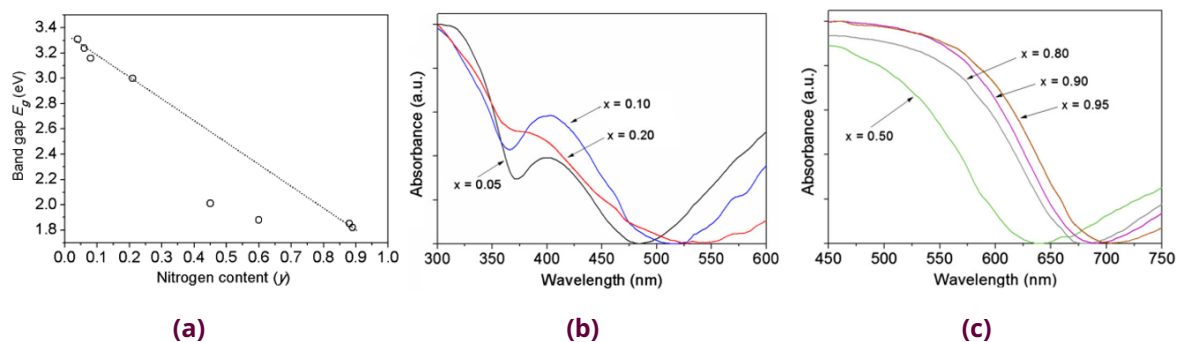
Par ailleurs, l'introduction d'azote dans un oxyde entraîne aussi des modifications des **propriétés optiques**. D'après une étude théorique [84], il a été démontré que la diminution de la valeur en énergie de la bande interdite est liée aux liaisons Ti-N-Ti de type  $\pi$ .

Dans le cadre d'oxydes pérovskites dopés en azote, plus la quantité d'azote introduite est croissante, plus on observera un effet sur les modifications des **propriétés optiques**. C'est le cas avec une étude menée sur le composé oxynitride complexe sous forme de poudre  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x$  avec  $x$  valant successivement 0.05, 0.2, 0.5, 0.8 et 0.95 [85]. Les différents paramètres d'intérêt d'un point de vue optique sont résumés sous forme de tableau en **figure 1.21** pour le composé  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x$  d'après [68].

Composition	Absorption edge (nm)	Band gap (eV)	Color
$\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x$			
X = 0.05	383	3.24	White
X = 0.2	413	3.0	white
X = 0.5	620	2.0	orange
X = 0.8	653	1.9	orange-red
X = 0.95	681	1.82	red

**Figure 1.21** – Valeurs du bord d'absorption en nm et de la bande interdite en eV ainsi que la couleur pour le composé  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x$  sous forme de poudre avec différentes valeurs de  $x$  résumés en [68].

Les mesures réalisées montrent bien un décalage de la bande interdite vers des longueurs d'onde plus élevées, c'est-à-dire des énergies plus faibles comme on le voit en **figure 1.22a**. Cela est également visible sur les courbes de l'évolution de l'absorbance en fonction la longueur d'onde, fournies en **figure 1.22b** et **figure 1.22c**. Pour une faible insertion d'azote en **figure 1.22b**, on identifie une bosse d'absorbance pour des longueurs d'onde plus grandes que celles associées à la bande interdite. Ce comportement a été interprété comme une conséquence de la présence de lacunes d'oxygène dans une étude portant sur  $\text{SrTiO}_3$  dopé en azote [86]. De plus, une observation similaire a été faite avec des échantillons de  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ ,  $\text{BaNbO}_2\text{N}$  et  $\text{CaNbO}_2\text{N}$  [87, 88]. Dans ces études, l'augmentation de l'absorbance pour les grandes longueurs d'onde est corrélée avec le fait d'introduire des porteurs de charges dans la bande de conduction.



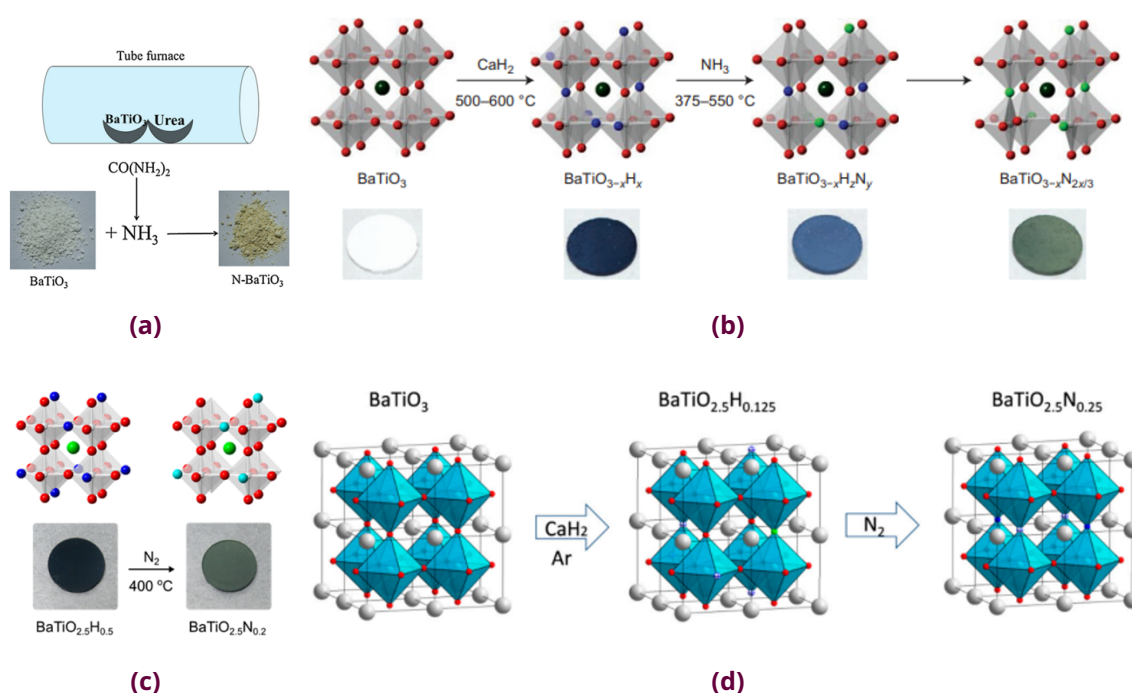
**Figure 1.22** – Résultats obtenus pour des échantillons sous forme de poudre de  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-x}\text{N}_x$  avec  $x$  valant successivement 0.05, 0.2, 0.5, 0.8 et 0.95 d'après [85] (a) évolution de la valeur en énergie de la bande interdite en fonction de la quantité d'azote introduite. (b) évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour  $x = 0.05, 0.10$  et  $0.20$ . (c) évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour  $x = 0.50, 0.80, 0.90$  et  $0.95$ .



### 1.4.2 . Dopage en azote du titanate de baryum N:BaTiO<sub>3</sub>

Dans le cadre de ce travail de thèse, le choix de matériaux ferroélectriques s'est porté sur le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>. C'est cet oxyde qui a été dopé en azote. En insérant de l'azote par substitution dans la maille pérovskite de l'oxyde de référence on s'attend à moduler les propriétés optiques. Pour l'oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> plusieurs études ont été menées dans la littérature en s'intéressant en particulier aux propriétés optiques. Les conclusions ne sont pas les mêmes pour ces différents travaux, une vision globale est donc présentée dans la suite.

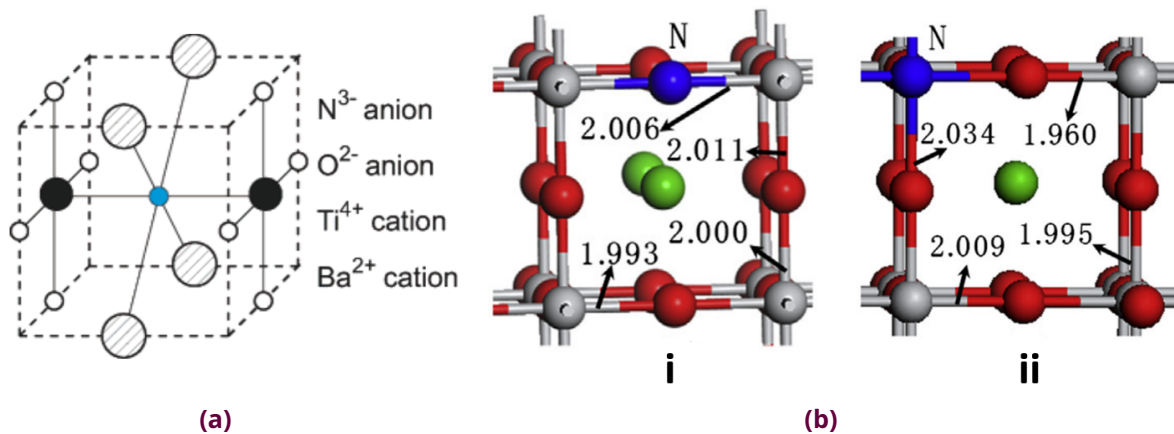
Comme les **conditions d'élaboration** présentées précédemment, l'oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> peut être lui aussi élaboré à partir de l'oxyde de titanate de baryum réagissant avec NH<sub>3</sub> à très haute température [89] ou par une réaction avec l'urée qui entraîne la formation d'ammoniac d'après [90]. Dans ce cas, il s'agit d'une poudre de couleur plus prononcée que celle de BaTiO<sub>3</sub> comme visible en **figure 1.23a**. Par ailleurs, dans une volonté de synthèse plus durable, l'oxynitride d'intérêt a déjà été élaboré à partir du composé labile BaTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> comme illustré en **figure 1.23b** d'après [70]. À nouveau, la couleur du composé obtenu est plus foncée par rapport à la référence. Ce type de synthèse a aussi été effectué en utilisant du N<sub>2</sub> comme visible en **figure 1.23c** d'après [91] et en **figure 1.23d** d'après [92]. Enfin, l'étude menée par Tyunina *et al.* [93] se base sur des échantillons en films minces d'environ 200 nm. La croissance se fait par ablation laser pulsé (PLD) sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub>. Pour les échantillons dopés en azote, au cours de la croissance en PLD de l'azote gazeux à 2 Pa est introduit. Ces échantillons sont ceux reportés dans la littérature qui se rapprochent le plus de l'étude réalisée pour ce travail de thèse. Les résultats de cette étude sont présentés à la fin de ce chapitre (**figure 1.27**).



**Figure 1.23** – Schéma de différents processus d'élaboration de l'oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> **(a)** réaction avec NH<sub>3</sub> d'après [90]. **(b)** à partir d'un composé labile avec NH<sub>3</sub> d'après [70]. **(c)** à partir d'un composé labile avec N<sub>2</sub> d'après [91]. **(d)** à partir d'un composé labile avec N<sub>2</sub> d'après [92].

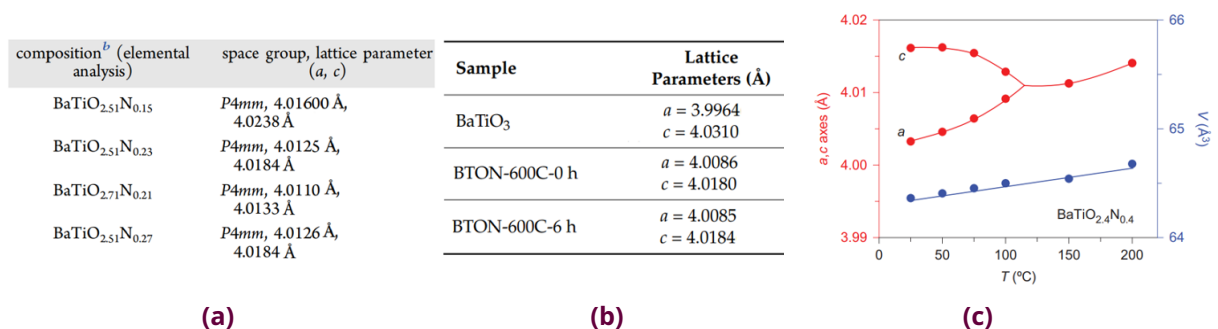
Le fait d'ajouter de l'azote dans la maille pérovskite a pour conséquence de modifier la **structure** de l'oxyde de référence. La **figure 1.24a** fournit une représentation schématique d'une maille de l'oxynitride suite à la substitution d'un anion d'oxygène par un anion d'azote

[89]. Les lacunes d'oxygènes ne sont pas prises en compte dans cette illustration. Une étude théorique se basant sur des calculs de premiers principes sur la théorie fonctionnelle de la densité [94] a permis de fournir une simulation des représentations de la structure locale des oxynitrides. La **figure 1.24b** présente les résultats pour du BaTiO<sub>3</sub> dopé en azote. En **i** le dopant N est à la place d'un atome d'oxygène, tandis qu'en **ii** il se positionne comme un atome de titane. Il est constaté que le site préférentiel du dopant dépend de la taille du rayon de l'ion par rapport à celui de l'oxygène ou du titane. Dans le cas d'un dopage azoté, le rayon de l'oxygène étant très proche de celui d'azote, la substitution à la place de l'oxygène est le scénario privilégié qui est également en accord avec un décalage de la bande interdite vers des énergies plus faible (« redshift »).



**Figure 1.24** – Schéma de la structure de la maille pérovskite pour N:BaTiO<sub>3</sub> **(a)** d'après [89]. **(b) i** avec un substitution à la place de l'oxygène et **ii** avec une substitution à la place du titane d'après des calculs théoriques [94]. Les valeurs indiquées sur les flèches correspondent aux distances inter-atomiques en Å.

De plus, les modifications sur la structure se ressentent au niveau des valeurs de **paramètres de maille**. D'après plusieurs études, on constate une tendance à une structure plus cubique que tétragonale. En effet, le paramètre *a* dans le plan augmente et le paramètre *c* hors-plan diminue comme on peut le voir en **figure 1.25a** et **figure 1.25b** d'après plusieurs études. De plus, certains travaux se sont penchés sur l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. L'étude porte sur BaTiO<sub>2.4</sub>N<sub>0.4</sub> [70], on visualise la transition de structure tétragonale à cubique en augmentant la température en **figure 1.25c**.

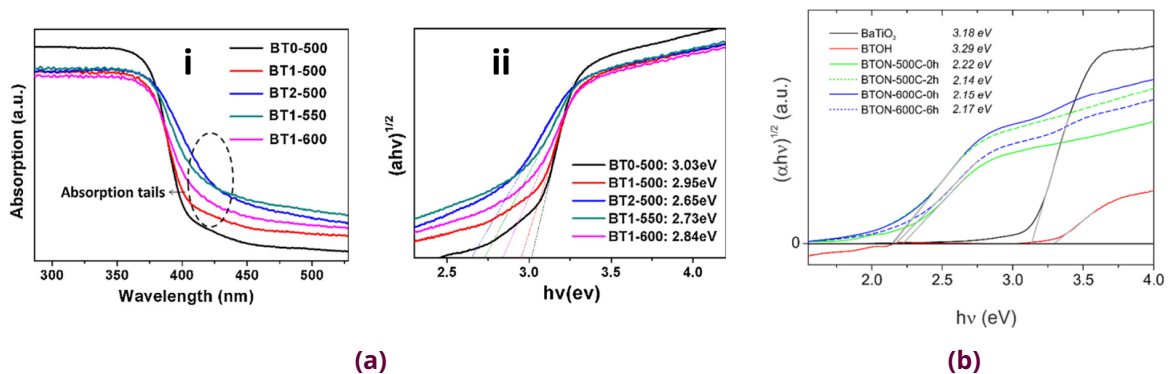


**Figure 1.25** – Valeurs des paramètres de maille dans le plan *a* et hors-plan *c* pour N:BaTiO<sub>3</sub> **(a)** d'après [91]. **(b)** d'après [92]. **(c)** évolution des valeurs en fonction de la température d'après [70].

L'utilisation d'un oxynitride dans la multistructure étudiée dans ce manuscrit se justifie par une recherche de **modification des propriétés optiques**.

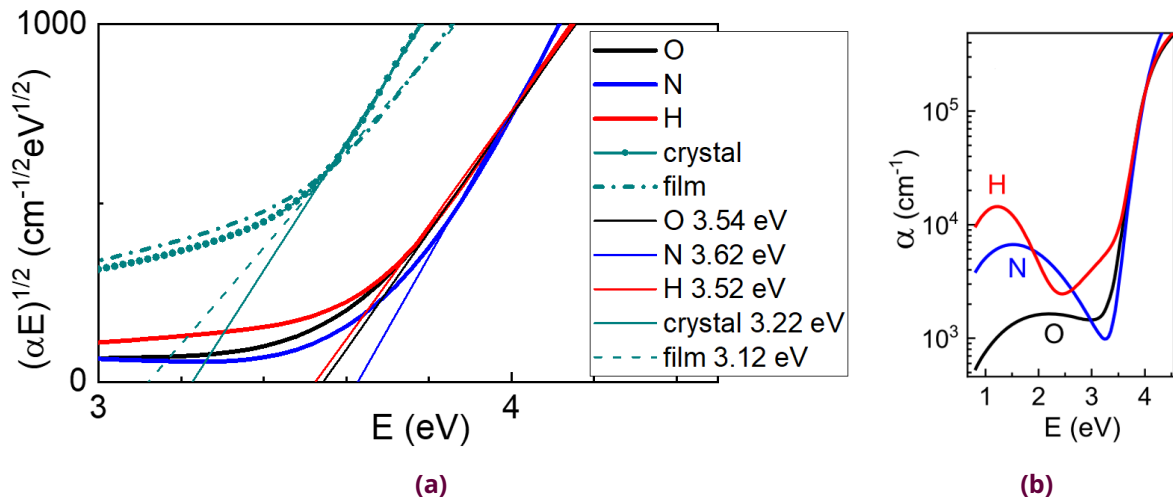
En effet, la valeur de la bande interdite de l'oxyde de référence BaTiO<sub>3</sub> bien connu est de l'ordre de **3.2 eV** [95]. Cette valeur expérimentale est cohérente avec une valeur obtenue par calcul théorique de 3.31 eV [94]. Le titanate de baryum présente donc une absorption dans le domaine Ultra-Violet (UV).

Comme expliqué dans la **sous-section 1.4.1**, on s'attend dans le cas des oxynitrides à décaler le domaine d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes, afin d'être davantage sensible au spectre solaire. On parle dans cette configuration de « redshift ». D'après [90] dont l'étude se base sur des poudres de N:BaTiO<sub>3</sub>, les valeurs de bande interdite en énergie sont bien inférieures à celles de l'oxyde de référence comme visible avec le tracé du diagramme de Tauc (**figure 1.26a**). Le gap étant de type indirect, pour trouver la valeur de la bande interdite qui se lit au point d'inflexion, il faut tracer l'évolution de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de la longueur d'onde avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption. Une autre étude avec des composés d'oxynitrides sous forme de poudre élaborés à partir d'un composé labile hydride, présente le même type de décalage (« redshift ») comme on peut le voir sur le diagramme de Tauc (**figure 1.26b**) [92]. Les valeurs de bande interdite sont encore plus faibles dans le cas présent valant environ **2.2 eV**.



**Figure 1.26** – Résultats obtenus pour N:BaTiO<sub>3</sub> (en poudre) **(a)** avec BTO-500 un échantillon d'oxyde de référence, BTO1 et BTO2 des échantillons dopés en azote préparés à différentes températures (500, 550 ou 600 °C) d'après [90] en **i** évolution de l'absorption en fonction de la longueur d'onde et en **ii** diagramme de Tauc et valeurs des bandes interdites pour les différents échantillons. **(b)** diagramme de Tauc et valeurs des bandes interdites d'après [92].

Cependant, pour les oxynitrides toutes les études ne mènent pas aux mêmes conclusions concernant le décalage de l'absorption. En effet, pour les oxynitrides élaborés par Tyunina *et al.* [93], la valeur de la bande interdite pour le titanate de baryum dopé en azote valant **3.62 eV** est plus grande en énergie que pour l'oxyde de référence **3.12 eV**. Ces valeurs sont obtenues grâce au tracé du diagramme de Tauc (**figure 1.27a**). Ce décalage de type « blueshift » de 0.5 eV correspond à un élargissement de la bande interdite expliqué ici par un soulèvement des bandes de conduction dû soit à la contrainte, soit au champ électrique [96]. L'augmentation de la bande interdite conduit à des changements d'indice de réfraction également observés dans ces films, qui peuvent aussi être expliqués par la présence de lacunes d'oxygène [97]. Cette étude est celle qui se rapproche le plus du travail effectué dans ce manuscrit. En effet, il s'agit de films minces qui sont tout de même plus épais que nos films (200 nm contre 20 nm). En outre, la **figure 1.27b** nous indique une augmentation de l'absorption pour une énergie d'environ 2 eV (bosse visible pour le film dopé en azote (en bleu)). Cette bosse est liée à la présence d'états dans le gap.



**Figure 1.27** – Résultats obtenus pour du  $\text{BaTiO}_3$ , film est un film mince non dopé, crystal correspond à un cristal de référence, O, N et H correspondent à des films minces respectivement dopés en oxygène, azote et hydrogène d'après [93] **(a)** Diagramme de Tauc avec les valeurs des bandes interdites. **(b)** évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie.

Ce premier chapitre a permis d'introduire l'ensemble des propriétés physiques étudiées pour les structures de films minces élaborées dans ce travail de thèse. L'objectif est de combiner ces différentes propriétés au sein d'un unique matériau multifonctionnel. La ferroélectricité est pourvue par la présence de  $\text{BaTiO}_3$  tandis que l'aspect magnétique est assuré par la couche mince de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Au delà d'une étude approfondie de ce système multiferroïque, l'apport de ce travail concerne l'introduction d'azote dans la structure pérovskite du titanate de baryum. La présence de l'oxynitride  $\text{N}:\text{BaTiO}_3$  dans la multicouche permettra de modifier les propriétés optiques, afin de mettre au point des matériaux photosensibles. La nouveauté est donc ici de mettre au point un matériau aux multiples propriétés, alliant ferroélectricité, magnétisme et absorption optique.



## 2 - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

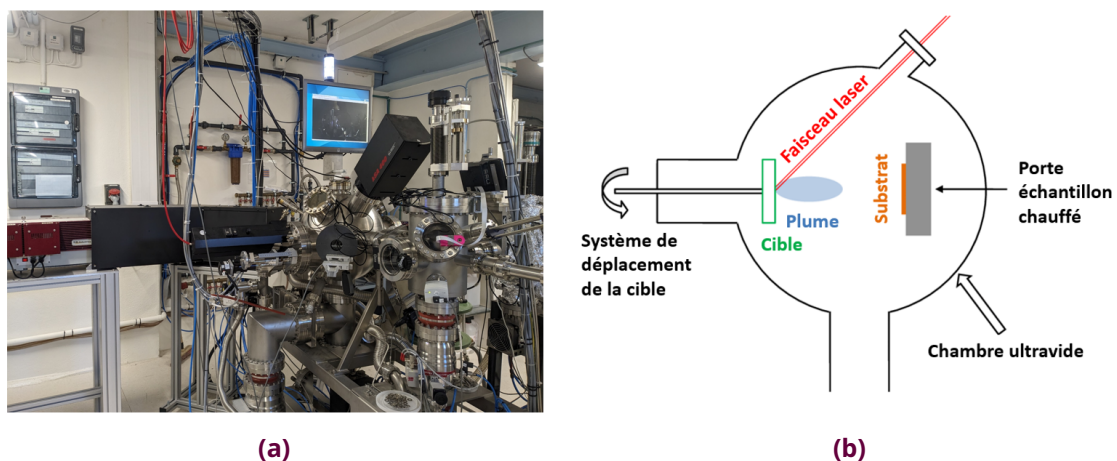
Ce chapitre introduit le **large panel de techniques expérimentales** utilisées durant ce travail de thèse. Il aborde la **croissance** des couches minces épitaxiées ainsi que l'ensemble des **techniques de caractérisations** accessibles au CEA ou par le biais de collaborations en particulier au C2N et sur de grands instruments avec l'usage du rayonnement synchrotron à SOLEIL et à l'ESRF. Je débute ce chapitre par la présentation des techniques de croissance que j'ai mises en œuvre : l'ablation laser pulsé (PLD) et l'épitaxie par jets moléculaires (MBE). Puis, dans la suite du chapitre, des détails sont fournis concernant les différentes méthodes de caractérisation regroupées selon leur nature : structurale, chimique, ferroélectrique, magnétique et optique. Certaines de ces caractérisations ont été réalisées *in situ* avant d'exposer les échantillons à l'air alors que d'autres ont été faites *ex situ*.

### 2.1 . Techniques de croissance

#### 2.1.1 . Ablation laser pulsé (PLD)

La technique de **dépôt par ablation laser pulsé (PLD)** a été utilisée uniquement pour certains échantillons dans le but de déposer une couche mince de manganite de lanthane dopé au strontium  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Il s'agit d'une couche conductrice nécessaire pour les mesures ferroélectriques car elle sert d'électrode basse pour polariser les couches d'oxydes.

Le dépôt par ablation laser pulsé est une **technique de dépôt physique par phase vapeur qui nécessite une atmosphère ultravide**, la pression de base est de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar dans l'enceinte. Un **laser pulsé** qui produit des impulsions ultra-courtes est nécessaire. L'installation du laboratoire est équipée d'un laser nanoseconde Nd:YAG ( $\lambda = 355$  nm). La **figure 2.1a** présente une photographie de l'installation de PLD du laboratoire qui est équipée d'un dispositif de diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) dont le principe est détaillé en **sous-section 2.2.1**, permettant de suivre la croissance en temps réel.



**Figure 2.1** – (a) Photographie de l'installation au SPEC pour le dépôt par ablation laser pulsé (PLD) du laboratoire. (b) Schéma du principe du dépôt par ablation laser pulsé.

Le **principe de base du dépôt par ablation laser pulsé** consiste à illuminer avec le laser la cible céramique contenant les éléments à déposer en proportion stœchiométrique. La cible absorbe l'énergie du laser, ce qui conduit à la formation d'une plume plasma dirigée vers le



substrat comme on le voit en **figure 2.1b**. C'est dans la plume plasma que la matière éjectée de la cible est vaporisée. Cette matière se condense ensuite sur le substrat, qui est placé à une distance réglable en face de la cible. A chaque pulse de laser, la même quantité de matière est éjectée, elle permet de déposer moins d'une monocouche par pulse. Au cours du dépôt l'échantillon est chauffé à environ 700°C. De l'oxygène moléculaire est ajouté dans la chambre de dépôt, il joue sur l'état d'oxydation des éléments et il permet le dépôt sous forme d'oxyde. L'utilisation d'oxygène moléculaire dans le bâti de PLD impose des pressions assez élevées au cours du dépôt, de l'ordre de  $2.5 \times 10^{-1}$  mbar.

### 2.1.2 . Épitaxie par jets moléculaires (MBE)

L'**épitaxie par jets moléculaires (MBE)** est la technique utilisée pour réaliser les dépôts de N:BaTiO<sub>3</sub>, de BaTiO<sub>3</sub> et de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durant cette thèse. Cette technique possède la particularité de permettre **l'élaboration de films minces dans d'excellentes conditions de vide**. Grâce à l'utilisation de plusieurs types de pompe à vide, la pression de base est de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar dans l'enceinte. L'intérêt de l'ultravide est que la présence de contaminants est limitée lors des dépôts et plusieurs techniques de caractérisation structurale et chimique sont donc possibles *in situ*, en particulier des techniques de spectroscopie et de diffraction basées sur les électrons.

Le **principe de base de l'épitaxie par jets moléculaires est de générer des flux atomiques continus d'éléments par évaporation des matériaux solides purs** (du titane, du baryum, du cobalt et du fer) disposés dans des cellules de Knudsen dans des creusets. Ces derniers sont chauffés à très haute température pour créer une vapeur de l'élément à évaporer. Le chauffage se fait à l'aide d'un filament dont le contrôle du courant parcouru permet d'obtenir une température spécifique mesurée avec un thermocouple. Le porte-échantillon utilisé dans notre étude est aussi équipé d'un filament permettant de régler la température du substrat. Le substrat est à la température d'environ 450 °C lors des dépôts réalisés. La condensation des jets atomiques sur un substrat cristallin situé en face des flux continus d'atomes qualifiés de jets moléculaires, permet de **faire croître des films minces cristallins**. On parle d'**épitaxie** lorsque l'ordre cristallin se poursuit dans la couche déposée.

Pour les échantillons d'**oxynitrides N:BaTiO<sub>3</sub>** réalisés, **les éléments évaporés sont le titane et le baryum assisté par plasma atomique d'azote** excité par micro-onde.

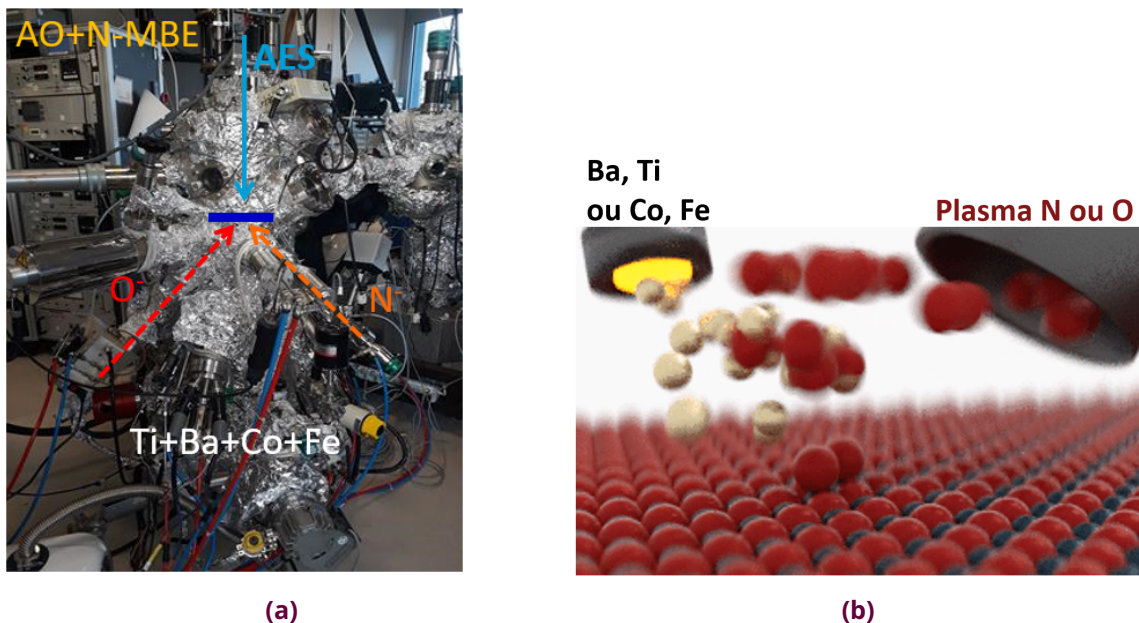
Pour l'**azote**, il s'agit d'une source **plasma excitée par micro-onde utilisant le principe de résonance cyclotron des électrons (ECR)** [98]. Dans ce dispositif (commercialisé par la société SPECS) l'énergie des micro-ondes est utilisée pour créer un plasma gazeux à partir duquel les ions sont extraits. Les micro-ondes sont générées par un magnétron et elles sont ensuite guidées jusqu'à la chambre à plasma en alumine, où les micro-ondes sont absorbées et le plasma excité. Le plasma est confiné dans la cavité où la pression du gaz est plus élevée. De plus, les électrons subissent un mouvement en spirale dû au phénomène de résonance cyclotron qui se produit grâce à un champ magnétique. Ainsi, les électrons parcourent un trajet plus long et ont donc plus de probabilités d'entrer en collision avec d'autres molécules. L'extrémité de la cavité à plasma est constituée d'un disque en alumine possédant une ouverture de 200 µm de diamètre. Nous avons utilisé une source hybride qui se compose de deux électrodes permettant de réguler le taux d'ions. La tension de l'**anode** règle l'énergie du faisceau des ions de la source et la tension de l'**extracteur** optimise le courant de faisceau au niveau de l'échantillon. On peut exploiter des flux d'atomes ou d'ions. Des courbes de calibration de la source avec les conditions utilisées pour les dépôts dans le cadre de la thèse sont présentées en **sous-section 3.2.1**. Ces flux sont réglés grâce à une vanne piézoélectrique avec des vides typiques de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar.

Dans le cadre de la thèse, nous avons comparé les échantillons d'oxynitrides avec des **films de référence contenant uniquement une couche de BaTiO<sub>3</sub>**. Pour ces derniers échantillons, on évapore uniquement les flux atomiques des métaux (titane et baryum) et l'oxydation se fait par le plasma atomique haute brillance d'oxygène d'une source plasma radiofréquence. Pour les dépôts de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, on utilise le cobalt et le fer comme métaux assisté par le plasma atomique d'oxygène.

Cette **source plasma d'oxygène de type radiofréquence** est commercialisée par la société Addon (RIBER). Ce dispositif, constitué d'une cavité en quartz, permet de produire un plasma au sein de cette dernière et génère alors un flux d'oxygène qui quitte la cavité par un trou d'effusion conique de 200 μm de diamètre. L'oxygène se trouve donc partiellement sous forme atomique (~ 10 %) qui a l'avantage d'être beaucoup plus réactif que l'oxygène moléculaire. En effet, l'utilisation d'oxygène atomique réduit considérablement l'énergie d'activation de l'oxydation d'un métal par rapport à de l'oxygène moléculaire [99]. L'utilisation d'oxygène atomique permet également de doser l'oxydation et d'en introduire moins dans l'enceinte comparativement à de l'oxygène moléculaire et de garder ainsi de bonnes conditions d'ultravide. La quantité d'oxygène introduite dans la chambre est contrôlable au moyen d'une électrovanne de type baratron et de la puissance réglée au niveau de l'alimentation radiofréquence.

Il s'agit de dépôts par co-évaporation ce qui permet de contrôler la stœchiométrie des films par ajustement des flux atomiques et d'oxygène ou d'azote selon le type de dépôt.

Le porte-échantillon est placé sur un manipulateur qui permet de basculer le substrat dans la direction des flux atomiques d'azote ou d'oxygène selon le type de dépôt.



**Figure 2.2** – (a) Photographie du bâti ultravide d'épitaxie par jets moléculaires (MBE) du laboratoire. (b) Schéma du principe du dépôt par épitaxie par jets moléculaires.

Une photographie de la chambre de croissance est fournie sur la **figure 2.2a** avec en bleu la position de l'échantillon, en rouge la direction du flux atomique d'oxygène et en orange, celle du flux atomique d'azote. L'installation permet de réaliser des caractérisations *in situ* grâce à la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) détaillée en **sous-section 2.2.1**, à la spectroscopie d'électrons Auger (AES) et la spectroscopie de photoélectrons XPS, deux techniques présentées en **section 2.3**.



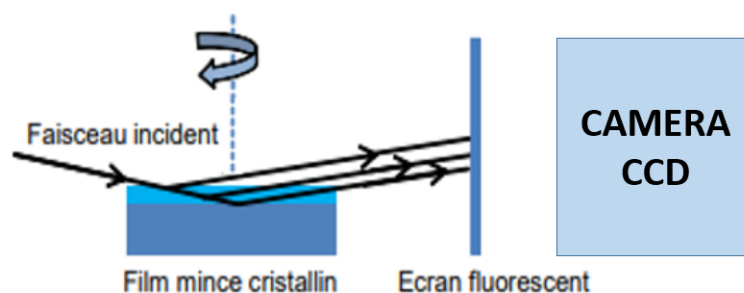
Ces **deux techniques d'élaboration de matériaux** ont chacune leurs avantages et sont choisies en fonction des matériaux que l'on souhaite déposer. La technique de PLD présente l'avantage d'**utiliser des cibles de stœchiométrie définie**. Ceci est particulièrement intéressant pour le dépôt de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , qui nécessiterait de disposer et de contrôler plusieurs éléments pendant la croissance par la technique de MBE. Cependant, les cibles étant définies, il est compliqué de **maîtriser les dépôts si on souhaite changer la composition**, ce qui est facilement réalisable pour un dépôt en MBE.

## 2.2 . Caractérisations structurales *in situ* et *ex situ*

### 2.2.1 . Diffraction d'électrons RHEED

La **diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED)** est une méthode de **caractérisation structurale *in situ*** qui permet de suivre en temps réel la croissance des films minces. On peut caractériser la structure cristalline et la morphologie de surface des films. Pour des films minces d'oxydes ou d'oxynitrides, cette technique permet de sonder les matériaux sur une épaisseur d'environ 0.5 nm.

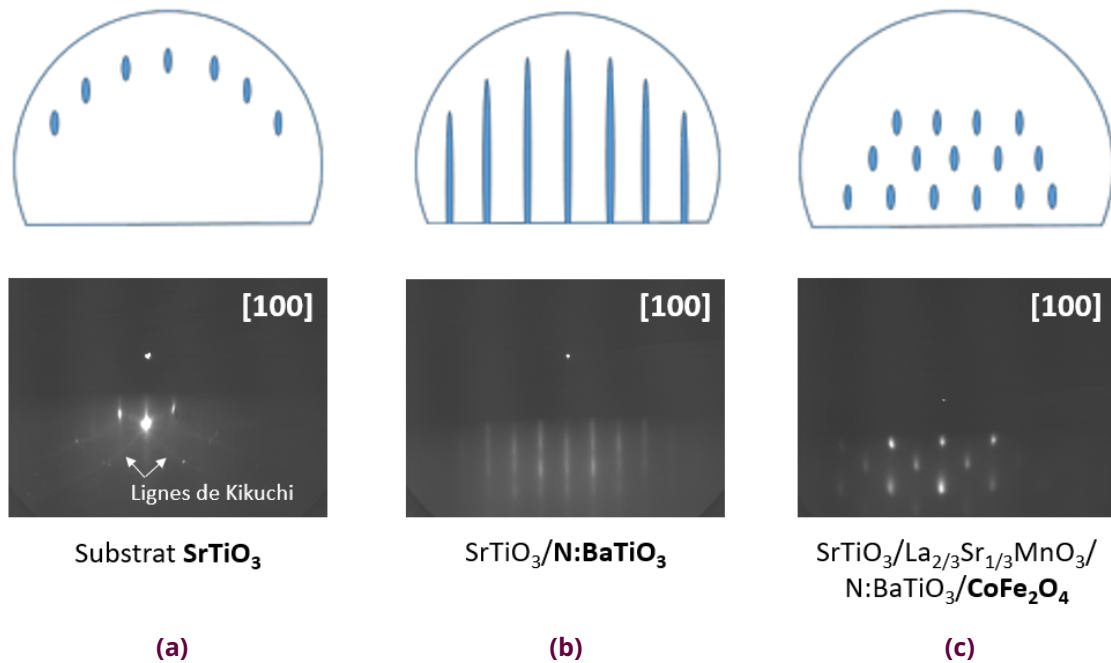
Il s'agit d'envoyer un faisceau d'électrons de haute énergie (30 keV dans notre cas) en incidence rasante (angle compris entre  $1^\circ$  et  $4^\circ$ ) sur l'échantillon. Une rotation de l'échantillon autour de la normale à la surface permet d'explorer la structure cristalline suivant différentes directions cristallines dans le plan de la surface (azimut). Les électrons sont diffractés par la surface et ils sont recueillis sur un écran fluorescent où on observe un cliché de diffraction, dont une caméra CCD fournit un cliché numérisé. Le principe est schématisé sur la **figure 2.3**.



**Figure 2.3** – Schéma du principe de la diffraction RHEED.

Cette figure de diffraction correspond à l'intersection du réseau réciproque de la surface de l'échantillon avec la sphère d'Ewald. Selon la théorie de la diffraction à deux dimensions pour une surface parfaitement cristalline, on doit obtenir des points sur le cliché de diffraction comme sur la **figure 2.4a**. Ces points correspondent à l'intersection des tiges infiniment fines du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald. Pour un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  comme dans l'image présentée, on observe bien trois points de diffraction avec des intensités différentes dues à l'interférence entre les faisceaux diffractés par différentes couches atomiques. On note aussi la présence de lignes droites appelées lignes de Kikuchi [100] dues à un processus de diffusion inélastique. En pratique, il s'agit d'un cas idéal qui est difficilement obtenu pour des clichés durant une croissance. Cela s'explique par le fait que le faisceau incident n'est pas rigoureusement monocinétique, ainsi la sphère d'Ewald a une faible épaisseur. De plus, l'énergie du faisceau d'électrons étant très élevée, le rayon de la sphère d'Ewald est très grand et on peut donc l'assimiler à un plan. Ainsi pour ces raisons, on observe des tiges et non des points sur le cliché de diffraction pour une surface lisse et ordonnée. La présence des tiges nous assure une bonne qualité cristalline des films, c'est le témoin d'une croissance épitaxiale. Avec ces

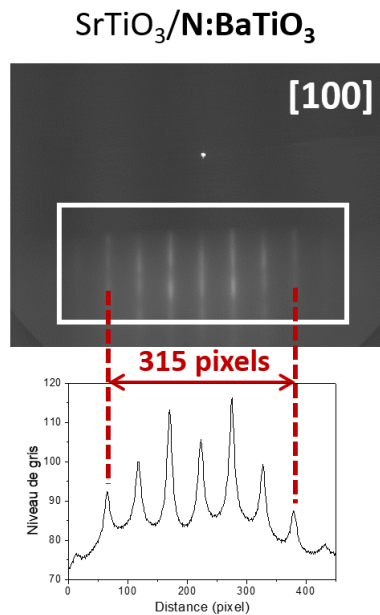
clichés on peut aussi caractériser la morphologie de surface des films. Lorsque l'on observe des tiges comme sur la **figure 2.4b**, cela nous assure un mode de croissance bidimensionnel. Ce qui est notamment le cas d'une couche mince de N:BaTiO<sub>3</sub> déposée sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>. Cependant, si on voit apparaître des points sur le cliché comme sur la **figure 2.4c**, cela est caractéristique d'une croissance tridimensionnelle, car la rugosité amène les électrons à traverser des îlots de matière sur la surface. Ceci se produit notamment lorsque l'on empile plusieurs couches minces comme le cas avec la multistructure terminant par une couche de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figure 2.4** – Schéma et clichés de diffraction RHEED **(a)** d'une surface parfaitement lisse dans les conditions de diffraction idéales avec un exemple de substrat SrTiO<sub>3</sub>(001). **(b)** d'une surface lisse dans les conditions de diffraction réelles avec un exemple de dépôt de N:BaTiO<sub>3</sub> sur un substrat SrTiO<sub>3</sub>(001). **(c)** d'une surface rugueuse avec un exemple de dépôt de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur un empilement de couches minces.

L'étude de ces clichés permet de suivre en temps réel la croissance des films et d'ajuster si nécessaire les paramètres de dépôts pour obtenir la meilleure qualité possible.

De plus, l'exploitation de ces images permet de suivre l'évolution du paramètre de maille au cours du temps et donc d'avoir des informations précieuses sur les propriétés structurales avant d'exposer les films à l'air. En effet, l'espacement des tiges dans le réseau réciproque est inversement proportionnel à la distance inter-réticulaire dans l'espace réel. L'analyse des clichés de diffraction est réalisée à l'aide du logiciel ImageJ [101], ce qui permet l'intégration de l'image perpendiculairement aux tiges. On peut de cette façon en déduire la valeur du paramètre de maille dans le plan. Comme cela est présenté sur la **figure 2.5**, on mesure l'espacement en pixels entre les lignes en intégrant une section rectangulaire de l'image en niveau de gris. Les barres d'erreur correspondent à la précision de la mesure qui est d'un pixel. En exploitant l'ensemble des images, on obtient les valeurs des distances en pixel qui sont ensuite converties en distance métrique à l'aide de la valeur du paramètre de maille du substrat qui sert de référence. Ainsi, on peut étudier l'évolution du paramètre de maille au cours du dépôt et suivre la relaxation des couches en fonction du temps comme cela est détaillé dans le **chapitre 3**.

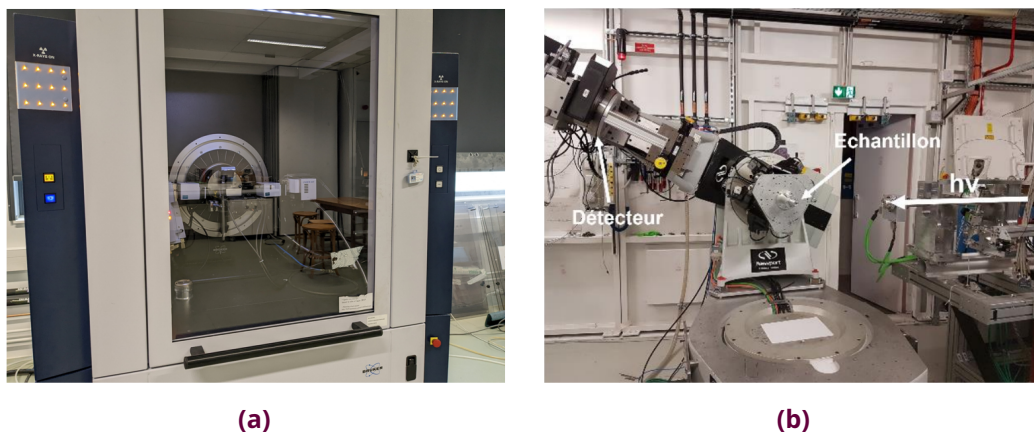


**Figure 2.5** – Cliché RHEED avec la zone intégrée délimitée par un rectangle blanc et profil correspondant extrait grâce au logiciel ImageJ.

Une fois l'échantillon exposé à l'air, d'autres analyses sont menées *ex situ* afin de caractériser la structure des films minces sur **toute leur épaisseur**.

### 2.2.2 . Diffraction et réflectivité des rayons X

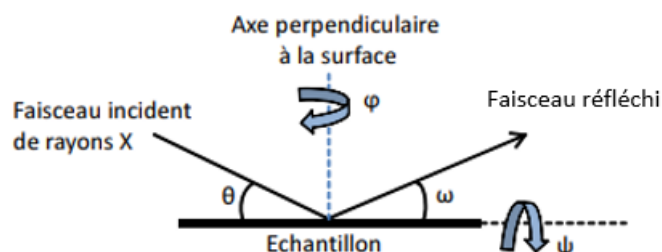
Les mesures de **diffraction et de réflectivité des rayons X** ont été effectuées *ex situ* sur différents appareils grâce à plusieurs collaborations. Certains diffractogrammes ont été mesurés sur le diffractomètre Bruker D8 Advance de la Plateforme Matière Condensée et Matériaux de l'Université Paris-Saclay avec l'aide de Zhizhong Li (**figure 2.6a**). D'autres mesures ont été réalisés au synchrotron SOLEIL sur la ligne SIXS [102] sous l'encadrement d'Alina Vlad (**figure 2.6b**). Pour l'appareil de laboratoire Bruker, un faisceau de rayons X filtré par un monochromateur à la longueur d'onde de 0.15406 nm correspondant à la raie  $K\alpha_1$  du cuivre est envoyé sur l'échantillon. Pour l'installation du synchrotron SOLEIL sur la ligne SIXS, l'énergie des rayons X incidents utilisée pour les mesures est de 15.5893 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde incidente valant 0.0795 nm.



**Figure 2.6** – (a) Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance de la Plateforme Matière Condensée et Matériaux de l'Université Paris-Saclay. (b) Photographie du diffractomètre 6 cercles de la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL.

### 2.2.2.1 . Diffraction des rayons X (XRD)

La **diffraction des rayons X (XRD)** est une méthode non destructive de caractérisation **ex situ** qui permet d'étudier la structure cristallographique. Une partie des mesures de diffraction présentées dans cette thèse a été effectuée sur le diffractomètre de la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL. Il s'agit d'un diffractomètre 6 cercles sur lequel est monté un détecteur 2D et dont une photographie est présentée en **figure 2.6b**.



**Figure 2.7** – Schéma du principe de la mesure de réflectivité des rayons X.

La **figure 2.7** fournit une représentation schématique du principe de la mesure avec les différents angles :

- $\theta$  : l'angle d'incidence du faisceau.
- $\omega$  : l'angle du faisceau diffracté.
- $\varphi$  : l'angle de rotation autour de la normale à l'échantillon.
- $\psi$  : l'angle de rotation autour d'un axe dans le plan du film.

Pour des mesures du type  $\theta$ - $2\theta$  ou 00L, on se place en réflexion spéculaire avec  $\omega = \theta$ . On est alors dans les conditions de diffraction de Bragg quand l'intensité du faisceau diffracté est maximale pour certaines valeurs de  $\theta$ . En effet, les ondes sont réfléchies par les plans atomiques de l'échantillon et interfèrent de manière constructive pour des angles  $\theta$  vérifiant la loi de Bragg ci-dessous :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

avec  $d$  la distance entre plans atomiques,  $\theta$  la position du pic sur le spectre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X et  $n$  l'ordre de diffraction.

À partir de ces balayages, on peut déduire les **paramètres de maille hors-plan** du matériau.

Par ailleurs, on enregistre également des balayages du type H00 et HH0, qui permettent d'accéder aux **paramètres de maille dans le plan**.

De plus, des balayages nommés « rocking curves » ont été enregistrés, il s'agit de faire varier l'angle  $\omega$  autour du pic de Bragg à  $\theta$  fixe. Ces mesures permettent de déterminer la **mosaïcité** et donc d'obtenir des informations relatives à la **qualité cristalline** des films minces à partir des largeurs à mi-hauteur des pics (FWHM : Full Width at Half Maximum).

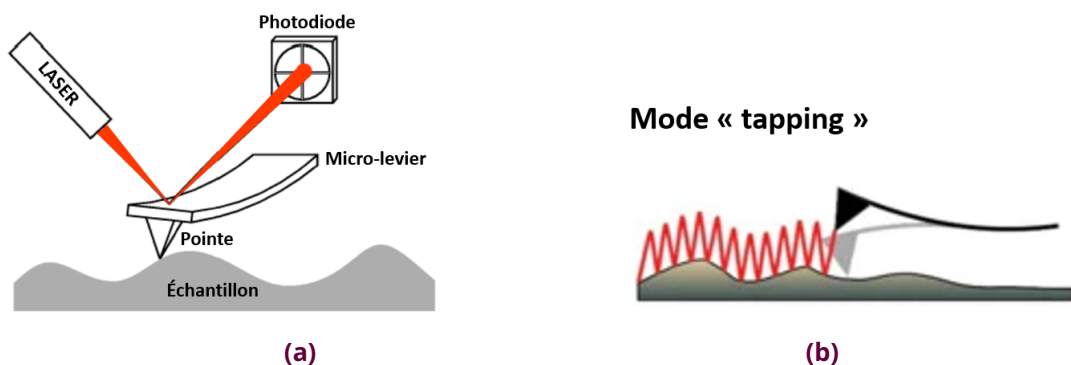
### 2.2.2.2 . Réflectivité des rayons X (XRR)

La **réflectivité des rayons X (XRR)** est une technique **ex situ** qui permet de caractériser l'épaisseur et la rugosité des films minces. On envoie sur l'échantillon un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence très faible appelé  $\Theta$ . Il se produit alors un phénomène d'interférence optique lié aux ondes réfléchies et réfractées à chaque interface. Ainsi, on observe des oscillations d'intensité dues au phénomène d'interférence constructives ou destructives. La période de ces oscillations dépend de l'épaisseur du film, l'amplitude des oscillations est liée à la différence de densité électronique des couches et la décroissance globale est reliée à la rugosité du film [103].

Le diffractogramme expérimental obtenu est simulé grâce au logiciel REFLEX [104] qui permet de reproduire les mesures de réflectivité de rayons X. Ce programme permet de calculer la réflectivité d'un échantillon modélisé par un empilement de couches caractérisées chacune par leurs épaisseur, densité et rugosité. Au cours de la simulation, il s'agit d'ajuster ces paramètres pour reproduire les données expérimentales notamment la période des oscillations et l'amortissement. Pour les paramètres spécifiques aux différents matériaux, le logiciel prend en considération  $\delta$  lié à la densité et  $\beta$  lié à l'absorption intervenant dans l'indice de réfraction  $n = 1 - \delta - i\beta$  d'après le modèle d'électrons élastiquement diffusés. Au final, ces mesures permettent de déterminer **l'épaisseur et la rugosité** des films minces déposés.

### 2.2.3 . Microscopie à force atomique (AFM)

La **Microscopie à Force Atomique (AFM)** est une technique *ex situ* qui permet d'analyser point par point la morphologie de surface. Pour cela, la surface d'un échantillon est balayé à l'aide d'une pointe fine qui se trouve à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Lorsque la pointe est à proximité de la surface, le levier subit des déviations suite à des forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Il s'agit de forces attractives et/ou répulsives entre les atomes composant la pointe nanométrique et les atomes présents à la surface de l'échantillon. Cette déformation est suivie *via* la réflexion d'un faisceau laser par le levier sur un quadrant de photodiodes. Ceci permet de déterminer le parcours de la pointe et les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Un schéma du principe est fourni en **figure 2.8a**.



**Figure 2.8** – (a) Schéma du principe de la mesure de microscopie à force atomique. (b) Schéma du principe du mode « tapping ».

Le mode « tapping » ou « contact intermittent » schématisé sur la **figure 2.8b** a été utilisé lors de cette thèse pour réaliser les mesures. Dans ce mode, la pointe vibre à sa fréquence propre et lorsqu'elle interagit avec la surface, sa fréquence change. En variant la hauteur de la pointe, il est possible de déterminer quand la pointe est en contact avec la surface et donc de réaliser une cartographie de la surface.

Les mesures ont été effectuées au SPEC à l'aide d'un microscope MFP-3D de Asylum Research (Oxford Instruments). La tête de balayage de modèle NCHV-A de Bruker (en silicium Si dopé avec de l'antimoine Sb) a été utilisée pour les mesures de topographie des films d'oxydes après dépôt.

Cette mesure permettra de déterminer la terminaison de surface des substrats de SrTiO<sub>3</sub>(001) utilisés pour la croissance des films. Toutes les images présentées dans ce travail ont été traitées avec le logiciel Gwyddion [105]. Un arrière plan polynomial d'ordre 2 est retiré afin d'obtenir l'image de topographie.

### 2.3 . Caractérisations chimiques *in situ* et *ex situ*

Il est également possible de réaliser des caractérisations chimiques des films minces, afin d'obtenir des **informations qualitatives mais aussi quantitatives** concernant la chimie des matériaux. Ces techniques peuvent être employées *in situ* lorsqu'elles sont présentes dans le bâti MBE sous ultravide du laboratoire ou *ex situ* si les échantillons ont été remis à l'air.

Des techniques de spectroscopie sont utilisées pour obtenir des renseignements sur la composition chimique des films minces. Ces processus exploitent la **quantification des niveaux d'énergie des atomes**. En effet, l'état de chaque électron dans un atome est défini par les valeurs de ses quatre nombres quantiques :  $n$  le nombre quantique principal,  $l$  le nombre quantique secondaire,  $m_l$  le nombre quantique magnétique et  $m_s$  le nombre quantique magnétique de spin.

Les électrons ayant le même nombre quantique principal  $n$  forment une couche électronique notée K, L, M, etc., correspondant respectivement à  $n = 1, 2, 3$ , etc. Les électrons appartenant à une même couche électronique et possédant un même nombre quantique secondaire  $l$  constituent une sous-couche électronique. Les valeurs 0, 1, 2 et 3 de  $l$  correspondent respectivement aux sous-couches s, p, d et f.

Dans le cadre de la **spectroscopie d'électrons Auger**, les notations adoptées pour décrire les transitions sont les notations K, L, M indexés des indices 1, 2, 3 pour identifier les sous-couches impliquées dans les transitions Auger.

Pour la **spectroscopie de photoélectrons XPS**, les notations adoptées sont du type 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc.

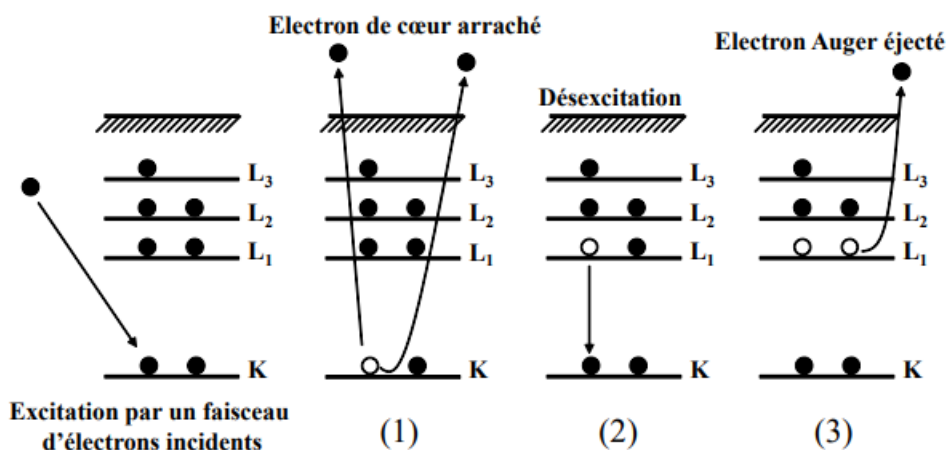
#### 2.3.1 . Spectroscopie d'électrons Auger (AES)

La **Spectroscopie d'Électrons Auger (AES)** est une **technique de caractérisation chimique *in situ*** qui permet une **analyse chimique de la surface**. Elle est basée sur la détection d'électrons secondaires émis suite à un processus d'ionisation après une excitation extérieure (dans notre cas des électrons d'énergie 3 keV).

Le principe de l'effet Auger est un processus qui se déroule en **3 étapes** comme schématisé sur la **figure 2.9** pour une raie  $KL_1L_2$  :

1. Un électron incident de haute énergie arrache un électron du niveau de cœur et l'atome se retrouve alors dans un état instable.
2. Un électron d'un niveau plus élevé comble le trou de cœur et fournit ainsi de l'énergie à l'atome par désexcitation.
3. Cette désexcitation peut s'accompagner de deux processus : soit dans le cas de la fluorescence l'atome émet un photon, soit il s'agit d'une désexcitation non radiative et dans ce cas l'énergie est transférée à un autre électron appelé électron Auger qui est éjecté de l'atome. Les électrons Auger sont émis avec une énergie cinétique qui dépend de l'écart énergétique entre les niveaux électroniques de l'atome. Ce dernier cas de figure de processus de relaxation Auger est plus probable pour les éléments légers, tandis que le phénomène de fluorescence est plus probable pour les éléments de numéro atomique élevé. Cette technique est donc très utilisée pour déterminer les contaminations de surface par des éléments légers tels que le carbone.





**Figure 2.9** – Schéma des 3 étapes de l'effet Auger (dans le cas d'une transition  $KL_1L_2$ ).

Dans le dispositif du laboratoire, les électrons Auger sont filtrés par un analyseur cylindrique et amplifiés par un multiplicateur d'électrons. Le signal obtenu est proportionnel à  $N(E_c)$  c'est-à-dire au nombre d'électrons émis à une énergie cinétique  $E_c$ . On procède ensuite à une dérivation numérique des spectres afin de les représenter en mode dérivé  $dN/dE_c$ , afin d'augmenter la sensibilité de la mesure.

Cette technique nous a été utile dans la mesure où elle a permis de s'assurer de l'état de la surface du substrat avant le dépôt, mais aussi de vérifier quels éléments ont été déposés.

### 2.3.2 . Spectroscopie de photoélectrons XPS

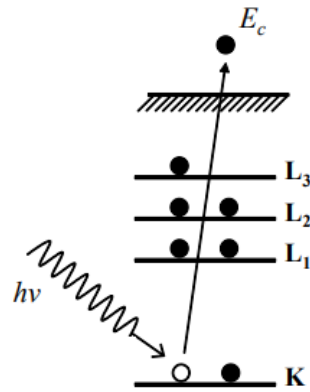
La **Spectroscopie de Photoélectrons (XPS)** est une **technique d'analyse de surface des films**. Parmi les mesures présentées dans ce manuscrit, certaines ont été réalisées *in situ* avec l'appareil XPS PHOIBOS 100 MCD-5 de SPECS dans le bâti ultravide de la MBE du laboratoire et d'autres ont été faites *ex situ* grâce à une collaboration avec le laboratoire ICB à Dijon avec Bruno Domenichini.

Dans tous les cas, l'échantillon est irradié par un faisceau monoénergétique de photons dans la gamme des rayons X. Dans le dispositif de laboratoire qui présente l'avantage d'analyser la surface avant exposition à l'air, un tube à rayons X possédant des anodes d'aluminium ( $Al K_\alpha$  1486 eV) et de magnésium ( $Mg K_\alpha$  1254 eV) est utilisé. L'anode d'aluminium est utilisée pour caractériser les films de  $N:BaTiO_3$  et celle de magnésium pour les couches de  $CoFe_2O_4$ . En effet, si on utilisait celle d'aluminium pour les films de ferrite de cobalt, on aurait une superposition entre les raies Auger LMM du fer avec les raies XPS 2p du cobalt. Il est donc nécessaire d'utiliser l'anode de magnésium afin de pouvoir distinguer les raies XPS 2p du fer et du cobalt. La technique XPS consiste à sonder les énergies de liaison des électrons notées  $E_l$  en analysant l'énergie cinétique des électrons photoémis notée  $E_c$  suite à l'irradiation. Si l'énergie du photon incident, notée  $h\nu$ , est suffisante pour arracher un électron d'un niveau de cœur vers le vide, alors le matériau émet un photoélectron comme cela est schématisé sur la **figure 2.10**.

La conservation de l'énergie nous donne la relation suivante :

$$E_c = h\nu - E_l - \varphi \quad (2.2)$$

avec  $E_c$  l'énergie cinétique des électrons photoémis,  $h\nu$  l'énergie des photons incidents,  $E_l$  l'énergie de liaison des électrons et  $\varphi$  est le travail de sortie de l'analyseur.



**Figure 2.10** – Schéma de l'effet photoélectrique à l'origine de la spectroscopie de photoélectrons.

Du fait de la quantification des niveaux d'énergie, chaque élément chimique dans un matériau est caractérisé par un spectre présentant des énergies de liaison et des formes de pics particulières. Cette technique présente l'avantage de permettre une analyse quantitative de la composition chimique des échantillons, en comparant les aires relatives des différents pics corrigées par les facteurs de sensibilités relatives du matériau considéré et dépendant de l'énergie des photons.

Cette technique permet de sonder un peu plus en profondeur que la spectroscopie d'électrons Auger. Cependant cela reste une méthode adaptée à une étude de la surface des matériaux, puisque le libre parcours moyen des photoélectrons est très faible (de l'ordre du nanomètre) [106]. De ce fait, la profondeur d'analyse est de l'ordre de 5 nm.

L'ensemble de ces études par spectroscopies Auger et XPS qui sont disponibles dans notre bâti sous ultraviolet ou dans le cadre de collaborations pour des mesures complémentaires ont été essentielles pour déterminer la composition chimique des films.

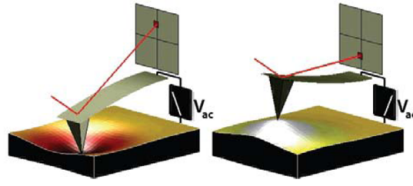
## 2.4 . Caractérisations ferroélectriques

Découvert au début des années 1940, le **titanate de baryum** est l'un des premiers oxydes ferroélectriques connus et il reste actuellement un matériau modèle pour l'étude de la ferroélectricité [107].  $\text{BaTiO}_3$  est un matériau **ferroélectrique**, c'est-à-dire qu'il possède une polarisation électrique spontanée et stable qui peut être retournée par l'application d'un champ électrique. L'un des objectifs de ce travail est de vérifier si les couches d'oxynitrures N: $\text{BaTiO}_3$ , dans lesquelles certains atomes d'oxygène ont été remplacés par des atomes d'azote, ont conservé les propriétés ferroélectriques propres à  $\text{BaTiO}_3$ . Pour cela, deux techniques de caractérisation complémentaires introduites ici ont été utilisées. Pour ces caractérisations, on étudie directement les couches de N: $\text{BaTiO}_3$  et de  $\text{BaTiO}_3$  et les échantillons ne sont donc pas recouverts par une couche de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

### 2.4.1 . Microscopie à force piézoélectrique (PFM)

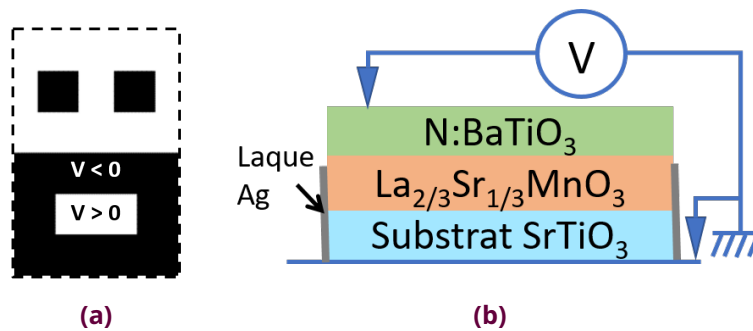
La **Microscopie à Force Piézoélectrique (PFM)** repose sur l'**effet piézoélectrique inverse** pour lequel une pointe polarisée électriquement est utilisée pour sonder la déformation piézoélectrique induite. Suite à la tension appliquée par la pointe conductrice, l'échantillon se déforme, soit il s'étend, soit il se contracte selon les charges présentes en surface comme cela est schématisé sur la figure **figure 2.11** [108].





**Figure 2.11** – Schéma de principe de la microscopie à force piézoélectrique (PFM).

Cette technique permet d’imager, de manipuler et d’étudier les mécanismes de retournement ferroélectrique. Au cours de la thèse, le PFM a permis d’écrire à potentiels électriques positifs et négatifs fixés (de 0.5 à 10 V), afin de **polariser localement les films ferroélectriques** en suivant un motif prédéfini présenté sur la **figure 2.12a**. Puis, cette **zone écrite peut être lue à l’aide d’un potentiel alternatif  $V_{ac}$**  qui permet de déterminer l’amplitude et l’orientation de la polarisation électrique [109]. Ces mesures ont été réalisées au SPEC. Le laboratoire est équipé d’un microscope en champ proche de la société Bruker et la tête de balayage utilisée est ICON Dimension V avec une pointe SCM-PIT-V2. Afin d’amplifier la mesure de polarisation, la méthode de résonance de contact a été utilisée. Dans ce cas, le signal est amplifié à une certaine fréquence. Pour connaître la fréquence utilisée, la courbe fréquence-amplitude est mesurée pour chaque échantillon avant la lecture PFM. C’est la valeur en fréquence du pic de cette courbe qui est utilisée comme fréquence de résonance. Nous n’avons pas utilisé la méthode de suivi des fréquences. La fréquence de résonance de contact varie selon les échantillons mais reste comprise entre 267 et 269 kHz. Pour ces mesures, il est nécessaire d’avoir une électrode sous-jacente conductrice, ici il s’agit d’un film d’environ 10 nm de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Afin de connecter l’électrode à la masse, on utilise de la laque d’argent conductrice qui est appliquée sur la tranche de l’échantillon comme présenté sur la **figure 2.12b**.



**Figure 2.12** – (a) Schéma du motif utilisé pour polariser la couche avec en noir les zones écrites avec un potentiel négatif et en blanc celles écrites avec un potentiel positif. (b) Schéma de la structure de l’échantillon utilisée pour les mesures avec le PFM.

#### 2.4.2 . Mesures ferroélectriques au C2N

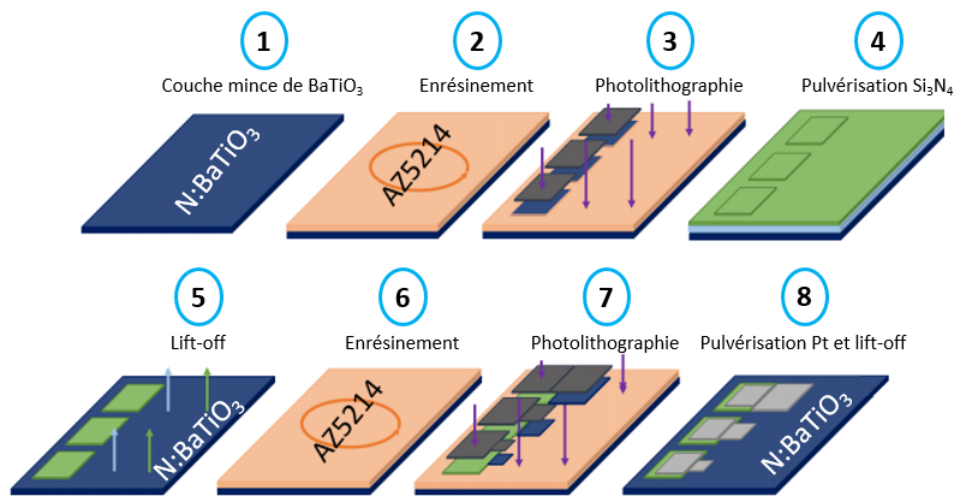
Les mesures au PFM permettent de visualiser l’arrangement local de la polarisation ferroélectrique (polarisation perpendiculaire au plan des films, orientée vers le haut ou vers le bas) et d’accéder aux valeurs de tensions électriques nécessaires au retournement de la polarisation. Les mesures au PFM ne permettent donc pas de fournir de caractérisation quantitative sur la polarisation ferroélectrique des couches, ni sur leur réponse macroscopique. Cela a été l’objectif des mesures complémentaires effectuées au C2N sous l’encadrement de Sylvia Matzen. Elles ont été réalisées sur les différents films d’oxydes et d’oxynitrures de cette thèse, après **structuration en microdispositifs dans une géométrie de type condensateur**.

Les étapes de structuration et la géométrie finale sont décrites en **sous-sous-section 2.4.2.1** et **sous-sous-section 2.4.2.2**. Deux types de mesures électriques ont été réalisées : des **mesures courant-tension** pour caractériser la résistivité électrique des dispositifs (**sous-sous-section 2.4.2.3**) et des **mesures de capacité** pour caractériser le comportement diélectrique (**sous-sous-section 2.4.2.4**).

### 2.4.2.1 . Étapes de structuration en microdispositifs de type condensateurs

Les caractérisations électriques ont été faites en appliquant un champ électrique perpendiculaire au plan des couches minces, entre une électrode basse (la couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ) et une électrode haute. Cette électrode haute a été définie par lithographie, en suivant une succession d'étapes décrites ci-dessous, réalisées en salle blanche d'après un protocole mis au point par l'équipe OXIDE du C2N [110] qui est détaillé ici.

Les étapes de ce protocole sont présentées sur la **figure 2.13**.

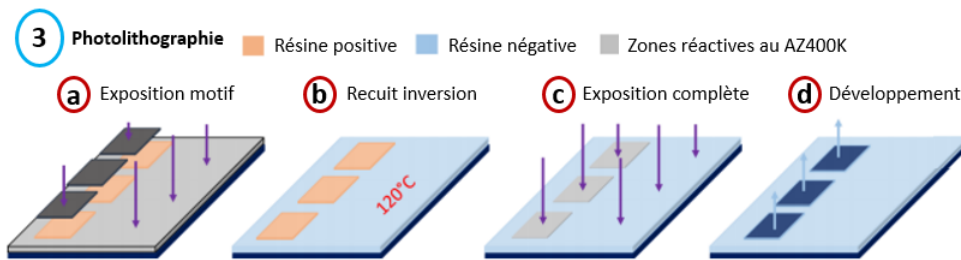


**Figure 2.13** – Étapes pour la réalisation des électrodes supérieures.

Au départ à l'étape (1), on dispose de l'échantillon avec la couche mince de  $\text{N:BaTiO}_3$ .

A l'étape (2), une couche de résine est déposée par spin-coating (aussi appelé dépôt à la tournette). Cette technique consiste à déposer une couche de résine sur la surface plane de l'échantillon de  $\text{N:BaTiO}_3$  qui tourne à une vitesse élevée. La résine photosensible AZ5214 est déposée à 6000 tours/min. On obtient ainsi un film d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$ . Puis l'échantillon est recuit à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 90 secondes, pour évaporer le solvant.

On procède ensuite à l'étape (3) qui correspond au processus de photolithographie détaillé sur la **figure 2.14**. Au cours de ce processus, la résine est insolée par photolithographie optique à l'aide d'un aligneur MJB4 de Suss MicroTec (illumination UV). Un masque en chrome est utilisé pour lithographier les motifs. L'insolation représentée par l'étape (a) dure 3 secondes sous une puissance de  $9 \text{ mW/cm}^2$ . La résine AZ5214 est une résine positive réversible. Comme c'est une résine positive, un développement en l'état conduirait à la présence des motifs en résine du masque sur la couche de  $\text{N:BaTiO}_3$ . Dans notre cas, c'est l'inverse qui est nécessaire, on utilise donc le fait que la résine est réversible. Ainsi la résine est inversée à l'aide d'un recuit à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 120 secondes schématisé par la situation (b) et d'une exposition de toute la couche aux UV pendant une minute illustrée par le schéma (c). Le développement schématisé par la situation (d) dans une solution d' $\text{AZ400K:H}_2\text{O}$  (1:4) permet ainsi d'obtenir sur l'échantillon une couche de résine composée de trous suivant les motifs du masque. Cette couche de résine va servir de masque lors de l'étape suivante de dépôt.



**Figure 2.14** – Étapes pour le processus de photolithographie.

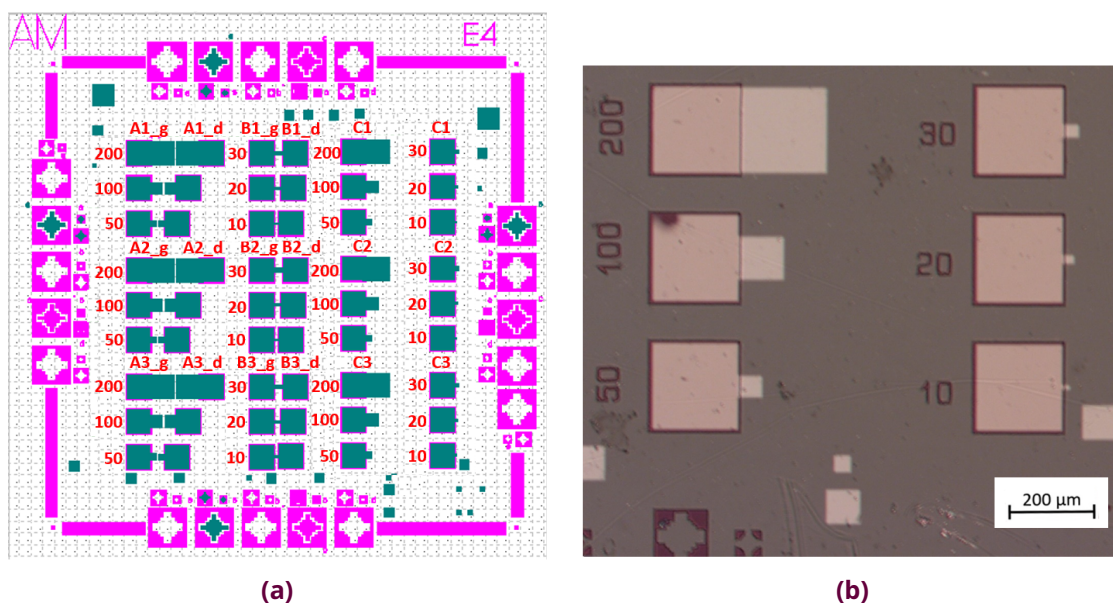
L'échantillon est ensuite rincé à l'eau et séché à l'azote. Au cours de l'étape (4), il est placé dans un bâti de pulvérisation pour le dépôt de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , un isolant. L'objectif de cette couche est de pouvoir déposer des électrodes métalliques (de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ ) séparées de la couche ferroélectrique par l'isolant, qui seront connectées électriquement à des électrodes plus petites en contact avec la couche ferroélectrique (taille jusqu'à  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ). Le but est de pouvoir toujours connecter électriquement ces électrodes métalliques à l'aide d'un micro-fil ou d'une pointe sur l'électrode de plus grande surface métallique (voir **figure 2.15b**).

L'isolant déposé par pulvérisation sur les zones couvertes de résine est retiré par un lift-off à l'acétone. Cette étape (5) permet de ne laisser que des carrés de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  d'isolant sur la couche de N:BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique.

A l'étape (6), l'échantillon est à nouveau enrésiné comme précédemment.

Les électrodes sont ensuite lithographiées en suivant le même procédé au cours de l'étape (7). Les motifs sur les masques étant composés de la partie déportée de l'électrode sur la couche d'isolant, de dimensions légèrement inférieures à  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , et de carrés de tailles variables (de  $200 \times 200$  à  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) en contact avec la couche de N:BaTiO<sub>3</sub>.

Lors de l'étape (8), l'électrode supérieure en platine est enfin déposée par pulvérisation de platine suivie d'un lift-off.

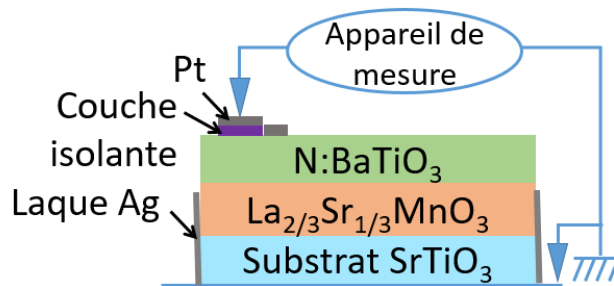


**Figure 2.15** – (a) Schéma des structures réalisées par lithographie (sur des échantillons de taille globale  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) avec la nomenclature utilisée pour les plots de différentes tailles (6 tailles :  $200 \mu\text{m}$ ,  $100 \mu\text{m}$ ,  $50 \mu\text{m}$ ,  $30 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$ ). (b) Image de microscopie de la zone C3 pour un échantillon de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(9 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  élaboré en **condition 1** montrant un dispositif de chaque taille.

A l'issue de ces étapes, des plots de platine de taille variable jouant le rôle d'électrodes supérieures sont ainsi disposés à la surface de l'échantillon. Un schéma de l'ensemble avec les nomenclatures utilisées pour nommer chacun des plots est donné en **figure 2.15a**. L'utilisation de plots de platine de taille micrométrique permet de caractériser électriquement un volume de matériau restreint et de réduire la proportion de défauts dans les couches, les défauts pouvant avoir un effet important sur la réponse électrique mesurée (voir mesures au **chapitre 5**). La connexion se fait par le plot déporté de taille fixe et séparé de la couche d'étude par une couche d'isolant. On peut voir en **figure 2.15b** une image obtenue au microscope des motifs réalisés en lithographie avec les différentes tailles de plot.

#### 2.4.2.2 . Dispositif de mesure

Le dispositif de mesure adéquat comporte deux pointes : l'une d'elles est placée directement sur la partie déportée de l'électrode en platine à la surface de taille fixe, l'autre est placée sur une pastille conductrice, en contact avec l'électrode inférieure (la couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  déposée par PLD) *via* la laque d'argent appliquée sur la tranche de l'échantillon, comme présenté sur la figure **figure 2.16**.



**Figure 2.16** – Schéma de la structure de l'échantillon utilisée pour les différentes mesures électriques.

À partir de ce montage, plusieurs grandeurs ont été mesurées dans le cadre de cette thèse : des caractéristiques courant-tension  $I(V)$ , des caractéristiques capacité-tension  $C(V)$  et des mesures de photocourant (décrites en **sous-section 2.6.2**). On considère ainsi des plots de platine de taille variable à la surface de l'échantillon dont la connexion se fait par le plot déporté. Les mesures ont été réalisées avec une interface LabVIEW.

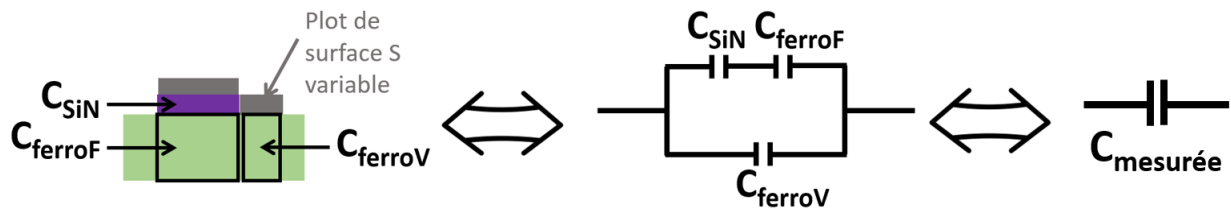
#### 2.4.2.3 . Mesure de caractéristique courant-tension $I(V)$

Pour les caractéristiques  $I(V)$ , l'appareil employé est une unité de source et mesure Keithley 2635B qui joue le rôle de source de tension et permet une mesure de courant. Les mesures sont effectuées avec un pas en tension de 0.05 V et en allant de -1 V à +1 V avec un temps d'attente de 1 s entre chaque prise de point. Cet appareil très sensible permet de mesurer de façon fiable des courants électriques très faibles (de l'ordre du picoampère).

#### 2.4.2.4 . Mesure de capacité

L'appareil dont nous disposons est un capacimètre 3525-50 LCR HiTester de Hioki qui permet de réaliser des mesures de capacité en fonction de la tension appliquée. Cette dernière varie entre -1 V et +1 V avec un pas de 0.05 V et un temps d'attente de 2 s entre chaque prise de point. Une tension alternative d'une amplitude de 30 mV à 1 000 Hz a été appliquée pour la mesure de la capacité. Ce dispositif est connecté à l'échantillon par deux pointes comme décrit précédemment.

Du point de vue électrique, la couche de N:BaTiO<sub>3</sub> comprise entre les deux électrodes peut être modélisée par une association en parallèle d'un condensateur parfait de capacité  $C_{mesurée}$  et d'une résistance Rp. L'appareil de mesure permet de déterminer ces deux paramètres. Dans la suite, on étudie la capacité  $C_{mesurée}$  qui donne accès à la réponse diélectrique et ferroélectrique des couches. Compte tenu de la géométrie d'électrode déportée,  $C_{mesurée}$  correspond à l'association en parallèle de (i) la capacité de la couche ferroélectrique de surface variable (avec la taille du microdispositif) nommée  $C_{ferroV}$  et (ii) de la capacité de l'empilement SiN/ferroélectrique de taille fixe. Cette dernière correspond à une association en série de la couche de SiN (de capacité  $C_{SiN}$ ) et de la couche ferroélectrique (de capacité  $C_{ferroF}$ ). Au global, la **figure 2.17** présente le schéma électrique équivalent à la mesure de  $C_{mesurée}$  par le capacimètre.



**Figure 2.17** – Schéma équivalent de l'association de capacités.

La valeur de la capacité mesurée est donc donnée par la relation qui suit :

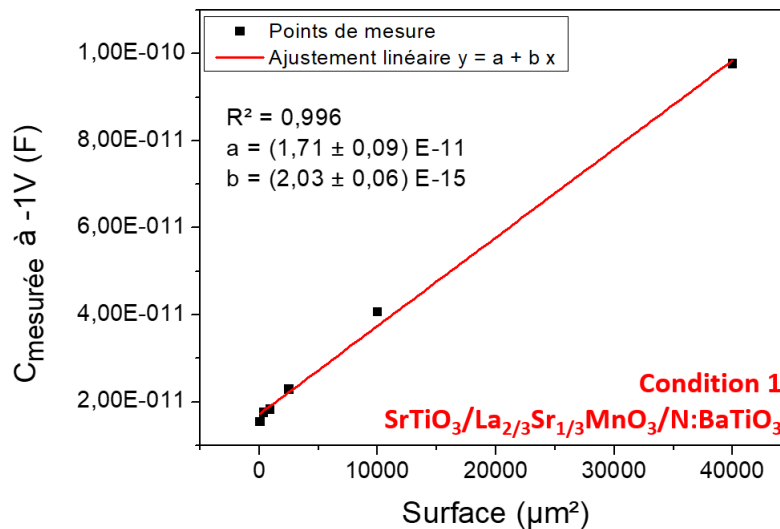
$$C_{mesurée} = \frac{C_{SiN}C_{ferroF}}{C_{SiN} + C_{ferroF}} + C_{ferroV} = C_{FIXE} + \frac{\epsilon_0\epsilon_r ferro S}{d} \quad (2.3)$$

avec  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m la constante diélectrique du vide,  $\epsilon_r ferro$  la constante diélectrique du matériau ferroélectrique,  $S$  la surface du condensateur modélisé (défini par la surface du plot de platine en contact direct avec la couche d'étude),  $d$  l'épaisseur de la couche du ferroélectrique et  $C_{FIXE} = \frac{C_{SiN}C_{ferroF}}{C_{SiN} + C_{ferroF}}$ .

$C_{ferroV}$  est la valeur de la capacité variable d'un dispositif à un autre et que l'on cherche à mesurer. Elle va dépendre de la polarisation ferroélectrique des couches et varier avec la tension appliquée entre -1 V et +1 V, cette valeur dépend de la surface du plot de platine considéré et de la constante diélectrique du matériau, selon l'expression donnée en **équation 2.3**. La grandeur  $C_{FIXE}$  quant à elle est fixe et indépendante du dispositif mesuré et de sa surface. On peut déterminer sa valeur à partir d'un ensemble de mesures réalisées sur des plots de différentes tailles. Cela est présenté ci-dessous pour un des échantillons. Il a été vérifié que l'on obtient sensiblement la même valeur pour les autres échantillons. On peut donc tracer en **figure 2.18** l'évolution de la valeur  $C_{mesurée}$  qui est prise à -1 V en fonction de la taille du plot  $S$ . Ainsi, l'ordonnée à l'origine est la valeur de  $C_{FIXE}$ .

Enfin tenant compte de la valeur de  $C_{FIXE}$  valant  $(1.71 \pm 0.09) \times 10^{-11}$  F, la mesure de capacité donne accès à la valeur de la **constante diélectrique**  $\epsilon_r$  du matériau ferroélectrique par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\left(C_{mesurée} - \frac{C_{SiN}C_{ferroF}}{C_{SiN} + C_{ferroF}}\right) d}{\epsilon_0 S} \quad (2.4)$$



**Figure 2.18** – Tracé de l'évolution de la valeur  $C_{mesurée}$  relevée à -1 V en fonction de la surface  $S$  du plot.

## 2.5 . Caractérisations magnétiques

Une part de ce travail de thèse a été consacré à l'optimisation des propriétés magnétiques du film de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Grâce à diverses techniques, il est possible de caractériser le magnétisme des films à différentes échelles :

- À l'échelle **macroscopique**, le magnétisme est mesuré par la technique de **magnétométrie VSM** qui permet de mesurer des cycles d'hystérésis.
- À l'échelle **atomique des ions et de leur environnement**, la **spectroscopie d'absorption et le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X** permettent d'obtenir des informations concernant l'ordre cationique dans les films minces et la contribution des différents atomes au moment magnétique global.

### 2.5.1 . Magnétométrie VSM

La **magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)** (Vibrating Sample Magnetometry) permet de caractériser le magnétisme à l'échelle macroscopique à l'aide de la mesure d'un **cycle d'hystérésis**. Il s'agit de la *mesure de l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique appliqué*. Lors de l'analyse d'un cycle d'hystérésis pour un matériau ferrimagnétique comme celui de la **figure 2.19b**, on s'intéresse à trois grandeurs :

- **Ms** l'**aimantation à saturation** : elle est atteinte lorsque tous les domaines magnétiques du matériau sont alignés avec le champ extérieur. La valeur de  $M_s$  est donnée par le plateau du cycle d'hystérésis et est liée au moment magnétique de la couche étudiée.
- **Mr** l'**aimantation rémanente** : l'aimantation restante lorsque le champ magnétique est nul après application d'un champ magnétique assez important pour atteindre la saturation.
- **Hc** le **champ coercitif** : valeur de champ magnétique à appliquer pour avoir une valeur nulle pour l'aimantation après avoir atteint la saturation.

Il est possible de mesurer des cycles d'hystérésis à différentes températures.

Le **principe** de la magnétométrie VSM est de mesurer le moment magnétique de l'échantillon en fonction du champ magnétique à partir d'une mesure de tension. Le dispositif se compose d'un électroaimant ou d'une bobine supraconductrice qui génère un champ



magnétique  $H$ . Il s'agit de faire vibrer verticalement un échantillon, placé au centre du système de bobinage, à une certaine fréquence  $f$  et avec une amplitude constante. L'échantillon de moment magnétique  $\mu$  vibre périodiquement dans l'entrefer, ce qui crée une tension induite  $V$ . Cette tension  $V$  mesurée par les bobines de détection est liée au flux magnétique produit  $\phi$  par la relation suivante :

$$V = -\frac{d\phi}{dt} \quad (2.5)$$

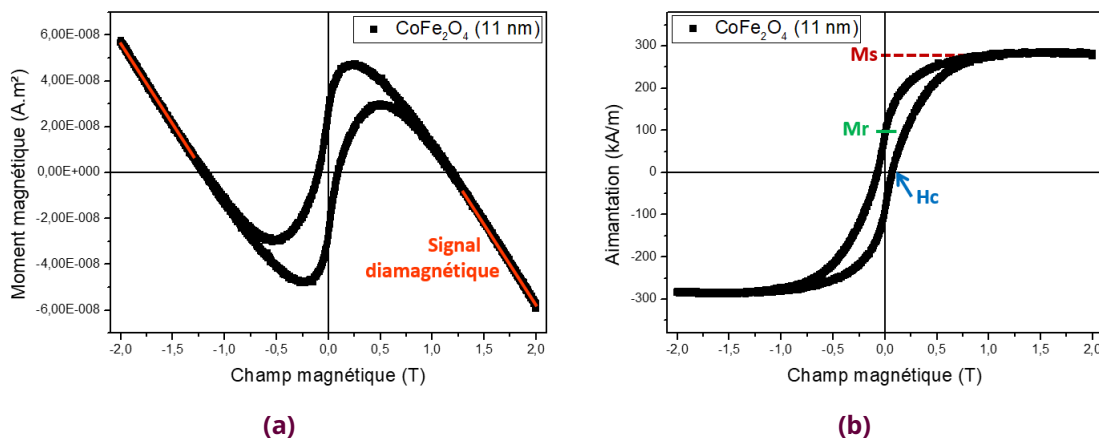
Le flux  $\phi$  est relié au champ magnétique  $B$  créé par un courant  $I$  circulant dans les bobines de détection d'après :

$$\phi = \frac{B}{I}\mu \quad (2.6)$$

Ainsi, la mesure de  $V$  permet d'avoir accès aux valeurs du moment magnétique  $\mu$  en fonction du champ magnétique appliqué  $B$ .

Le VSM du laboratoire SPEC du CEA Saclay a été utilisé sous la supervision de Jean-Baptiste Moussy. Il s'agit d'un VSM-PPMS pouvant appliquer un champ magnétique jusqu'à 7 T et travailler à des températures allant de 10 à 300 K. Pour des raisons techniques, les mesures ont été uniquement réalisées à température ambiante durant la thèse.

Une fois la mesure effectuée, il faut **traiter les données** pour extraire uniquement le signal correspondant à la couche de ferrite de cobalt. En effet, le signal brut obtenu correspond à la somme des contributions magnétiques du film d'intérêt, du substrat, de la canne et du scotch fixant l'échantillon sur la canne. Pour enlever les contributions indésirables, il faut soustraire la pente diamagnétique du signal brut provenant principalement du substrat comme on peut le voir sur la **figure 2.19a**, afin d'obtenir la mesure correspondant au film de ferrite de cobalt. Connaissant la dimension de l'échantillon, il est ensuite possible d'en déduire l'aimantation des films qui s'exprime en A/m à partir des mesures de moments magnétiques exprimés en A.m<sup>2</sup> comme détaillé dans la **figure 2.19b**. L'**aimantation**, autrement dit le moment magnétique par unité de volume, est la grandeur d'intérêt qui peut être comparée avec des valeurs tabulées en fonction des matériaux utilisés. Pour cet exemple, le CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est le film magnétique étudié à 300 K, les valeurs d'aimantation à saturation ( $M_s \simeq 280$  kA/m) et de champ coercitif ( $H_c \simeq 1400$  Oe) sont bien en accord avec des études réalisées précédemment [111].



**Figure 2.19** – Cycles d'hystérésis d'un film de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 11 nm déposé sur SrTiO<sub>3</sub>/N:BaTiO<sub>3</sub> (20 nm) en **condition 1** (a) avant le retrait de la contribution diamagnétique. (b) après le retrait de la contribution diamagnétique et avec mise en évidence de **Ms**, **Mr** et **Hc**.

## 2.5.2. Spectroscopie d'absorption et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X

L'intérêt de ces techniques est qu'elles peuvent nous renseigner sur le moment magnétique et l'environnement local des différents atomes présents dans les films de ferrite de cobalt. L'exploitation de la polarisation circulaire de la lumière permet de caractériser le magnétisme des couches minces.

Ces mesures sur les films de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été réalisées grâce à des collaborations : sur la ligne DEIMOS [112, 113] au synchrotron SOLEIL avec l'encadrement de Philippe Ohresser et la ligne ID32 [114] à l'ESRF à Grenoble avec Pâmella Vasconcelos. Les spectres ont été enregistrés au seuil  $L_{2,3}$  du Co et du Fe avec un champ magnétique appliqué de  $\pm 5$  Teslas parallèle au vecteur d'onde des photons. Le champ magnétique est soit appliqué perpendiculairement à la surface du film d'étude (incidence normale), soit en incidence rasante avec un angle de  $30^\circ$  avec la surface. Ces deux types de mesures permettent d'identifier l'axe de facile aimantation.

### 2.5.2.1 . Spectroscopie d'absorption (XAS)

La **spectroscopie d'absorption (XAS)** est une méthode qui permet de mesurer le coefficient d'absorption d'un matériau en fonction de l'énergie des photons incidents, produit par rayonnement synchrotron. L'énergie des photons est sélectionnée par un monochromateur et varie entre quelques centaines d'eV et quelques dizaines de milliers d'eV dans le domaine des rayons X. Le signal d'absorption est mesuré avec la détection totale de rendement d'électrons (TEY), il s'agit de mesurer le courant résultant de l'éjection de l'échantillon de tous les électrons excités.

L'absorption de rayons X induit dans le matériau des transitions électroniques à partir de niveaux de cœur vers des énergies caractéristiques des éléments chimiques. Ainsi, les valeurs des énergies des seuils d'absorption mesurées renseignent sur la composition chimique de l'échantillon. L'un des avantages de cette technique est donc sa **sélectivité chimique** qui en fait une technique de choix pour étudier la composition chimique des films minces. En outre, la spectroscopie d'absorption permet également de différencier les degrés d'oxydation des atomes, ce qui est particulièrement intéressant pour les cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  présents dans  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . En effet, l'augmentation du degré d'oxydation entraîne un décalage des seuils d'absorption vers les plus hautes énergies.

L'absorption des rayons X permet aussi une **sélectivité orbitale**, car les règles de sélection dipolaires autorisent uniquement certaines transitions. Pour cette étude, les seuils d'absorption  $L_{2,3}$  qui correspondent aux transitions d'électrons 2p vers des niveaux d ou s vacants ont été enregistrés. Les seuils  $L_{2,3}$  des ions de transition 3d (tels que Fe et Co) correspondent ainsi aux transitions de  $2p^6 3d^n$  vers  $2p^5 3d^{n+1}$ . Ainsi, des trous sont créés dans la couche 2p et le couplage spin-orbite entraîne une levée de dégénérescence et sépare les niveaux 2p de cœur en  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ , ce qui est à l'origine de la séparation des seuils  $L_2$  et  $L_3$  sur le spectre d'absorption. Aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe et du Co, ce sont principalement les niveaux d, très sensibles au champ cristallin, qui sont sondés. De ce fait, la forme des spectres d'absorption dépend de la géométrie du site de l'atome absorbeur et on peut ainsi déterminer la **répartition des différents cations dans les sites octaédriques et tétraédriques** de la structure spinelle.

Ces **mesures expérimentales** peuvent être comparées avec les **prédictions théoriques** obtenues avec la **théorie des multiplets** [115]. La forme des spectres d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$  varie en fonction de plusieurs paramètres : la configuration des états 3d occupés, le champ cristallin, le couplage spin-orbite, les interactions électron-électron et l'hybridation des électrons 3d avec les autres électrons de valence. Pour simuler la structure des spectres, la théorie des multiplets prend en compte des états multi-électroniques des configurations atomiques



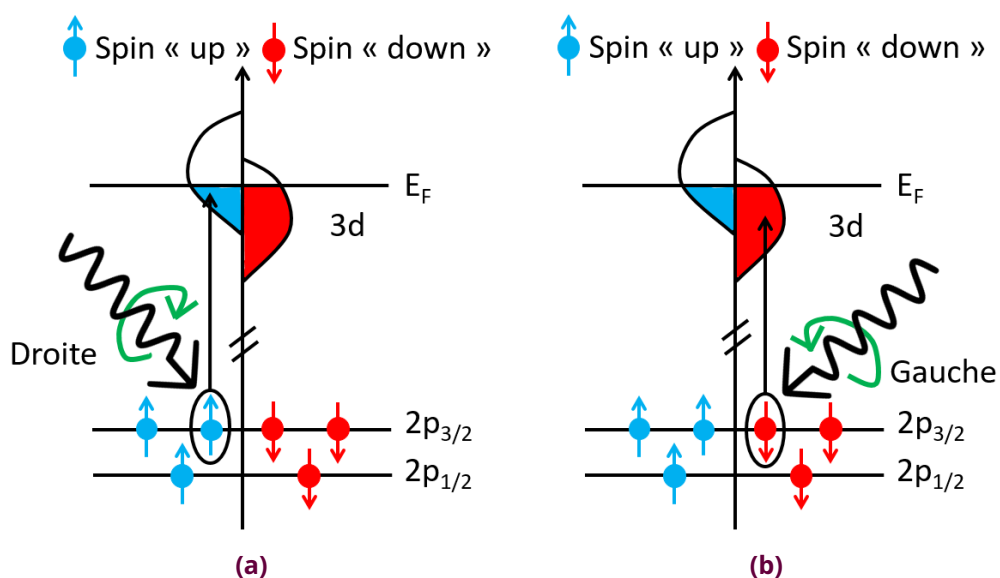
initiales ( $p^6d^n$ ) et finales ( $p^5d^{n+1}$ ). La contribution des différents cations est calculée pour une valence et une position interstitielle données. Dans cette thèse, les spectres élémentaires calculés par Marie-Anne Arrio et Philippe Saintavit (IMPMC, Paris) ont été utilisés. Les détails des calculs des spectres élémentaires sont présentés dans la thèse de Sandrine Brice-Profeta [116], ainsi que dans un article publié par l'équipe [117]. Des combinaisons linéaires de ces spectres élémentaires ont été effectuées avec un programme Python développé par Pâmella Vasconcelos afin de reproduire au mieux les spectres expérimentaux. La présentation des traitements sera détaillée en **section 4.2**.

### 2.5.2.2 . Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)

La spectroscopie d'absorption des rayons X permet aussi l'étude des **propriétés magnétiques atomiques** grâce à l'emploi d'une source de lumière polarisée. Pour ce faire, le **signal dichroïque**, qui correspond à *la variation de l'absorption avec la direction de polarisation de la lumière*, est mesuré. Le **dichroïsme**, lié à une brisure de la symétrie sphérique des orbitales électroniques, peut avoir deux origines :

- L'anisotropie du champ cristallin induit une variation de l'absorption avec la direction du vecteur de polarisation par rapport aux axes cristallins du matériau. On parle de dichroïsme linéaire naturel [118] lorsque cela se produit pour une polarisation linéaire de la lumière.
- Un champ magnétique local brise la symétrie. Pour les matériaux magnétiques, l'absorption peut dépendre de l'orientation de la polarisation linéaire de la lumière par rapport au champ magnétique local (on parle de dichroïsme magnétique linéaire), ainsi que de l'orientation de la polarisation circulaire (droite ou gauche) (on parle de dichroïsme magnétique circulaire). Le dichroïsme magnétique linéaire des rayons X existe par exemple dans les matériaux antiferromagnétiques, tandis que le **dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)** apparaît dans les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques, comme  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [119, 120, 121]. En effet, l'absorption dépend du signe de la polarisation circulaire (droite ou gauche).

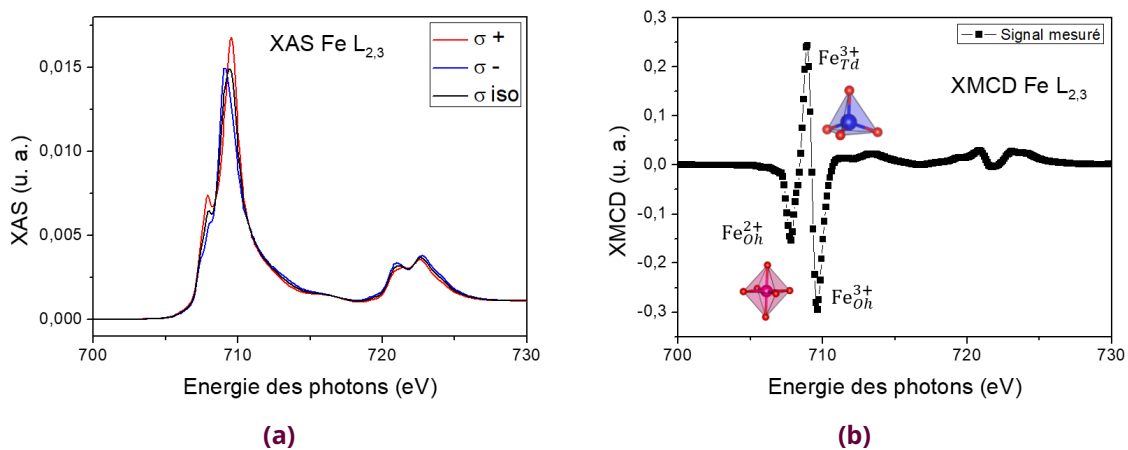
Le **signal XMCD** à une énergie donnée correspond à *la différence des coefficients d'absorption pour une polarisation circulaire droite et pour une polarisation circulaire gauche*.



**Figure 2.20** – Schéma décrivant l'origine du dichroïsme magnétique circulaire dans un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique **(a)** pour une polarisation circulaire droite. **(b)** pour une polarisation circulaire gauche.

La **figure 2.20** schématise le processus d'absorption pour une polarisation circulaire droite et gauche au seuil  $L_{2,3}$  des éléments de transitions 3d [122, 123]. L'absorption de rayons X de polarisation circulaire droite sur la **figure 2.20a** (respectivement gauche sur la **figure 2.20b**) entraîne une excitation des électrons de spin « up » (respectivement « down ») des niveaux 2p vers des états d. Dans le cas où le matériau possède une aimantation, les densités d'états des spins « up » et « down » sont différentes dans la bande d. Cette dernière joue un rôle d'analyseur de spin, ce qui se matérialise par un signal XMCD non nul.

La **figure 2.21a** fournit un exemple de spectres d'absorption de rayons X en polarisation circulaire droite et gauche au seuil  $L_{2,3}$  du fer. Cette figure présente également l'absorption isotrope qui correspond à la moyenne de l'absorption pour les trois directions de polarisation (c'est-à-dire circulaire droite et gauche ainsi que linéaire). Comme il n'y a pas de dichroïsme linéaire, l'absorption isotrope représentée est la moyenne de l'absorption circulaire droite et gauche. Ensuite, la **figure 2.21b** représente le signal XMCD normalisé par le signal d'absorption isotrope, utilisé pour le traitement des données.



**Figure 2.21** – Spectres mesurés au seuil  $L_{2,3}$  du fer pour une couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 8 nm déposée sur une couche de  $\text{N:BaTiO}_3$  (19 nm) déposée sur  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (8 nm) à 300 K en incidence normale **(a)** Spectres d'absorption en polarisation circulaire droite ( $\sigma +$ ) et gauche ( $\sigma -$ ) et la moyenne des deux représentée par le spectre isotrope. **(b)** Signal XMCD résultant de la différence entre les deux spectres d'absorption (pour  $\sigma +$  et  $\sigma -$ ) et normalisé par le signal XAS ( $\sigma \text{ iso}$ ).

Les spectres XMCD peuvent aussi être analysés grâce à des calculs multiplets avec les contributions de  $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$  et  $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$ . Lorsque des matériaux présentent plusieurs cations, dans différents sites, avec plusieurs valences, il est possible de déterminer la **répartition cationique** en utilisant les calculs multiplets à la fois pour les mesures XAS et XMCD. C'est ce qui a été fait pour l'étude des films minces de ferrite de cobalt.

Ainsi, la spectroscopie d'absorption, le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X et l'emploi de la théorie des multiplets, ont permis de caractériser plus précisément les films minces de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Ces techniques donnent accès à des informations plus précises sur l'**état d'oxydation du fer** par rapport à la technique de spectroscopie de photoélectrons XPS. Il est également possible de déterminer l'**arrangement cationique** dans la structure spinelle, ce qui est intéressant de savoir puisque ceci détermine la structure électronique ainsi que le taux d'inversion et donc les propriétés magnétiques des matériaux.

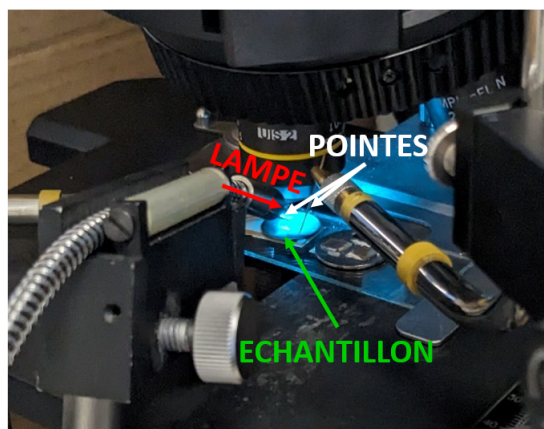
## 2.6 . Caractérisations optiques

### 2.6.1 . Mesures d'absorption optique

Des mesures d'absorption optique ont été réalisées à la fois pour caractériser l'évolution du coefficient d'absorption des couches de  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{N:BaTiO}_3$  en fonction de la longueur d'onde, mais aussi pour évaluer l'effet du dopage sur l'absorption optique et la valeur de la bande interdite. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) d'Orsay avec l'aide d'Olivier Plantevin. L'appareil dont nous disposons est un spectromètre à double faisceau Cary 5000 pour effectuer des mesures dans l'UV-Vis. Les spectres ont été mesurés sur des échantillons de  $\text{SrTiO}_3$  sur lesquels les couches minces d'intérêt ont été déposées. Afin de mesurer uniquement l'absorbance de la couche mince, une mesure de l'absorbance d'un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  est effectuée et sa contribution est retirée pour les échantillons mesurés. Connaissant l'épaisseur des couches minces, on pourra avoir accès à l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

### 2.6.2 . Mesures de photocourant en fonction de la longueur d'onde

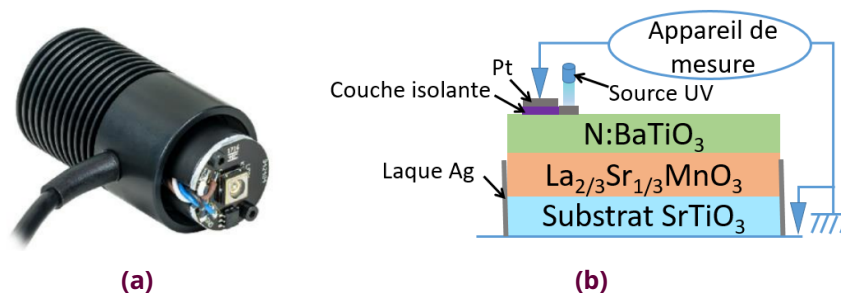
Pour les mesures de photocourant une lampe Xe 75 W Ozone free qui équipe un spectromètre Quantamaster (Horiba Jobin-Yvon) est utilisée. Avec cette lampe, on peut balayer une large gamme de longueurs d'onde. La lumière est monochromatisée par un réseau simple (1200 traits/mm - blazé à 300 nm) et la lumière monochromatique est extraite par une fibre à cœur large qui est pointée directement vers l'échantillon comme on peut le voir sur la **figure 2.22**. Un microscope situé au dessus de l'échantillon équipé d'une Caméra CMOS permet d'observer l'échantillon et de se positionner sur les plots voulus. Une photographie de la configuration de mesure est fournie en **figure 2.22**. Pour les mesures présentées dans le manuscrit, l'ouverture des fentes est de 1.92 mm ce qui correspond à une largeur spectrale de 5 nm en longueur d'onde pour le faisceau de sortie. Pour effectuer les mesures de courant, on dispose toujours du même Keithley 2635B unité de source et de mesure et de la station sous pointes qui permet de réaliser les contacts électriques sur l'échantillon. Cette expérience va ainsi permettre de mesurer le photocourant sur les plots de platine de différentes tailles en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente sur l'échantillon. Cette méthode permet de déterminer l'énergie des photons minimale pour générer un photocourant, ce qui pourra être comparé à la détermination du gap optique réalisée par les mesures d'absorption optique.



**Figure 2.22** – Montage expérimental pour la mesure de photocourant en fonction de la longueur d'onde.

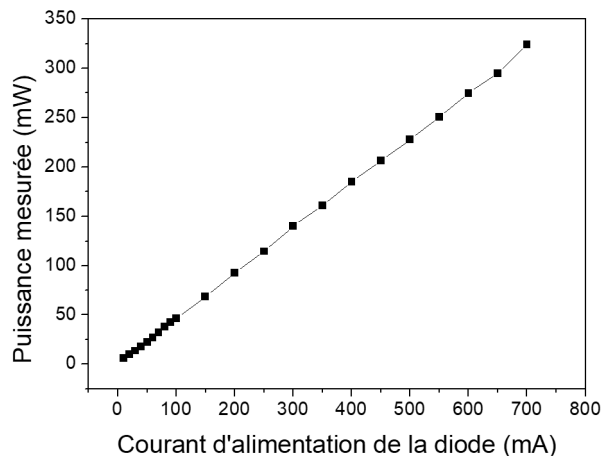
### 2.6.3 . Mesures photovoltaïques sous éclairement UV

Des mesures photovoltaïques (de photocourant et de phototension) plus approfondies ont été faites sous un éclairement UV à une longueur d'onde fixe au C2N, afin d'évaluer si la réponse photovoltaïque dépend de l'état de polarisation ferroélectrique des couches de N:BaTiO<sub>3</sub> et de BaTiO<sub>3</sub>. Désormais, le plot de platine directement en contact avec la couche d'étude est éclairé par un spot d'une diode LED dans l'Ultra-Violet (UV) dont la longueur d'onde nominale est de 365 nm (une photographie est fournie en **figure 2.23a**). Il s'agit d'une diode divergente fournie par Thorlabs (M365L2) possédant un disperseur thermique, afin d'éviter un échauffement lors de son utilisation et de garantir la stabilité spectrale. L'alimentation s'effectue par un boîtier de commande DC2200 LED Driver commercialisé par Thorlabs. La puissance émise par la diode peut être ajustée en contrôlant son courant d'alimentation entre 10 mA et 700 mA. Un schéma du principe de mesure est fourni en **figure 2.23b**.



**Figure 2.23** – (a) Photographie de la diode Thorlabs utilisée. (b) Schéma de la structure de l'échantillon utilisé pour les mesures électriques sous illumination UV.

La relation entre le courant de la diode et la puissance lumineuse est linéaire comme visible sur la **figure 2.24**. La plupart des mesures ont été réalisées pour un courant de 400 mA ce qui correspond à une puissance incidente de 185 mW.



**Figure 2.24** – Évolution de la puissance de la diode (LED M365L2) en fonction du courant d'alimentation.

Les mesures réalisées sont des mesures de caractéristiques courant-tension  $I(V)$ , ainsi que des mesures de photocourant et de phototension au cours du temps  $I(t)$  et  $V(t)$ . Toutes les mesures ont été faites par l'unité de source et de mesure Keithley 2635B (comme pour les caractérisations électriques décrites en **sous-sous-section 2.4.2.3**). Le placement de la diode est effectué manuellement à environ 1,5 cm de la surface. Le positionnement latéral de la LED est optimisé pour chaque dispositif mesuré en maximisant l'amplitude du photocourant.



## 3 - CROISSANCES ET PREMIÈRES CARACTÉRISATIONS DES FILMS MINCES D'OXYNITRURES ET DE FERRITES

Ce chapitre présente les détails des **conditions de croissance** des films d'oxynitrures N:BaTiO<sub>3</sub>, de BaTiO<sub>3</sub> servant de référence et de la couche magnétique de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Durant la thèse, un important travail d'optimisation a été réalisé afin de trouver les meilleures conditions de croissance. Ce chapitre montre également les **premières caractérisations structurales, chimiques et physiques réalisées**. D'abord, le suivi en temps réel par diffraction RHEED qui permet de s'assurer du bon déroulement de la croissance épitaxiée. Puis, les analyses par spectroscopies Auger (AES) et XPS qui témoignent de la composition chimique des films minces avant passage à l'air. Mais aussi, les caractérisations structurales et physiques simples réalisées dès la sortie de l'échantillon du bâti.

### 3.1 . Préparation des substrats pour les croissances

#### 3.1.1 . Nature du substrat

Les dépôts sont réalisés sur des substrats de **titanate de strontium SrTiO<sub>3</sub>** dont la surface correspond au plan (001). Les dimensions des substrats monocristallins coupés et polis selon (001) sont de 10 × 10 × 0.5 mm<sup>3</sup> sauf exceptions précisées et sont selon les besoins découpés en morceaux de 5 × 5 × 0.5 mm<sup>3</sup> après dépôts à l'aide d'une scie diamantée. Dans le cadre de certaines études spécifiques, la dimension des substrats varie. Pour l'ensemble des échantillons présentés dans la thèse, le substrat utilisé est toujours du SrTiO<sub>3</sub> pur. Dans le cadre des mesures ferroélectriques, il est essentiel d'avoir une électrode basse. Dans le cas de la thèse, il s'agit d'une électrode de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> qui est déposée sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001).

#### 3.1.2 . Traitements chimiques des substrats

Avant de réaliser un dépôt, les substrats de SrTiO<sub>3</sub>(001) sont préparés en fonction du matériau à déposer, selon la nécessité d'avoir une terminaison de surface particulière (de type TiO<sub>2</sub> ou SrO) ou non.

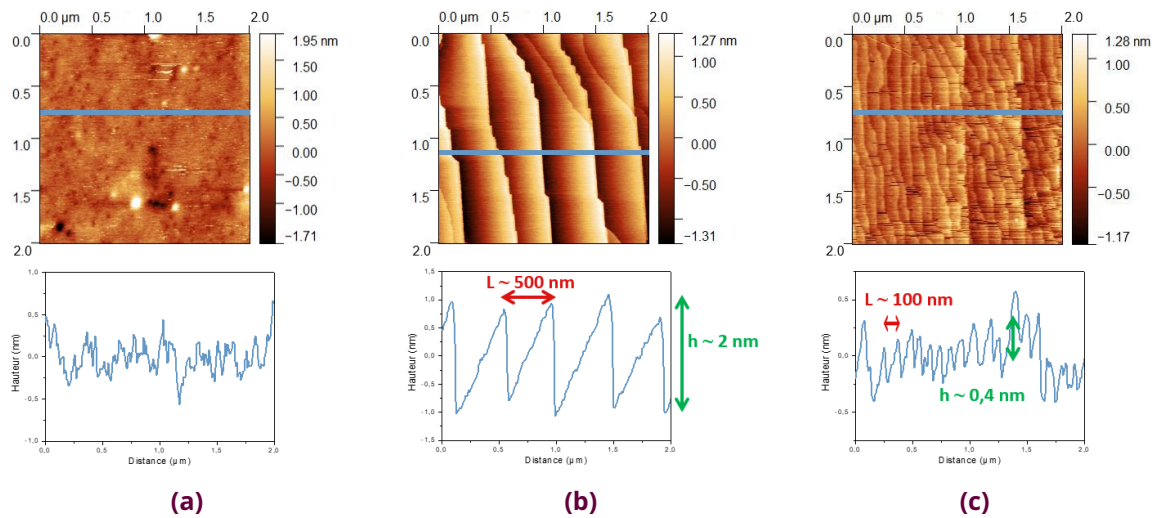
Lorsqu'il n'y a pas de couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>, les substrats de SrTiO<sub>3</sub> sont uniquement recuits une fois à l'air durant 3 heures à 900 °C. Cette étape permet de s'affranchir des défauts de polissage et de restaurer la stœchiométrie.

Afin de réaliser le dépôt de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>, il est essentiel d'avoir une **terminaison de surface de type TiO<sub>2</sub>** pour le substrat de SrTiO<sub>3</sub>.

Pour sélectionner une terminaison de surface par rapport à une autre, des traitements chimiques peuvent être effectués. Des mesures AFM pour observer la topographie des échantillons ainsi que des analyses XPS ont permis de s'assurer de la bonne terminaison chimique des substrats avant le futur dépôt.

Pour obtenir une terminaison de surface de type **TiO<sub>2</sub>**, les substrats de SrTiO<sub>3</sub> sont recuits à l'air à 1000 °C pendant une heure puis rincés à l'eau distillée *via* agitation à 3 reprises. Cette opération est effectuée au total deux fois selon le protocole décrit par Connell *et al.* [124]. Par ailleurs, ces substrats de terminaison TiO<sub>2</sub> ont été comparés avec des substrats de terminaison **SrO**. Pour ces derniers, le substrat de SrTiO<sub>3</sub> initialement préparé pour une terminaison de surface TiO<sub>2</sub> est ensuite recuit à 1300 °C pendant 72 heures [125].

La **figure 3.1** présente les images **AFM**, de dimension  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  avec un tracé du profil selon une ligne indiquée sur l'image, acquises pour les différents types de substrats.



**Figure 3.1** – Images de topographie AFM pour des substrats de  $\text{SrTiO}_3(001)$  préparés de différentes manières **(a)** pour un substrat brut non recuit. **(b)** pour une terminaison de surface de type SrO. **(c)** pour une terminaison de surface de type  $\text{TiO}_2$ .

À partir de l'évolution du profil, on peut en déduire la valeur de la **hauteur des marches notée  $h$**  ainsi que celle de la **taille latérale des terrasses appelée  $L$**  comme indiqué en **figure 3.1** dans le cas des deux terminaisons spécifiques, tandis que pour le substrat brut on ne distingue pas de terrasses. Les valeurs obtenues pour les différents types de substrats sont bien en adéquation avec les attentes. La hauteur de marche correspond toujours bien à une valeur entière multiple d'une cellule unitaire, cela est dû à l'optimisation du gain énergétique par le mécanisme de regroupement par étape [126]. Pour la terminaison de type  $\text{TiO}_2$ , la hauteur des marches correspond bien au paramètre d'une maille atomique de  $\text{SrTiO}_3$ . De plus, d'après la valeur du miscut (erreur de coupe) indiquée par le fournisseur de  $\alpha = 0.2^\circ$ , la relation suivante est bien vérifiée pour chaque type de terminaison :

$$\tan(\alpha) = \frac{h}{L} \quad (3.1)$$

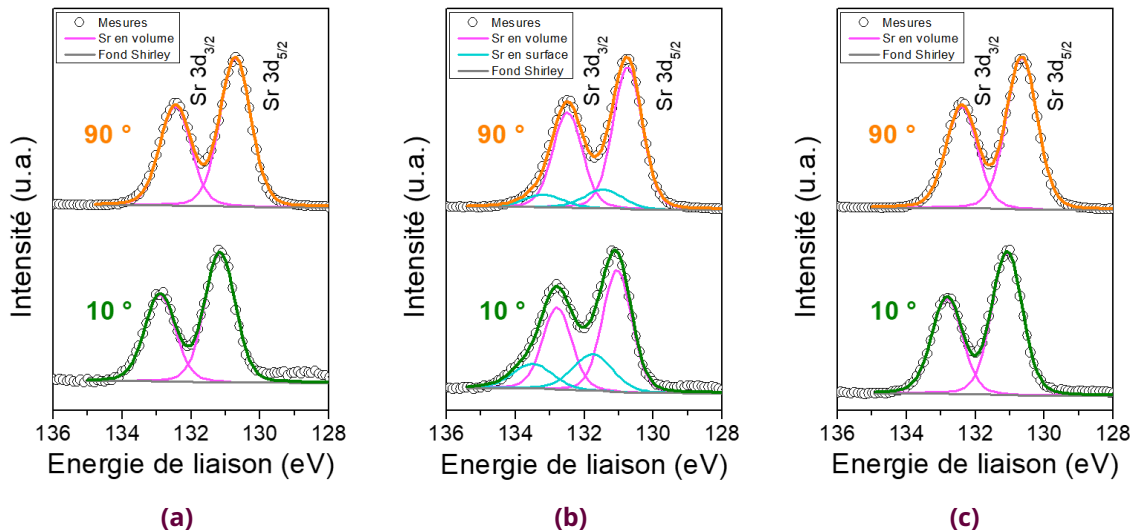
Une étude **XPS** avec variation de l'angle d'incidence (à  $90^\circ$  en incidence normale et à  $10^\circ$  en incidence rasante) fournie en **figure 3.2** a permis de vérifier la composition chimique de la surface des substrats avant et après les traitements. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Bruno Domenichini du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. Les spectres XPS fournis sont ceux réalisés au seuil du doublet **Sr 3d**. Pour ajuster les pics XPS, des fonctions  $\text{LA}(50,0)$  correspondant à la convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne ont été utilisées après retrait d'un fond de type Shirley. En fonction du type de terminaison, on peut décomposer le spectre XPS.

Dans le cas d'une terminaison de surface de type **SrO**, on identifie des composantes de surface (en **bleu**) et des composantes de volume (en **rose**) [127]. Ces deux types de composantes sont essentielles pour réaliser un ajustement satisfaisant. En effet, l'usage seul de Sr en volume ne convient pas aux données expérimentales. L'écart en énergie entre ces deux composantes est de  $0.7 \text{ eV}$ , valeur qui a été fixée pour l'ajustement, ce qui est en adéquation avec des calculs théoriques. De plus, l'écart en énergie entre les composantes de volume est fixé à  $1.74 \text{ eV}$ . Les valeurs de largeurs à mi-hauteur des composantes sont d'environ  $0.97 \text{ eV}$  pour la composante



de volume et 1.35 eV pour celle de surface. L'aire des composantes de  $3d_{3/2}$  est toujours égale à  $2/3$  de l'aire des composantes de  $3d_{5/2}$ .

Cependant, dans le cas d'un substrat **brut** et d'un substrat avec une terminaison **TiO<sub>2</sub>**, les données ne permettent pas de mettre en évidence de composantes de surface. Si on impose les mêmes paramètres d'ajustement que pour la terminaison SrO, alors les composantes Sr en surface ont une largeur à mi-hauteur très petite, ce qui n'a pas de sens physique. Donc on utilise uniquement des composantes Sr en volume (en rose) pour ajuster ces spectres XPS, ce qui est très bien en accord avec les données expérimentales comme on peut le voir en **figure 3.2a** et **figure 3.2c**.



**Figure 3.2** – Spectres XPS avec les ajustements au seuil du Sr 3d pour des substrats de SrTiO<sub>3</sub>(001) préparés de différentes manières **(a)** pour un substrat brut non traité. **(b)** pour une terminaison de surface de type SrO. **(c)** pour une terminaison de surface de type TiO<sub>2</sub>.

Lorsque l'angle d'incidence est faible (à 10 ° sur les mesures), on est davantage sensible à la surface. Pour l'échantillon de terminaison de surface de type **SrO** en **figure 3.2b**, on s'aperçoit de la présence de Sr de surface pour tous les angles et encore davantage lorsque l'angle est faible. Il y a donc une importante présence de Sr en surface que l'on peut quantifier par la proportion de Sr dit en surface par rapport à la quantité totale de strontium. Pour un angle de 10 °, ce rapport vaut 30 %, alors qu'il ne vaut que 15 % pour un angle d'incidence de 90 °. Avec ces données, on peut aussi déterminer le rapport de la quantité de strontium en surface par rapport à sa quantité en volume pour chaque angle d'incidence. L'évolution de ce rapport pour les différents angles d'incidence est ajustée à l'aide d'un modèle théorique mis au point par l'équipe de Bruno Domenichini, qui permet d'en déduire le taux de recouvrement en SrO de 100 %. Par ailleurs, pour l'échantillon dont la terminaison de surface est de type **TiO<sub>2</sub>**, la composante de Sr de surface est inexistante pour les 2 angles d'incidence, comme pour le substrat non traité. Ainsi, on peut en conclure que pour le traitement chimique permettant une terminaison de type TiO<sub>2</sub>, il n'y a pas de Sr pour la dernière couche; tandis qu'on peut confirmer la présence de Sr de surface pour la terminaison de type SrO.

Ces mesures nous ont permis de s'assurer de la terminaison de surface des substrats de SrTiO<sub>3</sub>(001) utilisés pour les dépôts. La nature de cette terminaison est particulièrement importante pour les dépôts de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>.

Avant toute mise en place d'un échantillon dans une chambre de dépôt, que ce soit la PLD ou la MBE, l'échantillon est nettoyé selon la procédure suivante : rinçage à l'isopropanol, puis à l'acétone et enfin à l'eau distillée et séchage à l'azote.



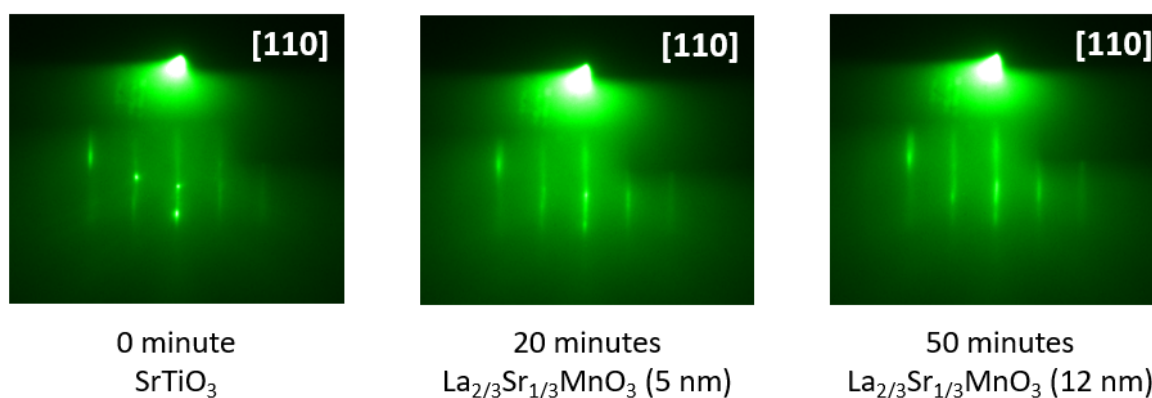
### 3.1.3 . Dépôts de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$

Ce dépôt est réalisé pour la plupart des échantillons. Il permet d'ajouter sur le substrat une couche fine de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) de l'ordre de 12 nm d'épaisseur. Le rôle de cette couche est de servir d'électrode, c'est une couche conductrice pour les mesures ferroélectriques.

La couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  est déposée par la technique d'**ablation laser pulsé**. Ce matériau est particulièrement adapté pour être déposé sur le substrat de  $\text{SrTiO}_3(001)$ . En effet, à température ambiante le paramètre de maille de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  valant 0.3876 nm [128] est très proche de celui de  $\text{SrTiO}_3$  qui vaut 0.3905 nm [129]. La croissance est bien épitaxiale selon le plan (001) de la pérovskite, les deux matériaux ayant le même type de structure.

L'échantillon est collé sur le porte-échantillon à l'aide de laque d'argent. Durant le dépôt, l'ensemble est élevé à la température de 700 °C. De ce fait, la laque d'argent s'agglomère à l'arrière de l'échantillon et devient impossible à retirer. Ces échantillons ne pourront pas servir dans le cadre de mesure optique en transmission.

Durant la croissance, le contrôle du dépôt se fait grâce à l'observation des clichés de diffraction RHEED selon l'azimuth [110] présentés en **figure 3.3**. L'échantillon est fixé, il est donc uniquement possible d'avoir le cliché de diffraction selon une direction.

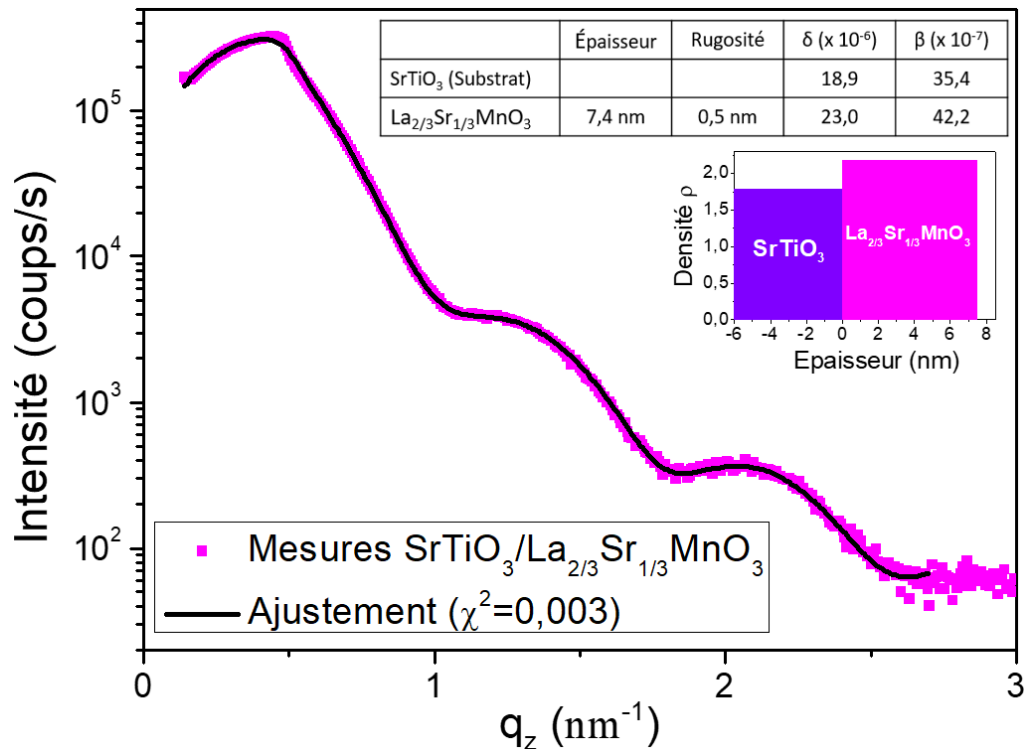


**Figure 3.3** – Clichés de diffraction RHEED au cours du dépôt de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  par PLD sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3(001)$ .

On constate que l'on observe des **tiges nettes et bien définies** tout au long de la croissance. Cette dernière est bien **bidimensionnelle (2D) et épitaxiale**.

Des analyses XPS *ex situ* permettent aussi de confirmer la bonne stœchiométrie des films de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

Par ailleurs, après le dépôt le film mince est aussi caractérisé par **reflectivité des rayons X** comme présenté en **figure 3.4** (données pour un film d'environ 7.4 nm d'épaisseur). Ce type de mesure permet de déterminer le temps de dépôt nécessaire pour ensuite faire croître des couches d'épaisseurs souhaitées. On s'assure également de la faible rugosité des couches.



**Figure 3.4** – Courbe de réflectivité des rayons X pour un dépôt de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001) avec le meilleur ajustement obtenu. Le profil de densité est fourni en encart, ainsi que le tableau avec les paramètres de l’ajustement (détails de la signification des paramètres en **sous-sous-section 2.2.2.2**).

## CONCLUSION

### 3.1 Préparation des substrats pour les croissances

Dans cette partie, le traitement chimique réalisé sur les substrats de SrTiO<sub>3</sub>(001) destinés à des dépôts de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> a été présenté. Les détails des conditions de croissance par PLD de cette couche conductrice sont fournis avec les premières caractérisations par diffraction RHEED et réflectivité des rayons X.

Dans la suite, l’intérêt est porté sur la croissance et les premières caractérisations des couches ferroélectriques et ferrimagnétiques au cœur du sujet d’étude.

### 3.2 . Dépôts d’oxyde de référence BaTiO<sub>3</sub> et d’oxynitrures N:BaTiO<sub>3</sub>

#### 3.2.1 . Conditions de croissance

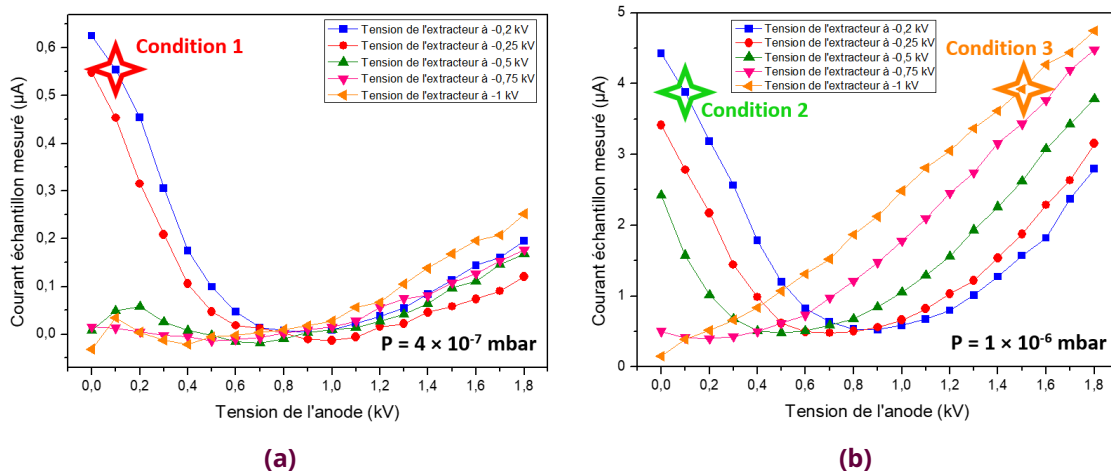
Les dépôts de BaTiO<sub>3</sub> et N:BaTiO<sub>3</sub> ont eu lieu sous ultravide avec une pression au sein de l’enceinte d’**épitaxie par jets moléculaires** pendant le dépôt qui correspond à la pression partielle d’azote pour les oxynitrures ou d’oxygène pour les oxydes qui vaut typiquement entre 10<sup>-6</sup> et 10<sup>-7</sup> mbar.

Pour commencer, l’échantillon servant au dépôt est transféré dans l’enceinte MBE qui est dotée d’un four, puis chauffé à environ 450 °C. Il peut s’agir d’un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001) ou d’un

échantillon sur lequel une couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  a déjà été déposée en PLD. Il est exposé au plasma d'oxygène haute brillance avec un baratron réglé à 1.3 tours à une puissance de 350 W pendant environ 90 minutes. Cette étape permet d'éliminer les impuretés présentes sur la surface de l'échantillon, en particulier les atomes de carbone qui sont éliminés par formation de molécules de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et de monoxyde de carbone  $\text{CO}$ . Cette étape de nettoyage joue bien son rôle, en effet on a vérifié par AES au début de la thèse qu'il ne restait plus de carbone après préparation. Pendant le nettoyage, les sources sont montées en températures. Pour tous les types de dépôt effectués durant la thèse, les sources de baryum et de titane ont été utilisées dans les mêmes conditions. La source de baryum est réglée à 419 °C ce qui correspond à un flux de 0.73 Å/min. La source de titane est réglée par le contrôle du courant à 11.52 A à un flux équivalent à celui du baryum. La très haute température d'évaporation du titane donne lieu à une forte radiation thermique qui empêche la calibration du flux de titane par micro balance à quartz. À l'issue du nettoyage par plasma d'oxygène, en basculant le manipulateur, l'échantillon est positionné hors d'atteinte du flux provenant des sources. Les caches devant les sources sont retirés. Une fois que les sources sont stabilisées, le substrat est basculé dans le flux. C'est à partir de ce moment que le dépôt est chronométré.

Pour les échantillons de **référence**  $\text{BaTiO}_3$ , on dépose du baryum et du titane assistés par plasma atomique d'oxygène afin de réaliser les couches minces. Dans ce cas, le plasma d'oxygène est réglé à 3.1 tours de baratron à 350 W. La pression au cours du dépôt est de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar.

Pour les échantillons d'**oxynitrides**  $\text{N:BaTiO}_3$ , on dépose du baryum et du titane uniquement assistés par le plasma atomique d'azote. Il n'y a pas d'oxygène introduit durant la croissance. On retrouve cependant bien de l'oxygène dans les couches minces, son origine est détaillée par la suite (**sous-sous-section 3.2.3.2**). Pour ce faire, plusieurs conditions de fonctionnement du plasma atomique d'azote ont été étudiées. Ces conditions ont été choisies grâce à une étude d'abaques de courbes de calibration de la source plasma azote fournis en **figure 3.5**.



**Figure 3.5** – Courbes de calibration de la source plasma d'azote représentant le courant échantillon mesuré en fonction de la tension de l'anode pour différentes tensions de l'extracteur **(a)** pour une pression de  $P = 4 \times 10^{-7}$  mbar. **(b)** pour une pression de  $P = 1 \times 10^{-6}$  mbar.

Les valeurs du courant mesuré sur un échantillon en fonction des tensions de l'anode et de l'extracteur sont relevés. Cela a permis de choisir les conditions d'utilisation de cette source pour les dépôts, avec soit de faibles valeurs, soit des valeurs fortes pour les tensions de l'anode et de l'extracteur. Il s'agit des échantillons en **condition 1**, **condition 2** et **condition 3** qui seront utilisés tout au long de cette thèse.

Pour les différents types de dépôts, les valeurs de pression ainsi que les valeurs pour les tensions à l'anode et à l'extracteur (dans le cas de la source plasma d'azote) sont précisées dans le **tableau 3.1**.

Échantillons	Conditions de dépôt	Courant échantillon
<b>Référence</b>	<b>Ba, Ti et O</b> ( $P \approx 10^{-7}$ mbar et 3.1 tours de baratron à 350 W)	
<b>Condition 1</b>	<b>Ba, Ti et N</b> ( $P = 4 \times 10^{-7}$ mbar et <b>anode</b> 0.1 kV / <b>extracteur</b> -0.2 kV)	0.55 $\mu$ A
<b>Condition 2</b>	<b>Ba, Ti et N</b> ( $P = 1 \times 10^{-6}$ mbar et <b>anode</b> 0.1 kV / <b>extracteur</b> -0.2 kV)	3.87 $\mu$ A
<b>Condition 3</b>	<b>Ba, Ti et N</b> ( $P = 1 \times 10^{-6}$ mbar et <b>anode</b> 1.5 kV / <b>extracteur</b> -1.0 kV)	3.92 $\mu$ A

**Table 3.1** – Conditions de croissance pour les dépôts de BaTiO<sub>3</sub> et de N:BaTiO<sub>3</sub>.

### 3.2.2 . Caractérisations structurales

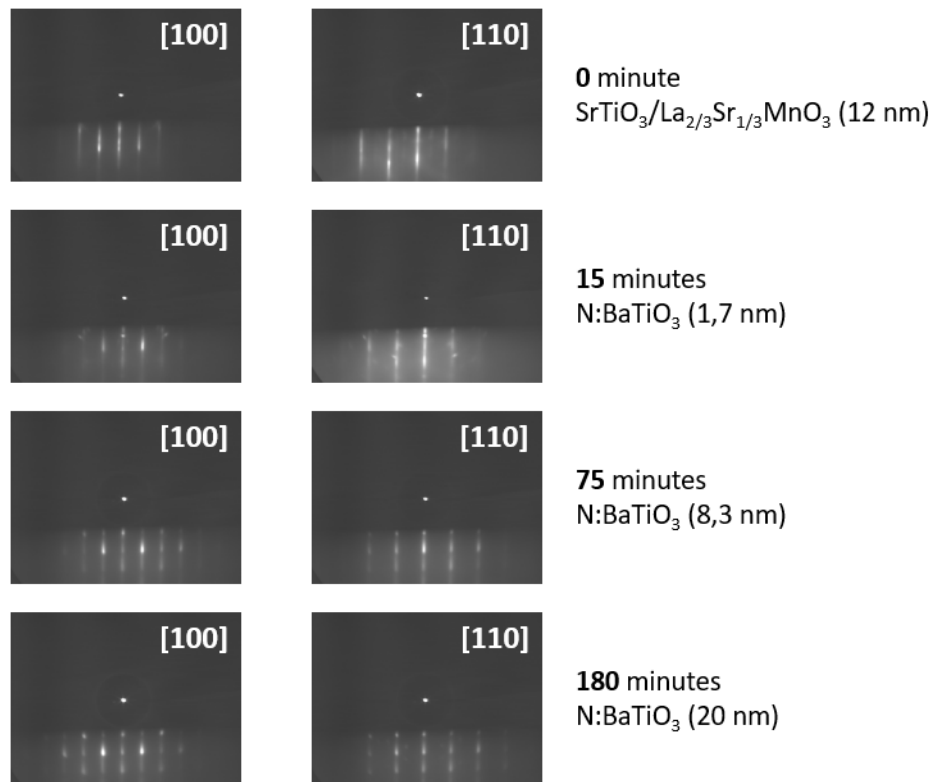
#### 3.2.2.1 . Diffraction d'électrons RHEED *in situ*

Durant la croissance MBE, l'acquisition des **clichés RHEED** en temps réel permet un suivi du dépôt. Le substrat SrTiO<sub>3</sub>(001) a une structure cristalline pérovskite dont le **paramètre de maille dans le plan a** est très proche de celui du La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> comme expliqué précédemment. Ce dernier a aussi une valeur proche de celui du BaTiO<sub>3</sub> qui vaut 0.3992 nm dans le plan à température ambiante [129]. Il en est de même pour le dépôt d'oxynitrures N:BaTiO<sub>3</sub>, où seul certains atomes d'oxygène ont été remplacés par des atomes d'azote dans la maille pérovskite. De plus, dans les cas où il n'y a pas de couche conductrice de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> entre le dépôt de la couche ferroélectrique et le substrat, le substrat utilisé est toujours SrTiO<sub>3</sub>(001) dont le paramètre de maille vaut 0.3905 nm à température ambiante. Cette valeur est encore une fois proche de celle de la couche déposée par MBE. Ainsi dans chaque cas, le désaccord de paramètre de maille est faible. Cela favorise la croissance épitaxiale selon le plan (001) de l'ensemble des couches.

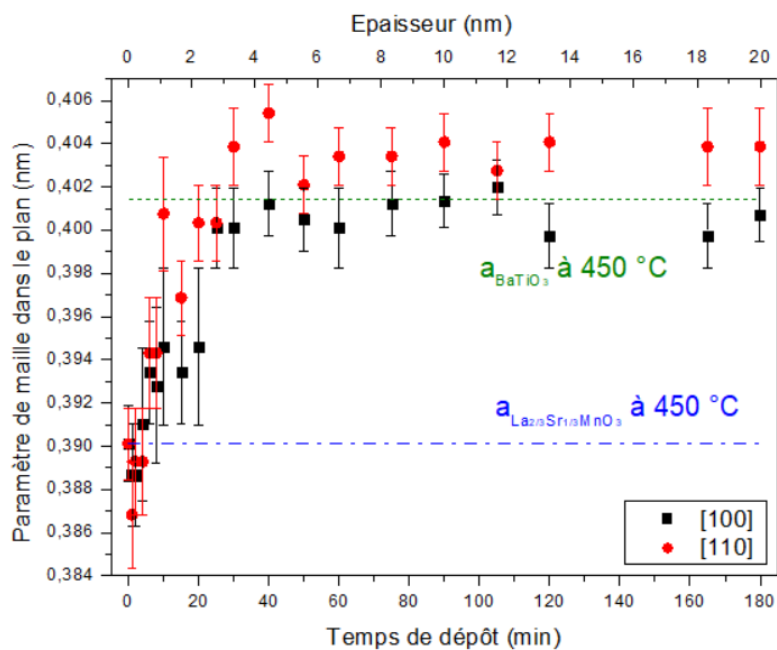
La **figure 3.6** présente les clichés de diffraction selon les azimuths [100] et [110] pour un dépôt d'oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> selon la **condition 1**.

On note que durant les 15 premières minutes, les clichés RHEED se dégradent légèrement, c'est le cas pour tous les dépôts en particulier pour ceux d'oxynitrures par rapport au BaTiO<sub>3</sub> de référence. Mais ensuite, la situation s'améliore et on observe des motifs RHEED contrastés avec des lignes nettes et bien définies. Ainsi, on peut en conclure que la croissance est **bidimensionnelle et épitaxiée**. Les films minces élaborés sont bien **crystallisés**.

À partir de l'ensemble des images RHEED enregistrées, on peut en déduire l'évolution du paramètre de maille dans le plan, comme cela est présenté dans la **figure 3.7**. En effet connaissant les paramètres de maille à température ambiante, on peut en déduire la valeur des paramètres de maille à la température de croissance de 450 °C qui valent respectivement 0.3895 nm, 0.4014 nm pour La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> et BaTiO<sub>3</sub>. Ces valeurs, correspondant aux tracés en pointillés en **figure 3.7**, sont obtenues grâce aux coefficients de dilatation thermique valant  $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [130] pour La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> et  $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [129] pour l'ensemble des autres matériaux étudiés. Pour le premier cliché, on considère que le paramètre de maille correspond à celui attendu pour du La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>.



**Figure 3.6** – Clichés de diffraction RHEED obtenus à plusieurs stades de la croissance de N:BaTiO<sub>3</sub> dans la **condition 1** sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> de 12 nm déposée au préalable en PLD sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001) selon les azimuts [100] et [110].



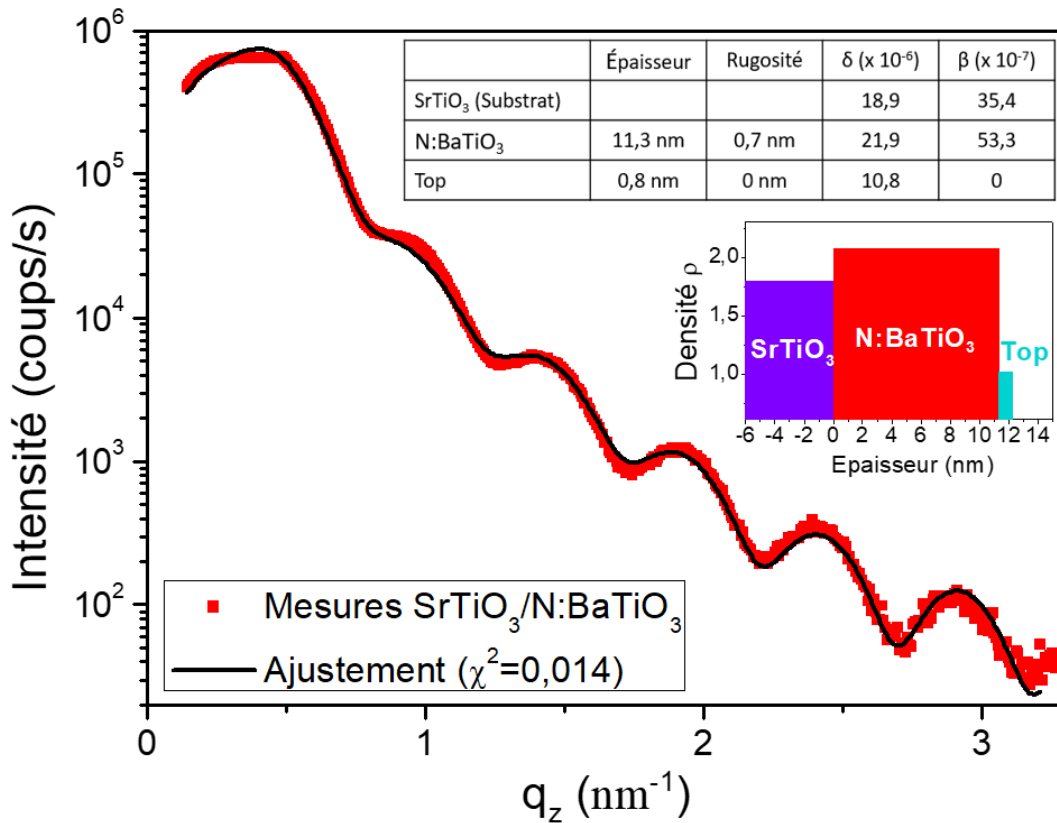
**Figure 3.7** – Évolution du paramètre de maille dans le plan pour un dépôt d'oxy-nitru-re N:BaTiO<sub>3</sub>(20 nm) dans la **condition 1** sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(12 nm) déposée au préalable en PLD sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001).

Pour l'ensemble des dépôts de référence de BaTiO<sub>3</sub> et d'oxynitrures N:BaTiO<sub>3</sub>, les couches sont toujours relaxées à la fin de la croissance des films minces, qu'il y ait ou non la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>. Pour les échantillons avec une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>, le paramètre de maille dans le plan demeure pseudomorphique pendant 10 min (1.1 nm) et on a relaxation complète dès 30 min (3.3 nm) de croissance.

### 3.2.2.2 . Réflectivité et diffraction des rayons X *ex situ*

Après dépôt, une fois l'échantillon sorti de la chambre de croissance, on peut caractériser rapidement la structure par des mesures *ex situ* de **réflectivité et de diffraction des rayons X**. L'ensemble des mesures présentées ici ont été réalisées en utilisant des rayons X issus d'une anode de Cu de longueur d'onde 0.154 nm.

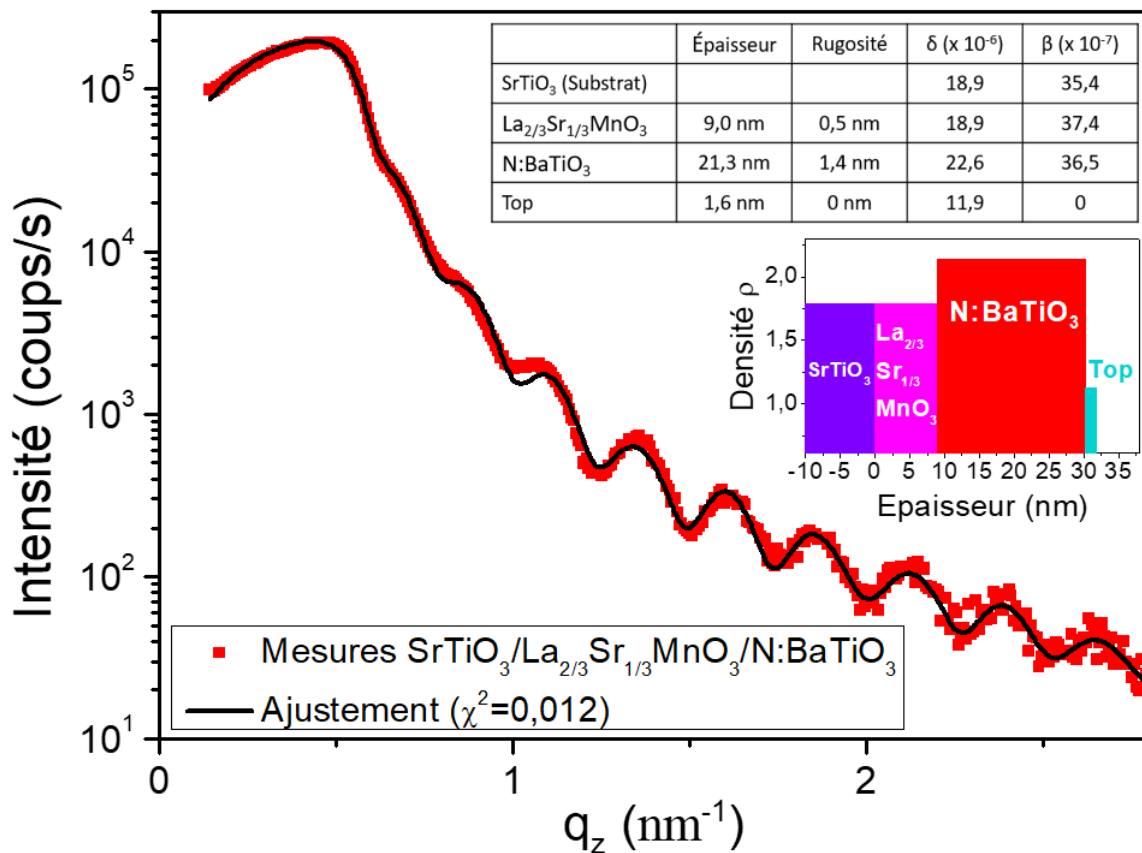
Je présente ici d'abord en **figure 3.8** la mesure de la courbe de réflectivité avec le meilleur ajustement obtenu pour un échantillon d'oxynitruure en **condition 1** déposé directement sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001). Cette mesure sans la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> permet de trouver plus facilement les paramètres d'ajustement, afin de modéliser de façon appropriée les structures complètes par la suite.



**Figure 3.8** – Courbe de réflectivité des rayons X pour un dépôt d'oxynitruure N:BaTiO<sub>3</sub> dans la **condition 1** sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001) avec le meilleur ajustement obtenu. Le profil de densité est fourni en encart, ainsi que le tableau avec les paramètres de l'ajustement.

On s'aperçoit dans ce cas qu'un modèle à deux couches est employé pour ajuster de façon adéquate les données expérimentales. En effet, on a bien une couche de N:BaTiO<sub>3</sub> mais celle-ci est recouverte par une couche supérieure d'épaisseur inférieure au nanomètre. Il s'agit d'une couche de BaO comme déjà observé précédemment pour les échantillons d'oxyde BaTiO<sub>3</sub> élaborés au laboratoire [129]. Cette couche appelée « Top » est due aux conditions d'élaboration riche en Ba nécessaires afin d'assurer une croissance 2D.

La **figure 3.9** présente la courbe de réflectivité pour un dépôt d'oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> dans la **condition 1** sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> déposée au préalable en PLD sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001).



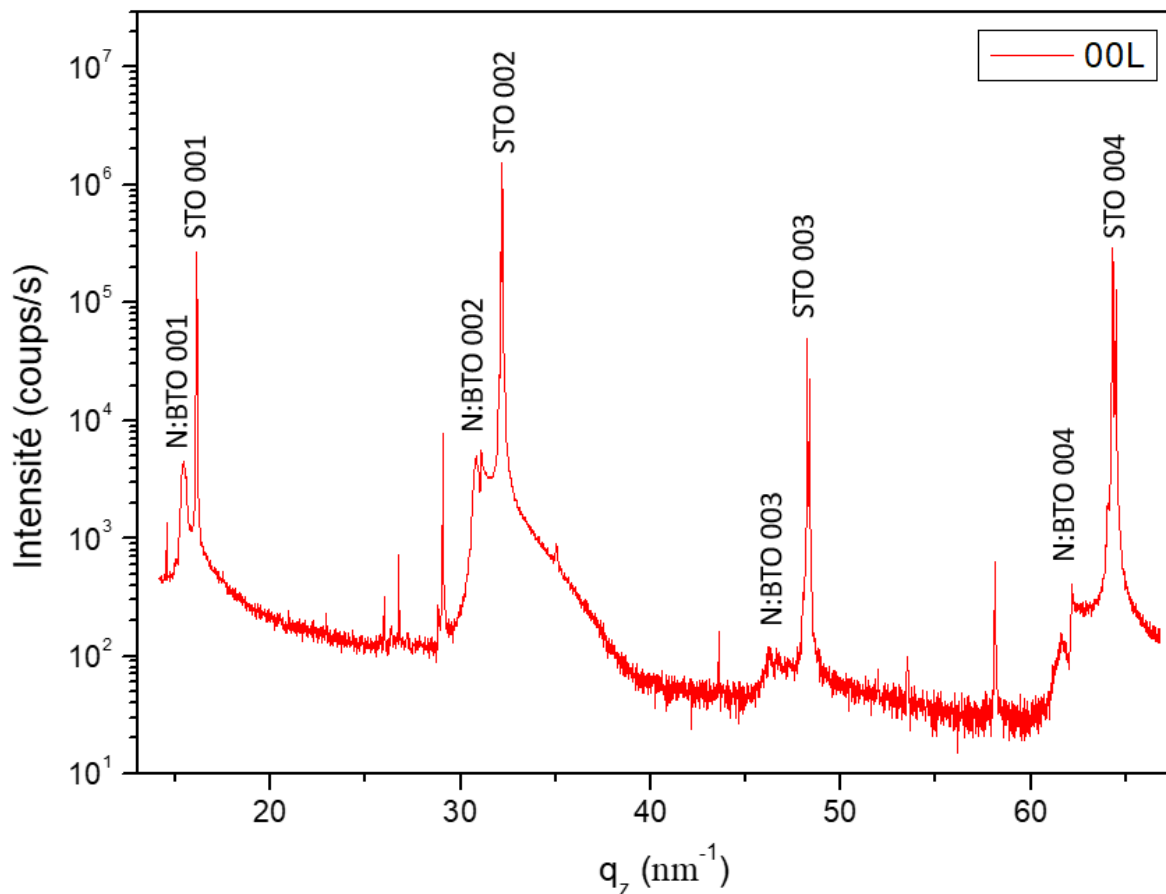
**Figure 3.9** – Courbe de réflectivité des rayons X pour un dépôt d'oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> dans la **condition 1** sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> déposée au préalable sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001) avec le meilleur ajustement obtenu. Le profil de densité est fourni en encart, ainsi que le tableau avec les paramètres de l'ajustement.

Dans ce cas, on modélise la courbe par un ensemble de trois couches, l'une pour le La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> (9.0 nm), une seconde pour le N:BaTiO<sub>3</sub> (21.3 nm) et enfin la couche supérieure « Top » (1.6 nm) déjà présente pour la structure sans La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>. Les paramètres obtenues pour le meilleur ajustement sont proches de ceux déterminés précédemment dans le cas de couches simples. Ces mesures permettent de connaître l'épaisseur des films minces ainsi que leur rugosité. On s'aperçoit que les valeurs de rugosité sont assez faibles, ce qui confirme la bonne qualité cristalline de ces couches.

Enfin, à l'aide du diffractomètre, il est possible de mesurer des courbes de diffraction. La **figure 3.10** fournit une mesure selon la direction spéculaire 00L à grand angle hors du plan pour l'échantillon SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/N:BaTiO<sub>3</sub> (**condition 1**). On note la présence d'artefacts liés à l'instrument de mesure.

Avec cette mesure, on identifie aisément les pics correspondant au substrat SrTiO<sub>3</sub> et plus difficilement ceux de la couche de N:BaTiO<sub>3</sub> déposée. Il est compliqué de déterminer leur position exacte et d'en déduire la valeur du paramètre de maille hors du plan avec cette mesure. De ce fait, les valeurs numériques ne sont pas données pour cette mesure, mais elles sont fournies en **sous-section 4.1.1** pour des mesures effectuées sur rayonnement synchrotron, qui se trouve mieux adapté pour l'étude de ce système.





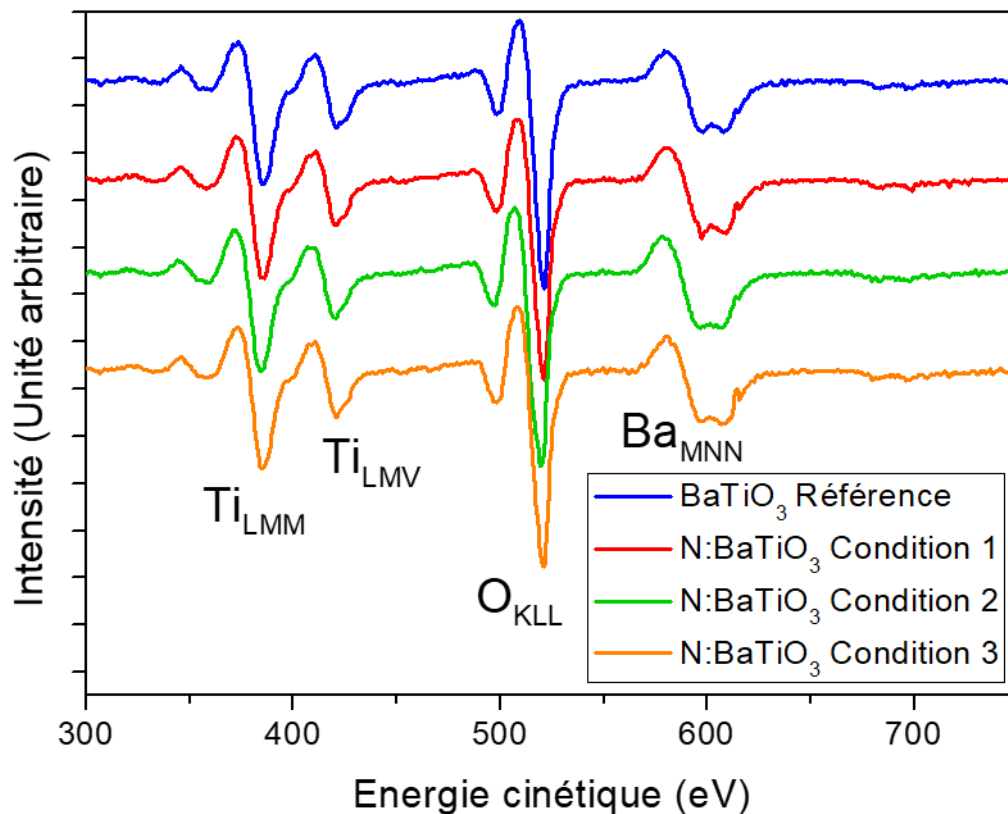
**Figure 3.10** – Courbe de diffraction spéculaire des rayons X selon la direction 00L pour un dépôt d’oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> de 23 nm dans la **condition 1** sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> de 9 nm déposée au préalable sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001) avec indexation des pics.

Ces mesures, réalisées sur un diffractomètre de laboratoire de la Plateforme Matière Condensée et Matériaux, nous confirment la bonne qualité structurale des couches minces. Elle permettent aussi de connaître l’épaisseur des films minces ainsi que leur rugosité. On s’aperçoit que les valeurs de rugosité sont assez faibles, ce qui confirme la bonne qualité cristalline de ces couches. Des mesures plus approfondies de diffraction de rayons X ont été effectuées sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL et seront présentées dans la **section 4.1**. Elles permettront en particulier de déterminer les paramètres de maille dans le plan et hors du plan.

### 3.2.3 . Caractérisations chimiques *in situ*

#### 3.2.3.1 . Spectroscopie d’électrons Auger

Dans un premier temps, la **spectroscopie d’électrons Auger** a permis d’obtenir des informations *in situ* directement après le dépôt concernant la composition des couches minces. La **figure 3.11** présente les spectres Auger obtenus à la fin de la croissance des couches d’oxynitrides dans les différentes conditions d’étude de la source plasma d’azote et en comparaison avec un échantillon d’oxyde BaTiO<sub>3</sub>. Les spectres ont été normalisés par rapport au pic LMM du titane, ce dernier ayant été introduit de la même façon pour chaque échantillon. Ces différentes couches ont la même épaisseur (environ 20 nm) et ont été déposées sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> déposée au préalable en PLD sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001).



**Figure 3.11** – Spectres Auger normalisés pour des échantillons avec des dépôts d'environ 20 nm d'oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> dans les différentes condition d'usage de la source d'azote et de BaTiO<sub>3</sub> sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(12 nm) déposée au préalable en PLD sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001).

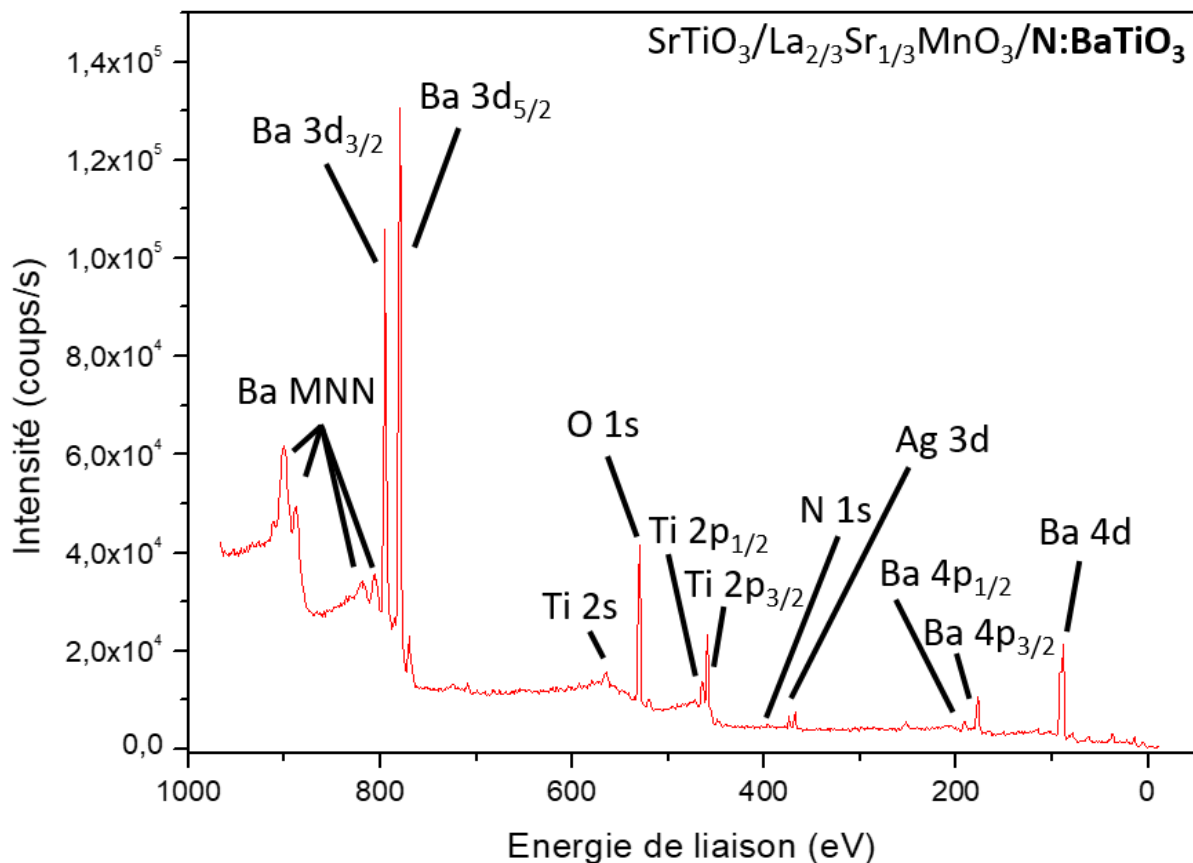
En comparant les spectres Auger obtenus, on constate une grande similitude entre le spectre de référence et les spectres correspondant aux dépôts d'oxynitrides. On identifie la présence de titane, de baryum et d'oxygène dont les pics sont indexés sur la **figure 3.11**.

Avec cette technique de spectroscopie, il est possible de vérifier la stœchiométrie des films minces déposés. On a accès au rapport Ti/Ba, calculé en prenant compte de la hauteur des pics de Ti<sub>LMM</sub> et Ba<sub>MNN</sub>. On obtient 1.74; 1.53; 1.55 et 1.60 respectivement pour la **référence** de BaTiO<sub>3</sub>; les **oxynitrides** déposés en **conditions 1, 2 et 3**. En théorie, ce rapport devrait valoir 1, mais ce n'est pas le cas pour les couches minces élaborées au laboratoire. En effet, comme déjà observé précédemment [129], les échantillons se terminent par une couche BaO, donc riche en baryum et déficitaire en titane. Cette technique d'étude étant très sensible à la surface, on peut en conclure que la couche terminale des films est de l'oxyde de baryum avec ces conditions de croissance.

À ce stade, cette technique ne permet pas de montrer la présence d'azote dans les couches minces déposées. En effet, les électrons Auger correspondant à l'azote sont émis à une énergie cinétique similaire à ceux du titane et la section efficace de l'azote est trop faible. De plus, comme il y a beaucoup moins d'azote que de titane dans la couche, les électrons Auger issus de l'azote ont une intensité plus faible. L'ensemble de ces raisons explique qu'il n'est pas possible de vérifier la présence d'azote avec la méthode de spectroscopie d'électrons Auger. Cette technique d'analyse *in situ* nous indique que les couches d'oxynitrides sont de composition chimique très proche de celle de l'oxyde BaTiO<sub>3</sub> et ne permettent pas de conclure concernant la présence d'azote dans les films minces.

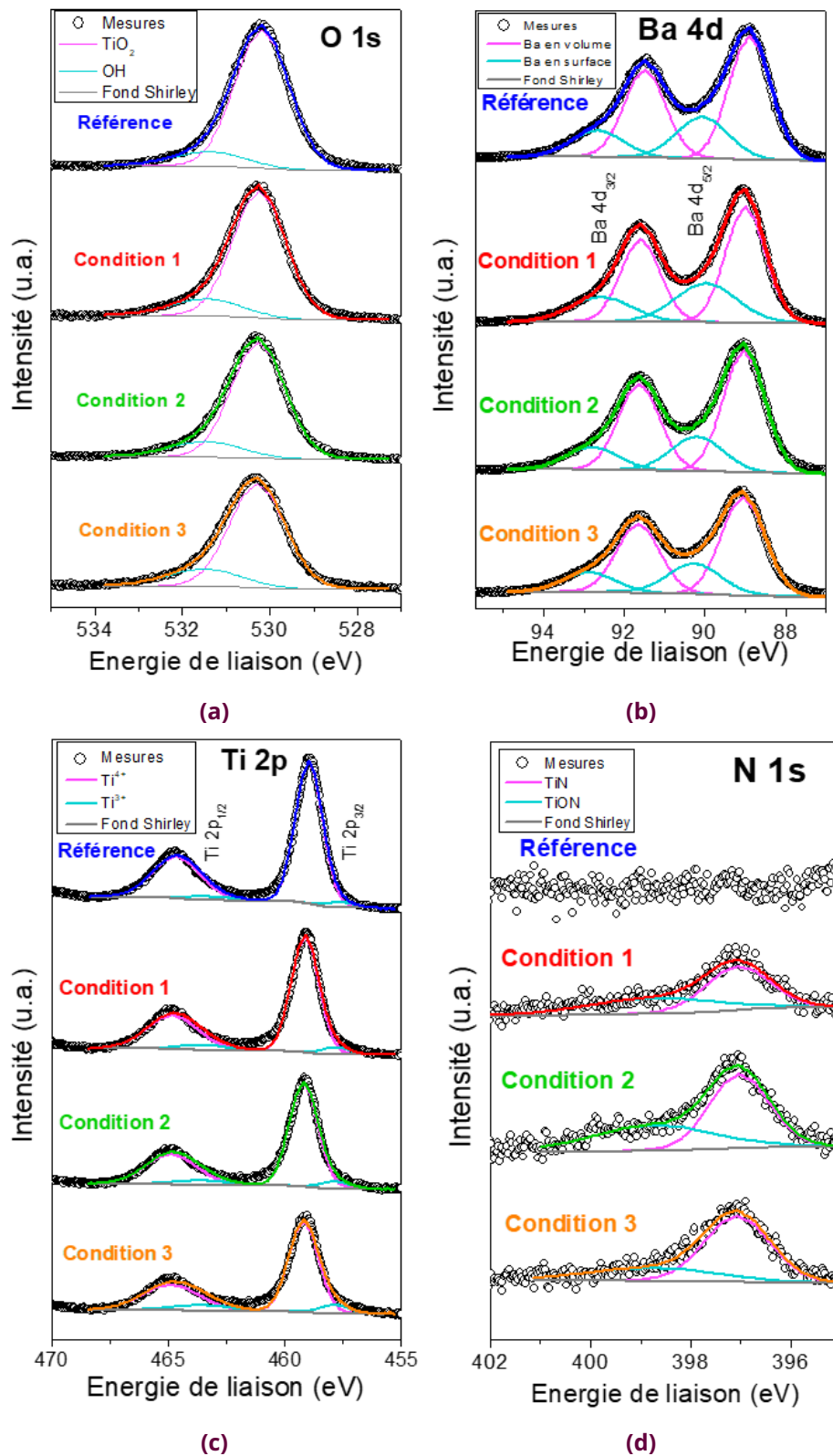
### 3.2.3.2 . Spectroscopie de photoélectrons XPS

Pour avoir *in situ* des informations plus précises sur la composition chimique des couches, des mesures de **spectroscopie de photoélectrons XPS** ont été effectuées. Cette étude donne accès à une quantification des éléments déposés et permet de s'assurer de la présence d'azote dans les couches d'oxynitrures. L'anode d'aluminium est utilisée pour étudier ces couches. La **figure 3.12** présente un spectre XPS pour un dépôt d'oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> avec un balayage large. On identifie bien la présence de baryum, de titane, d'oxygène et une mesure au seuil de l'azote est effectuée pour certifier sa présence dans les couches minces d'oxynitrures.



**Figure 3.12** – Spectre XPS avec un large balayage d'un dépôt de N:BaTiO<sub>3</sub> de 23 nm dans la **condition 1** sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(9 nm) déposée au préalable en PLD sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001).

Les spectres enregistrés au seuil des différents éléments sont fournis en **figure 3.13** pour les différents types d'échantillons, c'est-à-dire pour une **référence** de BaTiO<sub>3</sub> et des dépôts d'oxynitrures N:BaTiO<sub>3</sub> en **conditions 1, 2 et 3**. Les spectres ont été analysés à l'aide du logiciel CasaXPS. Des courbes de type lorentzienne asymétrique LA(50,0) correspondant à la convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne ont été utilisées pour ajuster les pics XPS après soustraction d'un fond de type Shirley. En plus de pouvoir identifier les espèces présentes dans les films minces, cette technique d'analyse chimique permet de quantifier la proportion d'éléments présents dans les couches *in situ* comme cela est indiqué dans le **tableau 3.2**.



**Figure 3.13** – Spectres XPS d'un échantillon de 23 nm de **référence** de BaTiO<sub>3</sub> et de dépôts d'oxynitrures N:BaTiO<sub>3</sub> de 23 nm en **conditions 1, 2 et 3**. Ces dépôts ont été effectués sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> d'environ 10 nm déposée au préalable en PLD sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001) **(a)** spectre au seuil de l'oxygène O 1s. **(b)** spectre au seuil du titane Ti 2p. **(c)** spectre au seuil du baryum Ba 4d. **(d)** spectre au seuil de l'azote N 1s.

Échantillons	O 1s	Ba 4d	Ti 2p	N 1s
<b>Référence</b>	55.8 %	27.0 %	17.2 %	
<b>Condition 1</b>	55.5 %	27.5 %	16.3 %	0.7 %
<b>Condition 2</b>	54.3 %	29.0 %	16.0 %	0.7 %
<b>Condition 3</b>	56.0 %	26.7 %	16.3 %	1.0 %

**Table 3.2** – Quantification des éléments présents pour les dépôts de BaTiO<sub>3</sub> et de N:BaTiO<sub>3</sub>.

Pour les spectres XPS en **figure 3.13a** correspondant à **O 1s** [131, 132], on peut décomposer chaque spectre en deux contributions : celle à 530.2 eV (en **rose** appelée TiO<sub>2</sub>) correspond aux liaisons entre O<sup>2-</sup> et Ti<sup>4+</sup> et celle à 531.4 eV (en **bleu** nommée OH) est associée aux hydroxydes de surface qui sont très favorisés dans le cas de lacunes d'oxygène en surface [133]. L'écart en énergie entre ces deux pics est fixé à 1.2 eV et la large à mi-hauteur de la composante OH est multiplié par un facteur 1.3 par rapport à celle de TiO<sub>2</sub> [131].

On constate que les spectres XPS pour l'échantillon d'oxyde BaTiO<sub>3</sub> et pour ceux d'oxynitrures N:BaTiO<sub>3</sub> sont très similaires. Ce qui est remarquable, notamment car l'oxygène n'est pas introduit durant la croissance des oxynitrures, mais il provient en réalité du substrat de SrTiO<sub>3</sub>(001). En effet, on dépose du baryum et du titane, la couche est donc totalement déficiente en oxygène. Il a été montré [134] que l'énergie d'activation de la diffusion d'oxygène dans une maille avec des lacunes est plus faible pour SrTiO<sub>3</sub> que pour BaTiO<sub>3</sub> pour une concentration de lacunes équivalente. De plus, cette valeur d'énergie d'activation est d'autant plus faible que le déficit d'oxygène est grand, ce qui est le cas pour les dépôts réalisés. Ainsi, la diffusion d'oxygène est favorable du substrat SrTiO<sub>3</sub> vers la couche déposée. Ces résultats montrent aussi que la diffusion d'oxygène se fait aussi à travers la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>.

Les spectres XPS du doublet **Ba 4d** sont présentés en **figure 3.13b**. Ba 4d<sub>5/2</sub> et Ba 4d<sub>3/2</sub> sont localisés respectivement à 89.0 eV et 91.6 eV. L'écart de 2.6 eV a été fixé pour l'ajustement [135]. Pour chaque pic, on distingue deux composantes séparées d'environ 1.2 eV, écart en énergie non imposé pour obtenir le meilleur ajustement. L'une de ces composantes en **rose**, celle à plus basse énergie, correspond à du baryum en volume et l'autre en **bleu**, à plus haute énergie est attribuée à du baryum en surface. Pour chaque type de composante, la largeur à mi-hauteur a été fixée afin d'être identique. En moyenne pour la composante de baryum en volume la largeur à mi-hauteur vaut 1.2 eV et elle est égale à 1.6 eV pour la composante surfacique de baryum.

On observe une grande similitude entre les spectres XPS au seuil du baryum, qu'il s'agisse d'échantillons de référence ou d'oxynitrures dans différentes conditions d'élaboration. De plus, on sait que les échantillons élaborés ont une terminaison de surface par un plan BaO [135], ce qui explique le fait que la quantité de baryum soit supérieure à celle de titane d'après les données fournies dans le **tableau 3.2**.

Les spectres XPS du doublet **Ti 2p** sont fournis en **figure 3.13c**. Les pics à 459.1 eV et 464.8 eV correspondent respectivement à Ti 2p<sub>3/2</sub> et Ti 2p<sub>1/2</sub>. L'écart de 5.7 eV est fixé pour l'ajustement [136]. Pour chaque pic, on peut identifier deux contributions : celle à plus haute énergie de liaison est attribuée à du Ti<sup>4+</sup> et celle fixée à 1.3 eV de la précédente qui correspond à du Ti<sup>3+</sup> [137, 138]. Pour la composante Ti<sup>3+</sup> de chaque pic, la largeur à mi-hauteur a été imposée pour être identique à celle de la composante Ti<sup>4+</sup> du même pic. La présence de la composante Ti<sup>3+</sup> s'explique par le fait que certains Ti<sup>4+</sup> sont transformés en Ti<sup>3+</sup> pour compenser les lacunes d'oxygène pour tous les types d'échantillons, mais aussi pour s'adapter au déséquilibre de charge lié à la présence d'azote dans le cas des couches d'oxynitrures.

On s'aperçoit que pour les oxynitrides la quantité de  $Ti^{3+}$  par rapport à celle de  $Ti^{4+}$  est plus importante que pour un échantillon de  $BaTiO_3$  ne contenant pas d'azote. On peut quantifier cette différence en comparant la valeur du rapport  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  pour les différents types d'échantillons. Ce rapport vaut respectivement 0.05; 0.09; 0.10 et 0.15 pour l'échantillon de référence et les oxynitrides en conditions 1, 2 et 3. Cette évolution semble donc indiquer une concentration croissante d'azote dans les conditions 1, 2 et 3.

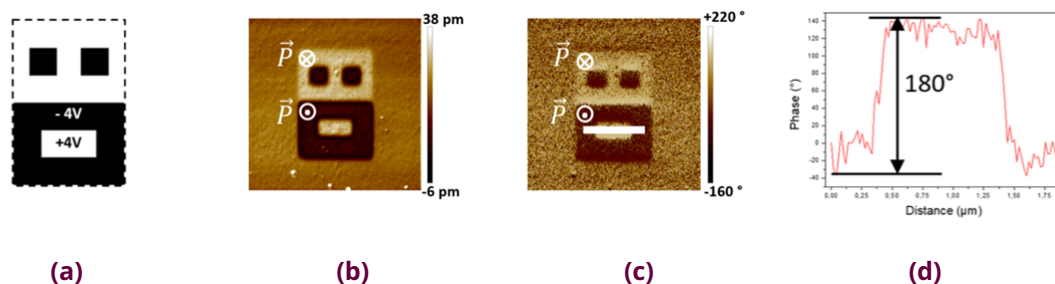
Enfin, la figure 3.13d présente les spectres XPS N 1s pour l'ensemble des échantillons. On s'aperçoit qu'il n'y a pas d'azote dans la couche d'oxyde  $BaTiO_3$  tandis qu'on peut certifier la présence d'azote pour les échantillons d'oxynitrides. Pour ces derniers, il est possible de décomposer chaque spectre à l'aide de deux composantes [139]. À 397.1 eV (en rose appelé TiN), il s'agit de l'azote sous forme nitrure impliqué dans les liaisons Ti-N [140]. Dans ce cas, les atomes d'azote sont en substitution dans la maille, c'est-à-dire que certains atomes d'oxygènes ont été remplacés par des atomes d'azote suite au dopage [141]. On peut ensuite identifier une deuxième composante à 398.8 eV (en bleu appelé TiON), l'écart en énergie de 1.7 eV a été fixé lors du traitement des résultats [142]. La largeur à mi-hauteur de la composante TiON est fixée pour être égale au double de la composante TiN. Dans le cas de la composante TiON, il s'agit de l'azote présent dans les sites interstitiels que l'on peut appeler oxynitride impliqué dans les liaisons Ti-O-N [143]. Il a été suggéré que l'azote impliqué dans les liaisons Ti-N en substitution est surtout présent pour des conditions de croissance pauvres en oxygène, tandis que lors de croissance avec une atmosphère riche en oxygène il y a principalement de l'azote en interstition dans les liaisons Ti-O-N [144]. Pour les oxynitrides en conditions 1 et 2, il y a 60% de l'azote selon la composante TiN et 40% selon la composante TiON. Dans le cas de l'oxynitride en condition 3, il y a davantage d'azotes impliqués dans des liaisons TiN (70 %) que dans une configuration du type TiON (30 %).

Cette technique permet bien de certifier la présence d'azote dans les couches d'oxynitrides et leur absence dans l'échantillon de référence. On peut noter le faible pourcentage d'azote de l'ordre de 1 % introduit dans la maille pérovskite de  $BaTiO_3$ .

À ce stade avec les mesures XPS, on a essentiellement des modifications sur la composition du titane suite à l'introduction d'azote. On constate en effet, que l'oxynitride en condition 3, celui pour lequel le plus d'azote a été introduit (1 %) correspond bien à celui pour lequel la proportion de  $Ti^{3+}$  par rapport à celle de  $Ti^{4+}$  est la plus importante.

### 3.2.4 . Caractérisation physique par PFM

On s'assure par une mesure de **microscopie à force piézoélectrique** que les couches de  $BaTiO_3$  mais aussi d'oxynitrides  $N:BaTiO_3$  sont **ferroélectriques**. La figure 3.14 présente les résultats obtenus pour ces mesures pour un échantillon de  $N:BaTiO_3$  dans la condition 1.

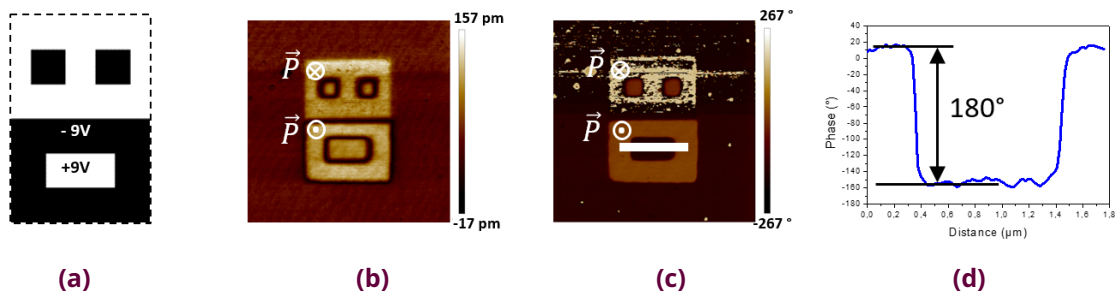


**Figure 3.14** – Mesures PFM pour un dépôt d'oxynitride  $N:BaTiO_3$  (12 nm) dans la condition 1 sur une couche de  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  déposée au préalable en PLD sur un substrat de  $SrTiO_3$ , image de  $3 \times 2 \mu m^2$  (a) motif utilisé avec en noir les zones écrites à -4 V et en blanc celles écrites à +4 V. (b) amplitude. (c) phase. (d) profil de phase le long de la ligne blanche indiquée en (c).



Les zones écrites au PFM présentent un contraste opposé sur l'image de phase pour les potentiels positifs et négatifs. D'après la **figure 3.14d**, la valeur de la différence de phase observée est de  $180^\circ$ , ce qui est la valeur attendue pour deux domaines ferroélectriques avec des polarisations électriques antiparallèles perpendiculaires à la surface. Ces mesures sont cohérentes avec l'existence de deux états de polarisations perpendiculaires ferroélectriques résiduels stables qui peuvent être écrits électriquement dans les deux directions. On constate que dans les zones non écrites, le signal PFM de phase est le même que dans celles écrites à  $+4$  V. Cela signifie que la couche de  $\text{N:BaTiO}_3$  a un état de polarisation préférentiel après la croissance qui est  $P_{down}$ . On peut remarquer que le signal PFM d'amplitude des zones  $P_{up}$  est bien plus faible que celui des zones  $P_{down}$ . Cela pourrait provenir d'une résistivité électrique plus faible dans ces états de polarisation, ou d'une rémanence moins bonne. Des observations similaires ont été faites pour tous les échantillons d'oxynitrides dans les **conditions 2 et 3**.

La **figure 3.15** illustre le cas de l'échantillon de **référence** d'oxyde, qui est lui aussi bien ferroélectrique comme attendu, cela a déjà été rapporté dans une étude précédente concernant le titanate de baryum [109]. Notons que la polarisation préférentielle est aussi  $P_{down}$  dans cet échantillon non dopé de **référence**.



**Figure 3.15** – Mesures PFM pour un dépôt d'oxyde  $\text{BaTiO}_3$  (12 nm) sur une couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  déposée au préalable en PLD sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$ , image de  $3 \times 2 \mu\text{m}^2$  **(a)** motif utilisé avec en noir les zones écrites à  $-9$  V et en blanc celles écrites à  $+9$  V. **(b)** amplitude. **(c)** phase. **(d)** profil de phase le long de la ligne blanche indiquée en **(c)**.

Afin d'étudier quantitativement la réponse ferroélectrique des couches à l'échelle macroscopique, des mesures complémentaires présentées en **section 5.1** ont été effectuées au C2N, après avoir intégré les couches dans une structure de condensateur.

## CONCLUSION

### 3.2 Dépôts d'oxyde de référence $\text{BaTiO}_3$ et d'oxynitrides $\text{N:BaTiO}_3$

Les conditions de croissance par MBE des films minces de  $\text{BaTiO}_3$  et de  $\text{N:BaTiO}_3$  ont été présentées. La caractérisation de ces couches s'est d'abord faite *in situ* par la technique de la diffraction d'électrons RHEED pour la structure, ainsi qu'avec les spectroscopies AES et XPS pour la chimie. Les valeurs d'épaisseurs et de rugosités des films ont été déterminées ensuite *ex situ* par réflectivité des rayons X. Ces études ont confirmées la bonne qualité cristalline des films minces, et ont permis de quantifier à 1% le pourcentage d'azote introduit dans les films minces d'oxynitrides élaborés par MBE. Des mesures par PFM ont permis de vérifier si l'ensemble des couches minces sont bien ferroélectriques comme attendu.



### 3.3. Dépôts de ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Après le dépôt de  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{N:BaTiO}_3$ , il est nécessaire d'ajouter une couche ferrimagnétique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , afin d'avoir une structure multiferroïque artificielle adaptée à l'opto-spintronique.

#### 3.3.1. Conditions de croissance

Les dépôts ont été réalisés avec la méthode d'**épitaxie par jets moléculaires** assistée d'un plasma atomique d'oxygène. La pression dans la chambre durant le dépôt est de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar. Ces dépôts de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été réalisés sur des échantillons dont la dernière couche est du  $\text{N:BaTiO}_3$  ou  $\text{BaTiO}_3$  et qui vient d'être déposée par MBE. Le four reste donc chaud à environ 450 °C pour l'échantillon. Dans ces cas, l'échantillon n'est pas exposé au plasma pour nettoyage car il n'y a pas de contaminations puisqu'il n'a pas été exposé à l'air. Dans le cas où l'on vient d'effectuer un dépôt d'oxynitride, il faut arrêter la source de plasma azote et mettre en route celle de plasma atomique d'oxygène. Si le dépôt précédent est un dépôt de référence d'oxyde  $\text{BaTiO}_3$ , alors la source plasma d'oxygène reste en fonctionnement. L'échantillon est basculé vers le haut en dehors des flux métalliques. Les caches devant les cellules de Knudsen de baryum et titane sont fermés et ceux de fer et de cobalt sont ouverts jusqu'à stabilisation des flux. La source de cobalt est utilisée à un flux de 0.15 Å/min grâce au réglage à 5.95 A soit une température affichée de 1144 °C. La source de fer est réglée à 8.95 A ce qui correspond à une température affichée de 1083 °C et à un flux de 0.30 Å/min. Durant le dépôt le plasma d'oxygène est réglé à 4 tours de baratron à 350 W, puis dès 10 minutes de dépôt, il est mis à 4.2 tours de baratron. Lorsque l'échantillon est basculé dans le flux, c'est le début du dépôt qui est chronométré.

#### 3.3.2. Caractérisations structurales

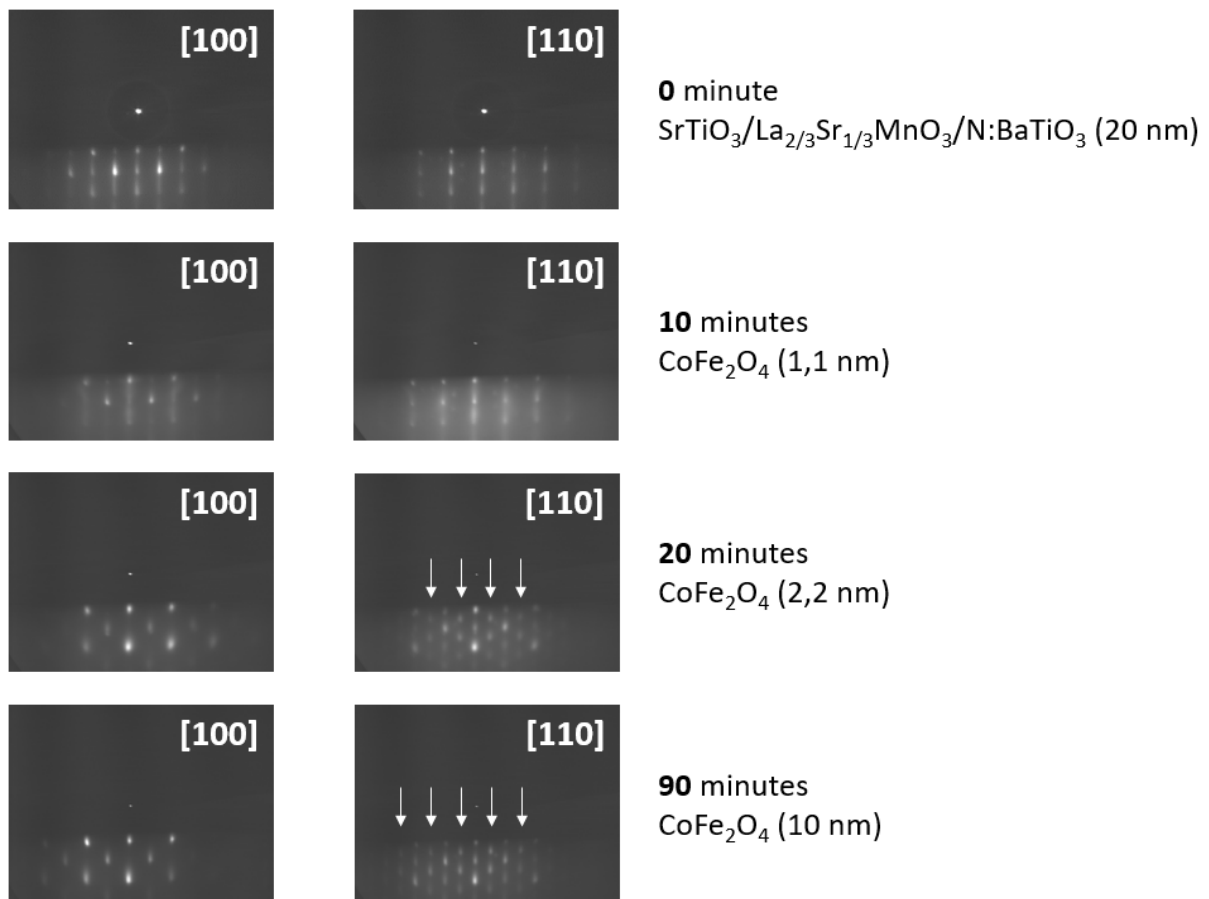
##### 3.3.2.1. Diffraction d'électrons RHEED *in situ*

Comme pour les dépôts de la couche ferroélectrique, la croissance est surveillée en temps réel grâce à l'acquisition d'**images RHEED** selon les azimuts [100] et [110]. La **figure 3.16** présente l'évolution des clichés RHEED au cours du temps.

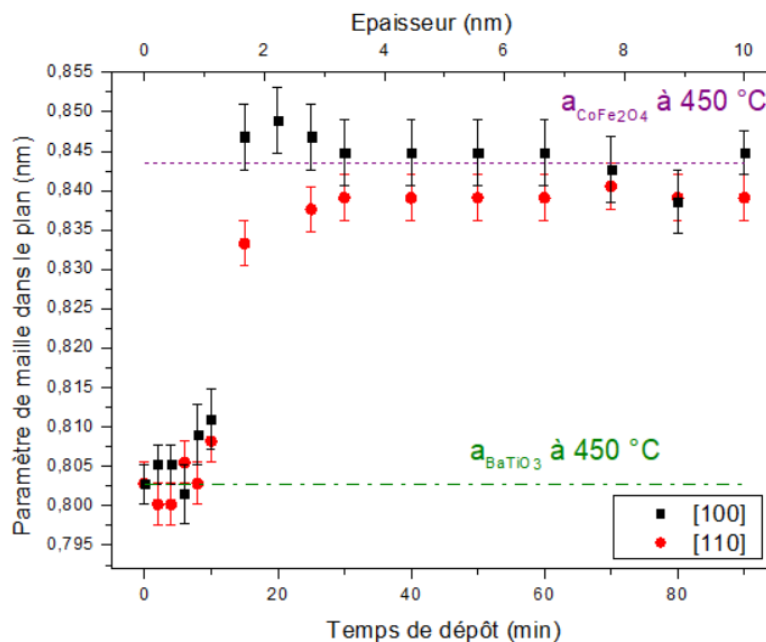
La ferrite de cobalt est de **structure spinelle** avec un paramètre de maille proche du double des couches sous-jacentes, on s'attend donc à l'apparition de tiges supplémentaires selon l'azimut [110] qui sont caractéristiques de cette structure. Comme cela est visible sur la **figure 3.16**, on s'aperçoit que ces tiges apparaissent dès 15 minutes et sont bien visibles à partir de 20 minutes de croissance soit 2.2 nm d'épaisseur. L'apparition des tiges est symbolisée par des flèches sur les clichés RHEED présentés. Ces tiges persistent et s'intensifient indiquant que le film conserve la structure spinelle tout au long de la croissance. De plus, on constate que les clichés RHEED se dégradent progressivement au cours du dépôt avec l'apparition de points à la place des tiges sur les images et la croissance se déroule donc selon un mode à tendance **tridimensionnelle**. En effet, des îlots de matière se forment à la surface dans le cas de ce type de croissance.

À nouveau, comme fourni sur la **figure 3.17** il est possible de suivre l'évolution du paramètre de maille au cours de la croissance.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a une structure spinelle cubique dont le paramètre de maille vaut 0.8392 nm à température ambiante, on en déduit donc une valeur de 0.8434 nm à 450 °C grâce au coefficient de dilatation thermique de  $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [145].

Le paramètre de maille dans le plan de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  reste pseudo-morphique pendant 10 minutes (1.1 nm), puis il y a relaxation de la couche de ferrite de cobalt qui est quasi complète au bout de 25 minutes de croissance soit 2.8 nm.



**Figure 3.16** – Clichés de diffraction RHEED obtenus à plusieurs stades de la croissance de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/N:BaTiO<sub>3</sub> (**condition 1**) selon les azimuts [100] et [110].

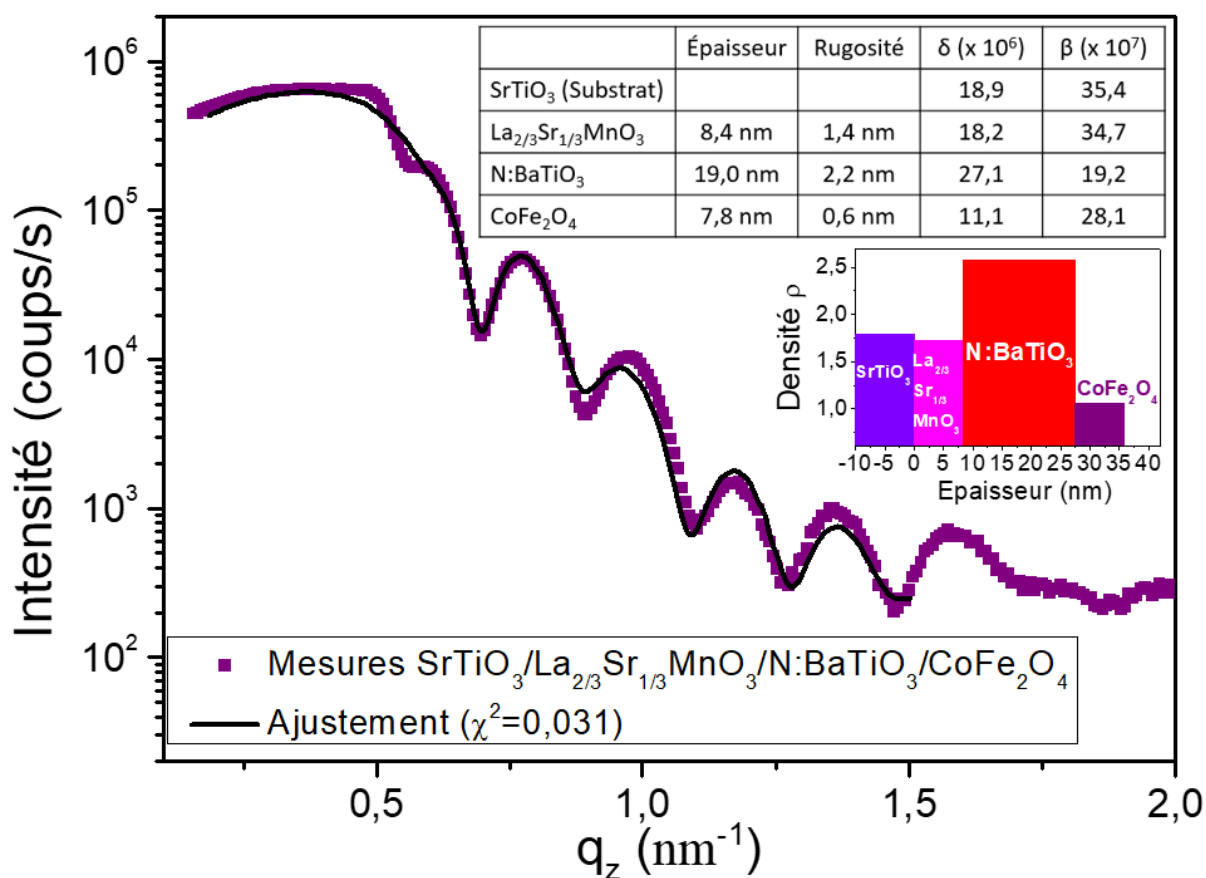


**Figure 3.17** – Évolution du paramètre de maille dans le plan pour un dépôt de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/N:BaTiO<sub>3</sub> (**condition 1**) tel que déduit des azimuts [100] et [110].

### 3.3.2.2 . Diffraction et réflectivité des rayons X *ex situ*

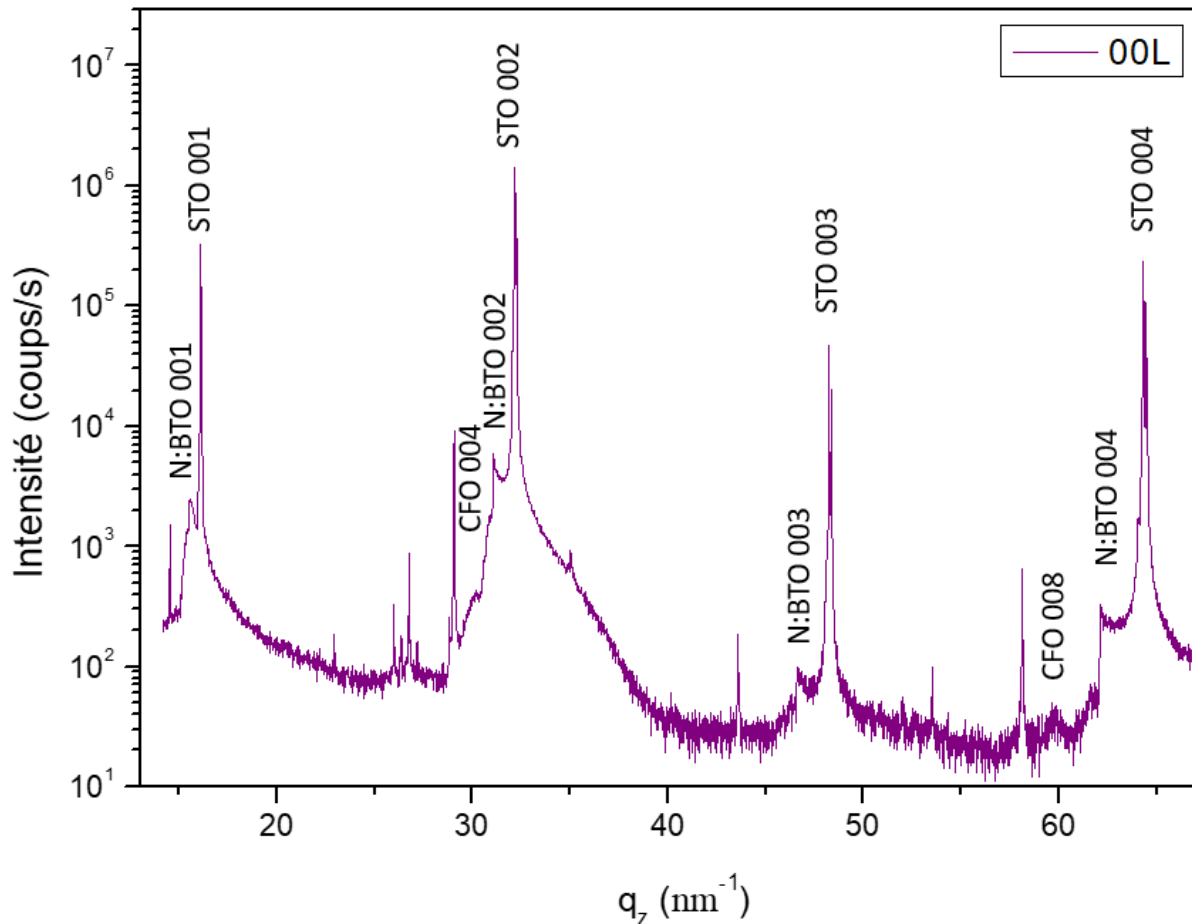
Une fois le dépôt terminé, une étude est menée *ex situ* par **diffraction et réflectivité de rayons X**.

Un exemple de courbe de réflectivité est fournie en **figure 3.18**. Pour obtenir le meilleur ajustement possible un modèle avec trois couches est utilisé. L'ensemble des paramètres est fourni dans le tableau récapitulatif. La couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  de 8.4 nm est recouverte par une couche de  $\text{N:BaTiO}_3$  de 19.0 nm. Puis l'ensemble est complété par une couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 7.8 nm. Dans ce cas, il n'est pas été nécessaire d'ajouter une couche mince « Top » au-dessus de la couche d'oxynitruure pour ajuster les données. On peut supposer que la structure se réorganise à l'interface suite au dépôt de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . L'ajustement n'est pas parfait mais reste cohérent dans l'ensemble avec les paramètres attendus pour les différents matériaux selon les mesures effectuées précédemment lorsqu'il n'y avait pas autant de couches déposées.



**Figure 3.18** – Courbe de réflectivité des rayons X pour un dépôt de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{N:BaTiO}_3$  (**condition 1**). Le profil de densité et le tableau présentant les paramètres d'ajustement est indiqué en encart.

La **figure 3.19** présente la mesure XRD *ex situ* pour un dépôt de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{N}:\text{BaTiO}_3$  (**condition 1**).



**Figure 3.19** – Courbe de diffraction des rayons X pour un dépôt de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{N}:\text{BaTiO}_3$  (**condition 1**).

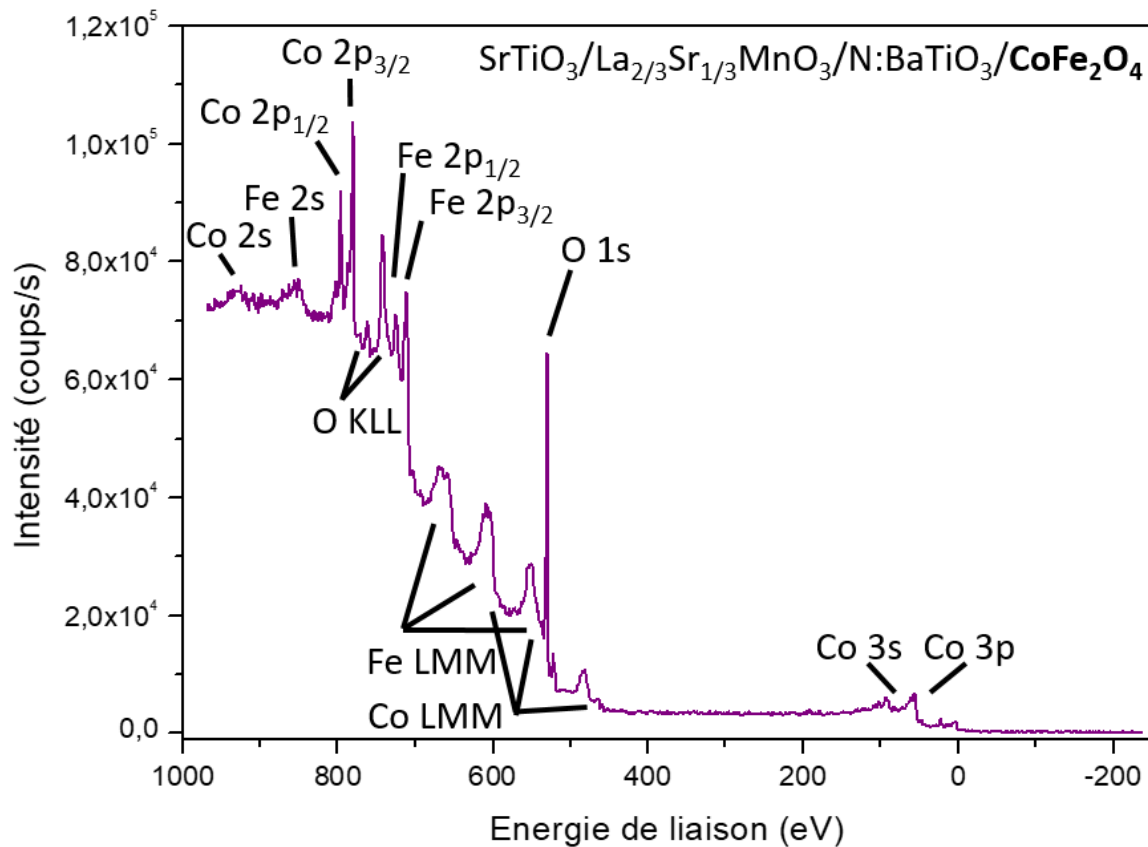
On peut en déduire que la qualité structurale des couches est correcte, cependant il n'est pas évident de déterminer les paramètres de maille hors plan de la couche d'oxy-nitride et de la ferrite de cobalt avec ces mesures. Des mesures de diffraction, décrites en **section 4.1**, réalisées sur la lignes SIXS du synchrotron SOLEIL ont permis une étude plus approfondie et notamment une détermination précise des paramètres de maille dans le plan et hors du plan.

### 3.3.3 . Caractérisation chimique par XPS

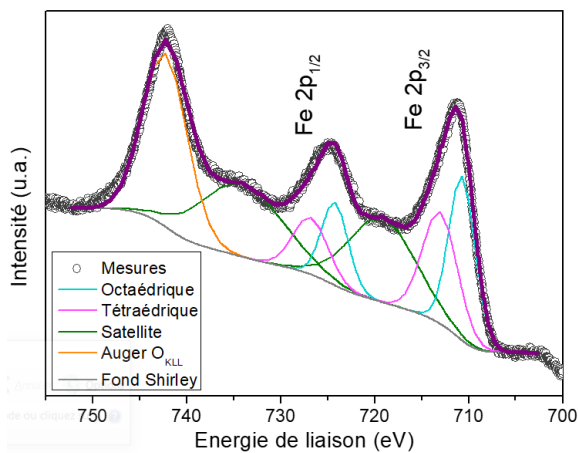
Pour obtenir des informations concernant la stœchiométrie ainsi que l'état d'oxydation des films de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  avant exposition à l'air, des mesures de **spectroscopie XPS** sont réalisées *in situ*. L'anode de magnésium est utilisée pour étudier ces films.

D'abord, un spectre large a été acquis, afin de pouvoir identifier tous les éléments présents dans les couches, comme représenté en **figure 3.20a**.

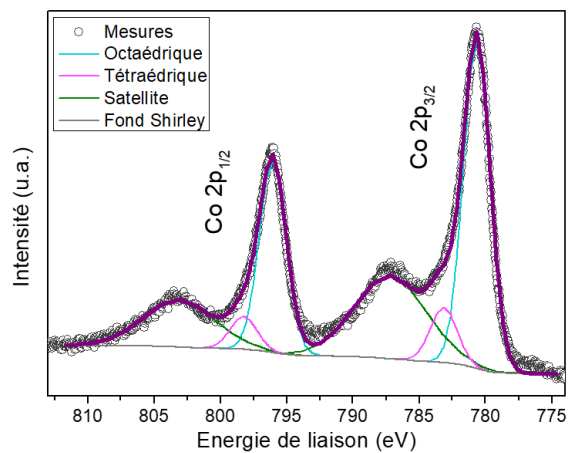
On constate bien la présence de fer, de cobalt et d'oxygène dans cet échantillon. On ne distingue pas les raies caractéristiques du baryum ou du titane. L'épaisseur sondée par XPS est de l'ordre de 5 nm ce qui est inférieur à l'épaisseur totale de la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . On n'observe pas d'inhomogénéité de la surface du film mince. Les balayages effectués au seuil du fer et du cobalt permettent d'étudier la stœchiométrie des films.



(a)



(b)



(c)

**Figure 3.20** – Spectres XPS pour un dépôt de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 10 nm sur  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{N}:\text{BaTiO}_3$  (**condition 1**) (a) balayage large avec indexation des principaux pics. (b) balayage au seuil du fer. (c) balayage au seuil du cobalt.

Les niveaux de cœur 2p des éléments Fe et Co sont très sensibles à leur état d'oxydation. On se concentre donc sur leur étude pour connaître l'état d'oxydation des couches minces de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Les spectres XPS au seuil du fer et du cobalt sont décomposés selon les différentes contributions adaptés [146, 147, 148]. Les différents spectres ont été traités grâce au logiciel CasaXPS en utilisant des courbes LA(50,0) pour ajuster les pics XPS après retrait d'un fond de type Shirley.

Pour la raie 2p du **fer** fournie en **figure 3.20b**, on distingue des composantes correspondant au fer en site **octaédrique** et **tétraédrique**. L'écart entre ces deux composantes est d'environ 2.5 eV, cet écart n'est pas fixé pour l'ajustement. La largeur à mi-hauteur est imposée pour la composante octaédrique (3.3 eV) et la composante tétraédrique (4.4 eV). De plus, l'aire de la composante tétraédrique vaut 0.9 fois celle de la composante octaédrique. On constate la présence d'un épaulement (appelé pic **satellite**) bien défini vers 719 eV qui est caractéristique de la présence de  $\text{Fe}^{3+}$ . Il est en effet situé à une énergie supérieure à 8.5 eV par rapport au pic  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  localisé à 710.7 eV [149]. Cet écart en énergie est imposé lors de l'ajustement. La présence de ce pic confirme le fait qu'il a du fer à l'état d'oxydation 3+ dans la couche. Par ailleurs, on note la présence du pic **Auger de O<sub>KLL</sub>** qui permet d'ajuster au mieux les composantes de la raie 2p du fer, mais n'intervient pas dans la quantification.

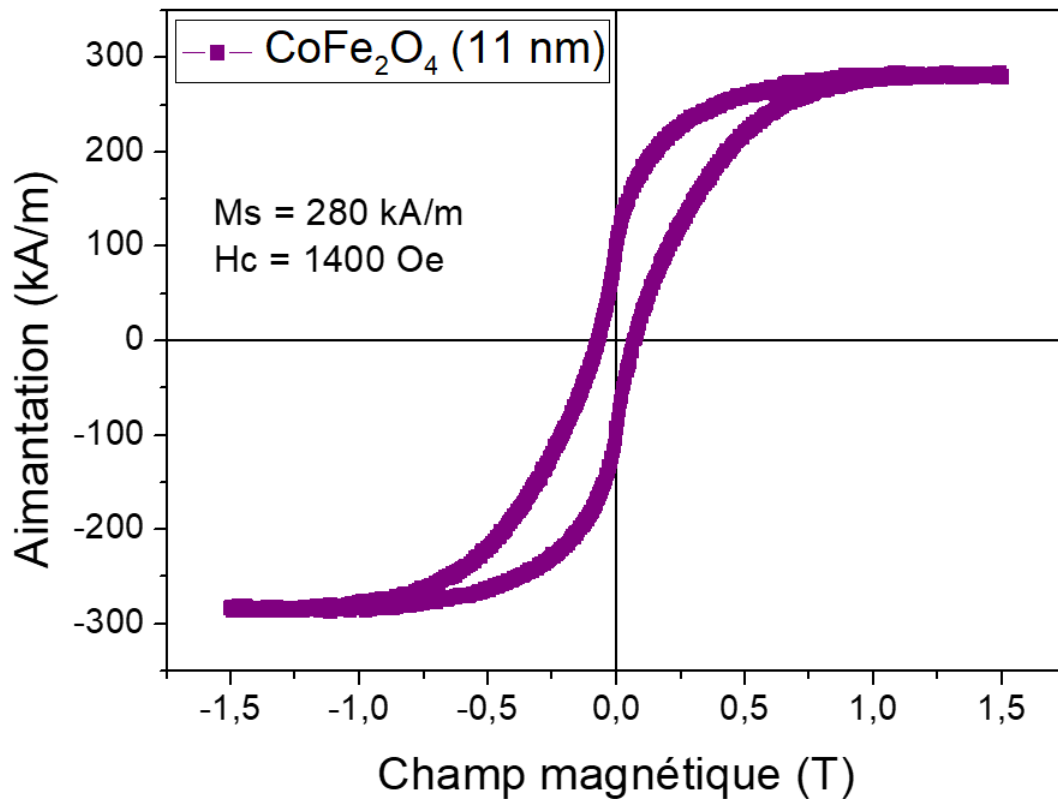
Pour la raie 2p du **cobalt** fournie en **figure 3.20c**, grâce à la mesure XPS on peut en conclure que le cobalt est principalement sous la forme  $\text{Co}^{2+}$  par comparaison avec des raies de référence pour différents états d'oxydation du cobalt [150]. Dans ce cas, on distingue également comme pour le fer les composantes **octaédrique**, **tétraédrique** ainsi que le **satellite**. À nouveau la largeur à mi-hauteur est fixé pour les composantes octaédrique et tétraédrique à 2.4 eV. L'écart en énergie entre ces deux composantes est d'environ 2.4 eV, paramètre non imposé pour l'ajustement.

Enfin, l'objectif de cette mesure est avant tout de vérifier la stœchiométrie des films minces de ferrite. Pour ce faire, on évalue l'aire sous la courbe en tenant compte de l'ensemble des composantes (octaédrique, tétraédrique et satellite) pour le fer et le cobalt. Pour cet échantillon, on obtient un rapport Co/Fe valant **0.48** ce qui est tout à satisfaisant en comparaison avec la valeur théorique de 0.50 attendue.

L'analyse par spectroscopie XPS a été primordiale afin de déterminer les conditions de croissance les plus adaptées pour les dépôts de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Elle a permis d'assurer la bonne stœchiométrie des films ainsi que la meilleure oxydation possible pour les cations. Cependant, cette technique ne fournit qu'une analyse qualitative sur l'état d'oxydation et ne permet pas de conclure concernant l'arrangement des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle. Ainsi, les résultats des mesures de spectroscopie d'absorption X sur rayonnement synchrotron présentés en **section 4.2** permettront d'obtenir des informations plus quantitatives, en particulier sur l'arrangement des cations dans les sites.

### 3.3.4 . Caractérisation physique par VSM

Le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est un matériau **ferrimagnétique**, c'est-à-dire qu'il possède une aimantation résultante spontanée et stable qui peut être retournée par l'application d'un champ magnétique. Une rapide étude des propriétés magnétiques macroscopiques a été réalisée grâce à la **magnétométrie VSM**. Un **cycle d'hystérésis**, qui correspond à l'évolution de l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique appliqué, est fourni en **figure 3.21** pour une couche de 11 nm de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposée sur  $\text{SrTiO}_3/\text{N}:\text{BaTiO}_3(20 \text{ nm})$ .



**Figure 3.21** – Cycle d'hystérésis à 300 K d'une couche de 11 nm de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposée sur  $\text{SrTiO}_3/\text{N}:\text{BaTiO}_3$  (20 nm en **condition 1**).

On constate que la valeur de l'aimantation à saturation est d'environ 280 kA/m et celle du champ coercitif est de l'ordre de 1400 Oe pour une mesure effectuée à température ambiante, ce qui est en accord avec des mesures précédentes [111].

## CONCLUSION

### 3.3 Dépôts de ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Pour conclure, les conditions de croissance des films minces de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été présentées en détails. Ces couches ont également été caractérisées *in situ* afin d'obtenir des informations sur leur structure par diffraction RHEED et sur leur composition chimique grâce à la spectroscopie XPS. Ces études ont été complétées *ex situ* par la diffraction et réflectivité des rayons X qui ont permis de déterminer l'épaisseur et la rugosité. De plus, la technique VSM a été employée pour de premières caractérisations du ferrimagnétisme des couches. Les paramètres de dépôts ont été optimisés, dans le but d'élaborer des films minces totalement relaxés ayant une bonne qualité structurale avec la composition chimique attendue et la caractéristique physique requise selon la nature de la couche.

Les deux chapitres suivants vont se focaliser sur des caractérisations plus pointues des différentes propriétés structurales, chimiques et physiques.



## 4 - ANALYSES STRUCTURALES, CHIMIQUES ET MAGNÉTIQUES AVANCÉES À L'AIDE DU RAYONNEMENT SYNCHROTRON

Ce chapitre permet de présenter des **caractérisations avancées** à la fois **structurales, chimiques et magnétiques effectuées *ex situ*** grâce au **rayonnement synchrotron**. Elles permettent de déterminer précisément la **structure** des films minces élaborés notamment par des mesures de diffraction des rayons X effectuées sur la **ligne SIXS** du synchrotron SOLEIL. De plus, la **composition chimique et le magnétisme** des hétérostructures sont étudiées en détail avec des mesures de spectroscopie d'absorption (XAS) et de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) sur la ligne ID32 à l'ESRF. Enfin, des premières mesures ont été faites au synchrotron SOLEIL sur la ligne DEIMOS pour étudier l'effet de l'application d'une tension électrique sur le magnétisme de l'hétérostructure étudiée.

### 4.1 . Propriétés structurales par diffraction des rayons X

Tout d'abord, les échantillons mesurés sont présentés. L'objectif est ici d'étudier différentes hétérostructures avec un ajout progressif de couches pour enfin constituer le multiferroïque artificiel d'intérêt. De plus, le choix a été fait de modifier les épaisseurs des différentes couches, afin de voir l'évolution du paramètre de maille en fonction de l'épaisseur pour différents états de contrainte.

Le **tableau 4.1** indique les épaisseurs des différentes couches constituant les échantillons mesurés lors de ces expériences. Les valeurs de ces épaisseurs ont été obtenues grâce au meilleur ajustement des courbes expérimentales de réflectivité de rayons X mesurées pour chacun de ces échantillons.

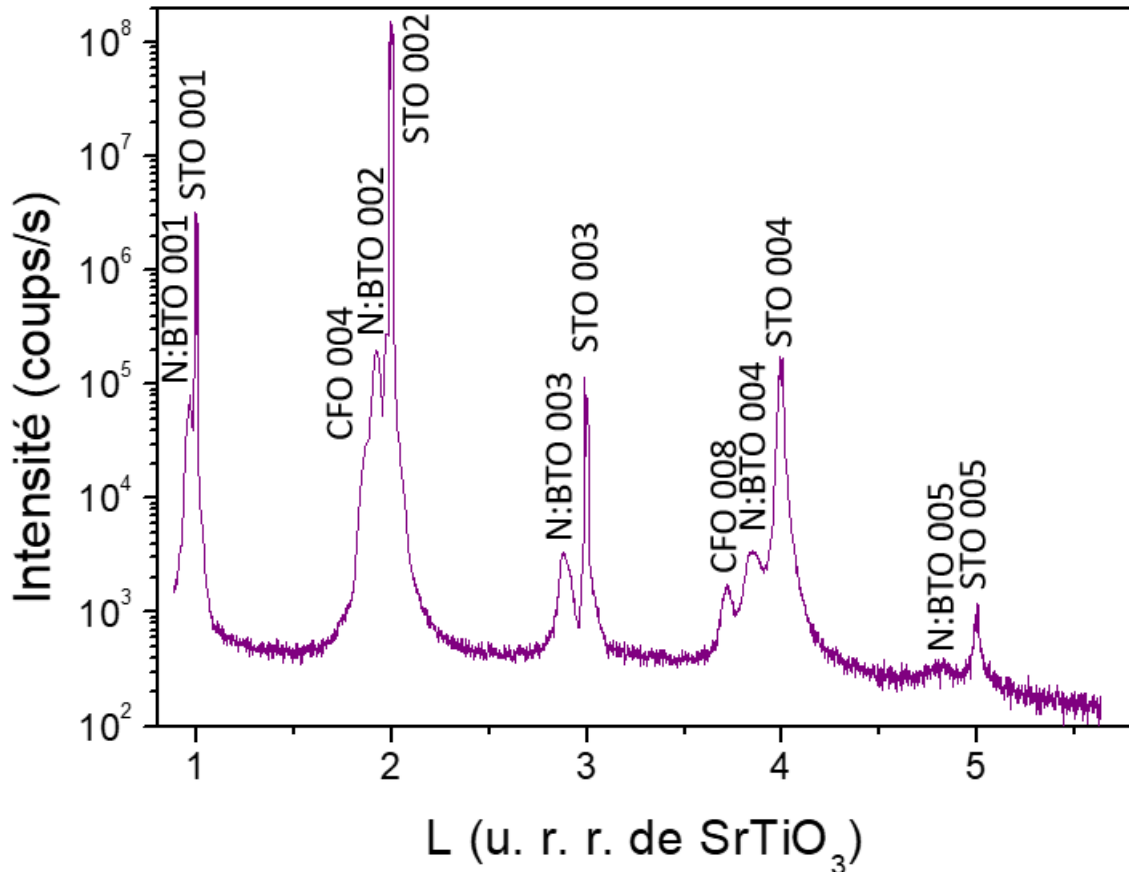
Échantillons	Épaisseur de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	Épaisseur de $\text{BaTiO}_3$ ou N: $\text{BaTiO}_3$	Épaisseur de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$
<b>OPT 4</b>	13.8 nm	23.1 nm ( $\text{BaTiO}_3$ )	∅
<b>OPT 6</b>	9.0 nm	22.9 nm (N: $\text{BaTiO}_3$ )	∅
<b>OPT 5a</b>	∅	20.2 nm (N: $\text{BaTiO}_3$ )	10.9 nm
<b>OPT 10</b>	8.4 nm	19.0 nm (N: $\text{BaTiO}_3$ )	7.8 nm
<b>OPT 11</b>	14.3 nm	23.9 nm ( $\text{BaTiO}_3$ )	5.4 nm

**Table 4.1** – Épaisseurs des différentes couches composant les échantillons étudiés avec un empilement sur les substrats de  $\text{SrTiO}_3(001)$  dans l'ordre suivant  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  puis  $\text{BaTiO}_3$  ou N: $\text{BaTiO}_3$  et enfin  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Dans cette partie, les premières sous-parties présentent les différents types de mesures effectuées, avec les informations qu'il est possible d'extraire de ces mesures. Pour cela on s'appuiera en illustration sur l'échantillon le plus représentatif de ma thèse à savoir  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{N}:\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Il s'agit de l'échantillon appelé **OPT 10**. Enfin, des conclusions seront présentées dans la fin de cette partie pour comparer les échantillons entre eux et voir l'influence des épaisseurs des diverses couches sur la structure.

#### 4.1.1 . Étude en géométrie spéculaire

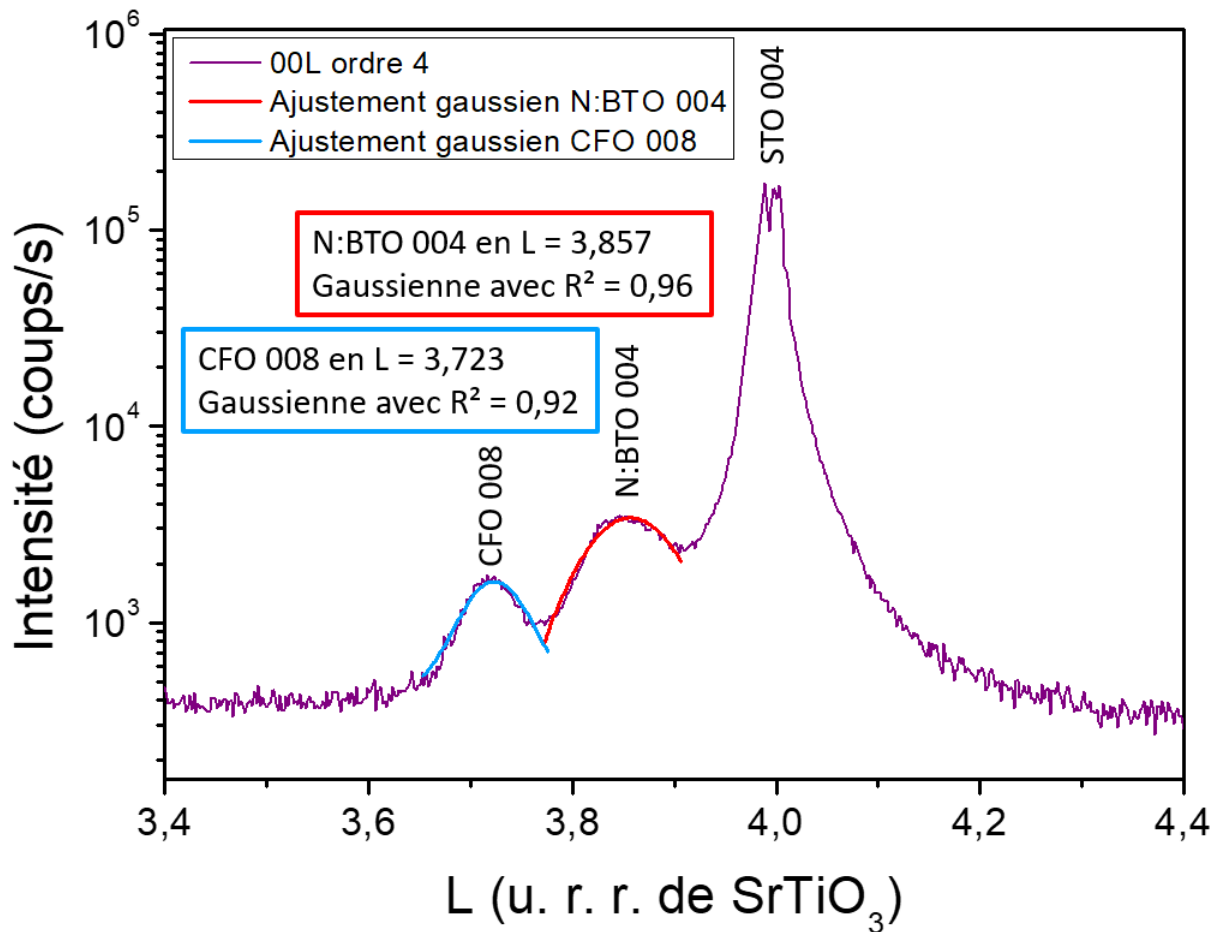
En géométrie spéculaire, l'alignement se fait sur le réseau cristallin de sorte que la direction 00L corresponde à la normale au plan (001) du substrat. Ces mesures effectuées pour les différents échantillons donnent accès à la valeur du **paramètre de maille hors-plan c** à partir des mesures selon la direction [00L]. La **figure 4.1** présente la mesure effectuée pour l'échantillon **OPT 10** servant d'exemple.



**Figure 4.1** – Mesure XRD en géométrie spéculaire selon la direction [00L] pour l'échantillon **OPT 10** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm).

Par convention, les données sont représentés à l'aide d'unités de réseau réciproques (u. r. r.) du substrat SrTiO<sub>3</sub>(001) (STO), de sorte que les pics de Bragg du substrat apparaissent à des coordonnées entières. Nous n'observons que des pics de Bragg de type 00L, ceci indique que toutes les couches sont parfaitement épitaxiées avec l'orientation (001) identique au substrat. Les pics caractéristiques en XRD de la ferrite de cobalt CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO) n'apparaissent que proches des coordonnées paires en L, tandis que les pics caractéristiques de N:BaTiO<sub>3</sub> (N:BTO) apparaissent à proximité de chaque coordonnée L entière, comme illustré sur la **figure 4.1**. Ceci est dû aux structures cristallines particulières à température ambiante, légèrement tétragonale pour l'oxyde ferroélectrique (N:BTO ici) avec  $c/a \sim 1,01$  (comme déterminé grâce aux valeurs de c et a données en **tableau 4.3**) et spinelle inverse pour le CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO), ainsi qu'au paramètre de maille de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui est approximativement doublé par rapport au N:BTO et STO, ce qui explique la présence des ordres de diffraction 004 et 008. De plus, la séparation des pics de CFO et de N:BTO augmente avec l'augmentation de la coordonnée de l'espace réciproque L comme attendu pour des ordres de diffraction croissants d'après la loi de Bragg.

À partir de cette mesure, il est possible d'évaluer la valeur du **paramètre de maille hors-plan c** pour chacune des couches hormis la couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . En effet, cette dernière a un paramètre de maille hors-plan très proche du substrat  $\text{SrTiO}_3$  et le pic correspondant n'est pas visible avec ces mesures, il se localise dans le pied du pic du substrat. Pour déterminer les valeurs de c, il faut repérer les positions centrales des pics du substrat et ceux correspondants aux couches, ces derniers sont ajustés en utilisant une fonction gaussienne. La **figure 4.2** présente l'ajustement des pics 008 du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et 004 correspondant au N: $\text{BaTiO}_3$ . Pour le traitement de l'ensemble des données de diffraction des rayons X présentés dans cette partie, l'ajustement gaussien se fait bien.

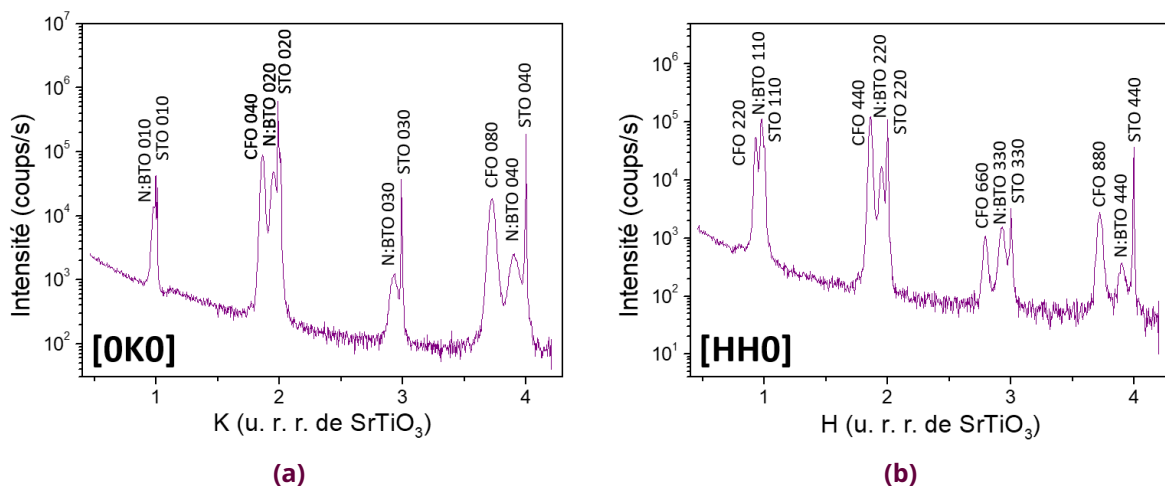


**Figure 4.2** – Ajustements gaussiens pour les pics CFO 008 et N:BTO 004 de la mesure XRD en géométrie spéculaire selon la direction [00L] pour l'échantillon **OPT 10**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (8 nm)/N: $\text{BaTiO}_3$  (19 nm) **condition 1**/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (8 nm).

Pour chaque matériau, une valeur moyenne de c est obtenue grâce aux différents ordres de diffraction. La valeur pour le substrat est connue, elle est de 0.3905 nm. Cependant, la valeur obtenue par les mesures ne correspond pas exactement à cette valeur de référence, du fait d'infimes incertitudes sur l'alignement, l'ensemble des valeurs sont alors réajustées par rapport à la valeur théorique du substrat. Ainsi, pour cet échantillon, on obtient  $c_{\text{N:BaTiO}_3} = \mathbf{0.4048 \text{ nm}}$  et  $c_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = \mathbf{0.8381 \text{ nm}}$ . Ces valeurs pour le paramètre de maille hors-plan sont proches des valeurs attendues (**figure 1.25** pour N: $\text{BaTiO}_3$  et **sous-section 1.2.2** pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). En outre, ces valeurs sont fournies avec une telle précision, car au synchrotron la monochromaticité du faisceau a une précision de  $10^{-4}$  et la précision angulaire est de  $10^{-3}^\circ$ , ainsi le millièmeter sur la mesure du paramètre de maille en Å est significatif.

#### 4.1.2 . Étude en géométrie à incidence rasante

En géométrie à incidence rasante, on mesure uniquement les paramètres du réseau dans le plan. Dans cette configuration, les angles d'incidence et d'émergence sont très proches de l'angle critique de réflexion totale des rayons X, qui vaut  $0.15^\circ$  dans notre cas. Ainsi, la diffraction provient uniquement des plans cristallins perpendiculaires à la surface de l'échantillon c'est-à-dire pour  $L \sim 0$ . Les mesures ont été effectuées le long des directions dans le plan [H00], [0K0], [HH0] et [-HH0]. Les résultats obtenus sont identiques pour les directions [H00] et [0K0] ainsi que pour les directions [HH0] et [-HH0], en raison de la symétrie cubique de la maille dans le plan des couches. La **figure 4.3** présente les résultats obtenus pour l'échantillon **OPT 10** selon les directions [0K0] et [HH0] pour un angle d'incidence correspondant à l'angle critique ( $\alpha_c = 0.15^\circ$ ). À partir de ces mesures, il est possible de déterminer la valeur du **paramètre de maille dans le plan a** pour les différents matériaux constituant la multi-couche.

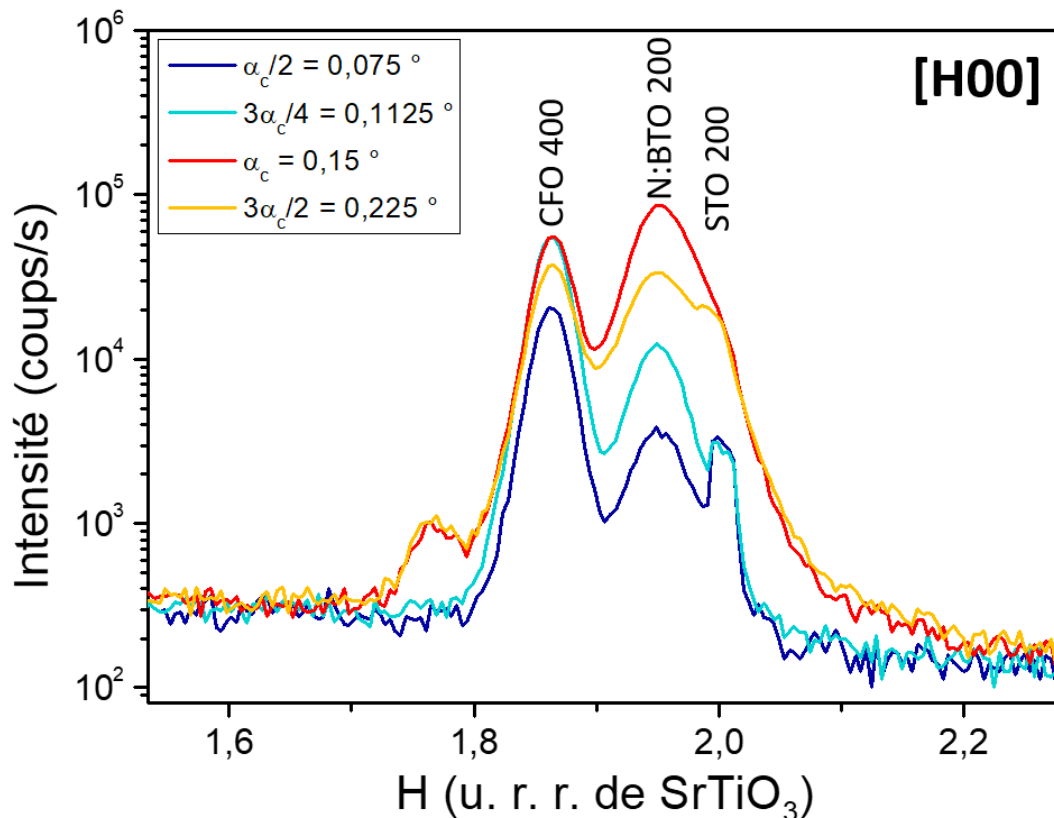


**Figure 4.3** – Mesures XRD en géométrie à incidence rasante pour l'échantillon **OPT 10** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm) **(a)** selon la direction [0K0]. **(b)** selon la direction [HH0].

Comme précédemment, les pics du substrat sont présents par convention à des coordonnées entières en unité de réseau réciproque. Pour le substrat SrTiO<sub>3</sub>(001) et les couches de N:BaTiO<sub>3</sub> et de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> les pics sont indexés sur les figures. À nouveau, avec ces mesures on ne voit pas les pics associés à la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> dont le paramètre de maille dans le plan est très proche de celui du substrat.

La **valeur du paramètre de maille dans le plan a** est évaluée en ajustant les pics correspondant aux différents matériaux à l'aide de fonctions gaussiennes. L'ajustement se fait de façon similaire à ce qui a été montré en **figure 4.2**. À nouveau, on calcule la valeur moyenne grâce aux mesures effectuées aux différents ordres et pour différentes directions. On a bien 0.3905 nm pour le substrat de titanate de strontium. On obtient  $a_{N:BaTiO_3} = 0.4001$  nm et  $a_{CoFe_2O_4} = 0.8384$  nm. Encore une fois, ces valeurs sont proches de celles attendues pour ces types de films (**figure 1.25** pour N:BaTiO<sub>3</sub> et **sous-section 1.2.2** pour CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Pour la couche d'oxy-nitride, la structure est tétragonale, on note en effet que le paramètre de maille dans le plan a est plus faible que celui hors-plan c. Tandis que pour la couche de ferrite de cobalt, la structure est davantage cubique avec une valeur pour a proche de celle de c déterminée en **sous-section 4.1.1**.

De plus, lors de ces mesures sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL, on a fait varier la valeur de l'angle d'incidence noté  $\alpha$  par rapport à la valeur de l'angle critique  $\alpha_c = 0.15^\circ$ . Cela permet de mesurer une profondeur sondée plus ou moins grande. La figure **figure 4.4** présente les différentes mesures obtenues selon la direction [H00] avec un zoom sur le deuxième ordre pour différentes valeurs de l'angle d'incidence. Les valeurs d'angles représentées correspondent à  $\alpha = \frac{\alpha_c}{2} = 0.075^\circ$ ,  $\alpha = \frac{3\alpha_c}{4} = 0.1125^\circ$ ,  $\alpha = \alpha_c = 0.15^\circ$  ainsi qu'à  $\alpha = \frac{3\alpha_c}{2} = 0.225^\circ$ .



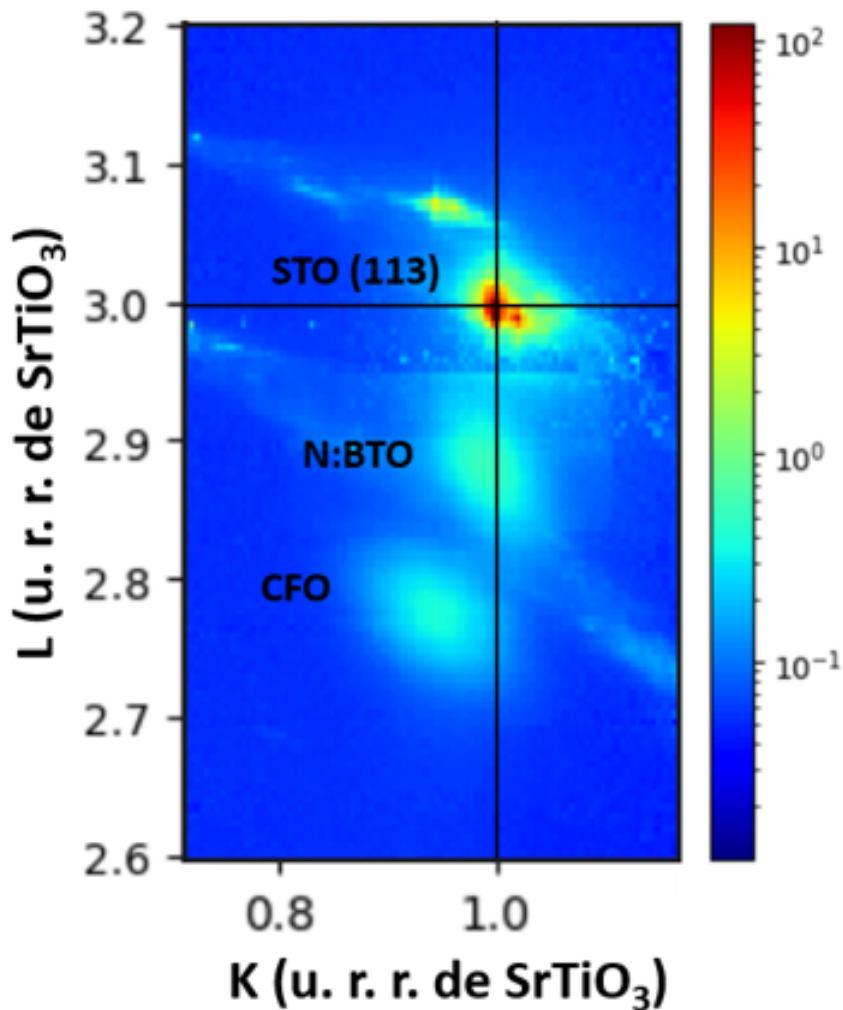
**Figure 4.4** – Mesure XRD en géométrie à incidence rasante selon la direction [H00] avec un zoom sur le deuxième ordre pour l'échantillon **OPT 10**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(19 \text{ nm})$  **condition 1**/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$  pour différents angles d'incidence.

On s'aperçoit que le pic du substrat est plus ou moins visible en fonction de l'angle d'incidence. Son amplitude est la plus grande lorsqu'on fait la mesure à l'angle critique et elle est d'autant plus faible que l'on est rasant à la surface. Cela est cohérent car plus l'angle d'incidence diminue, moins les rayons X pénètrent les couches jusqu'au substrat. Les plus faibles angles d'incidence permettent ainsi de réduire la profondeur sondée. L'amplitude est la plus grande lorsqu'on fait la mesure à l'angle critique et elle est d'autant plus faible que l'on est rasant à la surface. Par ailleurs, pour tous les matériaux on identifie bien les pics avec des valeurs de H invariables. Il n'y a donc pas de modifications de la valeur du paramètre de maille dans le plan en fonction de l'angle d'incidence. On notera que les petits pics visibles à  $H = 1.77$  pour certaines valeurs d'angles sont dus à des anneaux de diffraction d'or, car précédemment ces échantillons avaient été lithographiés avec des motifs d'or pour d'autres expériences. Cette étude nous permet donc d'en déduire que les couches n'ont pas de gradients de contraintes mesurables selon l'épaisseur. Les valeurs de paramètres de maille apparaissent ainsi homogènes pour chaque couche.

### 4.1.3 . Cartes dans l'espace réciproque

#### 4.1.3.1 . Autour du pic de diffraction 113

Il est possible de réaliser une cartographie de l'espace réciproque autour d'un pic de diffraction. Cette méthode permet d'accéder éventuellement à des pics de diffraction avec des facteurs de structures plus favorables que ceux accessibles dans les géométries précédemment citées. Dans le cas présenté ici, la carte a été effectuée autour du pic de diffraction 113. Elle est fournie en **figure 4.5** pour l'échantillon **OPT 10** dans le plan (K, L). Pour cette mesure, le détecteur est positionné de manière à accéder à un point particulier dans l'espace réciproque.



**Figure 4.5** – Carte de l'espace réciproque autour du pic de diffraction 113 pour l'échantillon **OPT 10**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(19 \text{ nm})$  **condition 1**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$ .

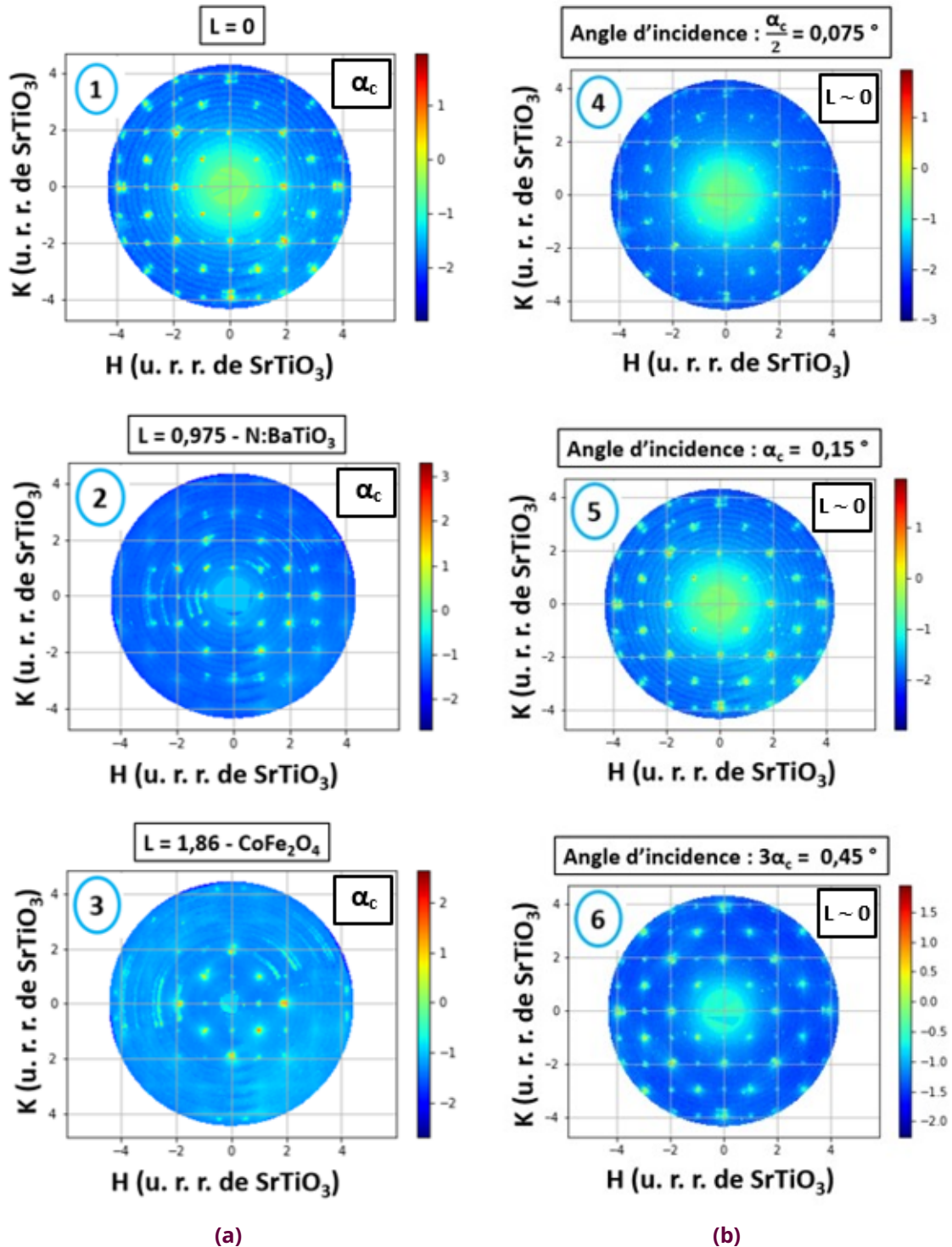
On identifie bien le pic 113 très intense du substrat en  $K = 1$  et  $L = 3$  en **figure 4.5**. Autour on visualise bien les pics de diffraction correspondant au  $\text{N}:\text{BaTiO}_3$  et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Pour le  $\text{N}:\text{BaTiO}_3$  et le  $\text{CFO}$ ,  $K$  et  $L$  sont plus faibles que pour le substrat. On peut confirmer que toutes les couches sont complètement relaxées en terme de paramètres de maille. On notera que les légères traînées sur les bords de la figure correspondent à des anneaux d'or liés à de la lithographie sur l'échantillon effectuée auparavant. La forme bien ronde des pics attribués au  $\text{N}:\text{BaTiO}_3$  et au  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  indique une absence de champ de contrainte éventuellement due à des effets d'interface.



#### 4.1.3.2 . Carte à 360 ° : mosaïcité et taille de domaines

Des cartes de l'espace réciproque à 360 ° ont été réalisées pour différentes valeurs de L pour l'ensemble des échantillons. Ceci permet de visualiser le réseau de chaque couche à la valeur de L qui lui est la plus favorable compte tenu de son paramètre de maille hors-plan.

Les résultats obtenus pour **OPT 10** sont fournis en **figure 4.6**.



**Figure 4.6** - Cartes de l'espace réciproque à 360 ° pour l'échantillon **OPT 10** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm) **(a)** pour l'angle d'incidence  $\alpha = \alpha_c = 0,15^\circ$  avec différentes valeurs de L. **(b)** pour  $L \sim 0$  avec différentes valeurs de l'angle d'incidence.



En **figure 4.6a**, les cartes présentées sont celles pour un angle d'incidence correspondant à l'angle critique  $\alpha = \alpha_c = 0.15^\circ$ . Avec  $L = 0$  en (1), cela permet de visualiser l'ensemble des couches, pour  $L = 0.975$  en (2), on est sensible à la couche d'oxynitride de titanate de baryum et enfin pour  $L = 1.86$  en (3), c'est le réseau de la ferrite de cobalt qui est mis en évidence.

À nouveau, ces mesures ont été effectuées pour plusieurs valeurs de l'angle d'incidence par rapport à la valeur de l'angle critique. La **figure 4.6b** présente les résultats obtenus pour  $L \sim 0$  pour  $\alpha = \frac{\alpha_c}{2} = 0.075^\circ$  en (4),  $\alpha = \alpha_c = 0.15^\circ$  en (5) et  $\alpha = 3\alpha_c = 0.45^\circ$  en (6) pour l'échantillon **OPT 10**. On s'attend à voir une modification des contributions relatives en fonction de l'angle d'incidence utilisé pour faire les mesures. En effet, lorsque l'on est dans la situation avec un angle d'incidence très rasant ( $0.075^\circ$  en (4)), on est davantage sensible à la ferrite de cobalt qui est la couche supérieure de la structure. Pour une carte effectuée avec un angle d'incidence correspondant à l'angle critique en (5), on peut bien identifier à la fois  $\text{N:BaTiO}_3$  et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Enfin pour un angle d'incidence de  $0.45^\circ$  en (6), on voit davantage le substrat  $\text{SrTiO}_3$ . Finalement, en **figure 4.6b**, on voit les différentes couches même lorsque l'angle d'incidence varie. Cependant, on se rend compte qu'il y a une différence d'intensité relative des pics.

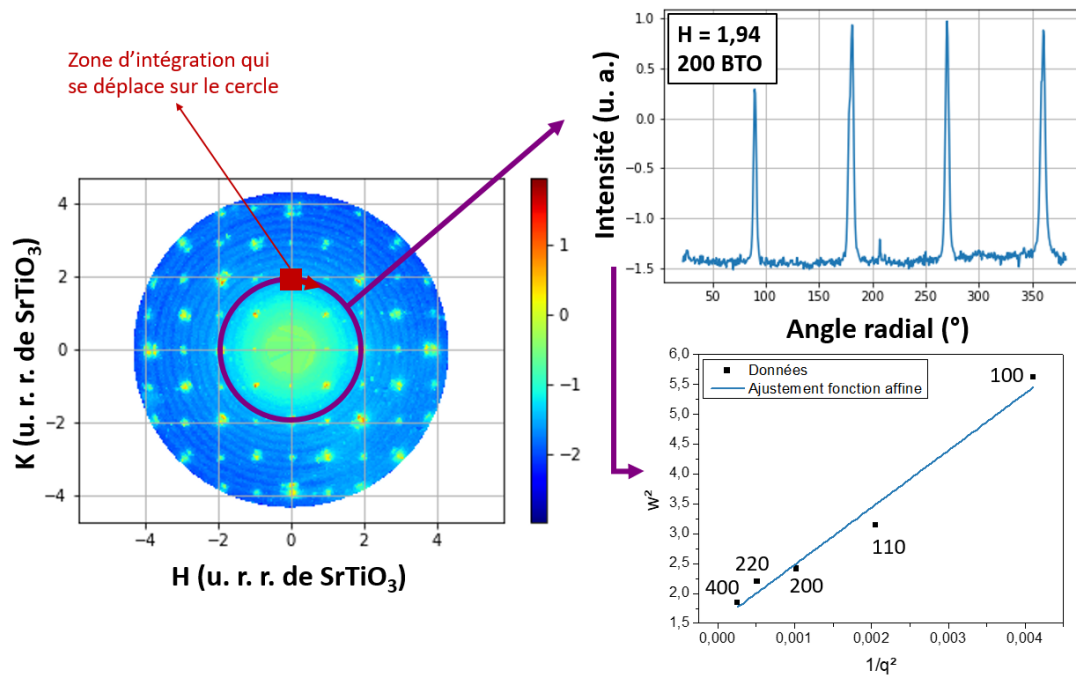
À partir de ces mesures de carte complète, il est possible de **déterminer la mosaïcité et la taille des domaines cristallins** pour les différentes couches de l'échantillon. En effet, ces cartes permettent de visualiser les pics de Bragg dans l'espace réciproque. Les largeurs à mi-hauteur de ces derniers correspondent à la moyenne géométrique de plusieurs éléments :

- la **mosaïcité**, c'est-à-dire la désorientation angulaire entre les cristallites constituant le film épitaxial, soit un azimut angulaire d'ouverture constant pour n'importe quelle valeur  $q$  du transfert de moment réciproque.
- la **taille des domaines**, c'est-à-dire la distance moyenne entre les défauts qui rompt la cohérence de la diffraction, conduit à une largeur finie  $\delta q$  dans l'espace réciproque pour tout pic.

Les cartes à  $360^\circ$  pour un angle d'incidence valant l'angle critique de  $0.15^\circ$  et  $L = 0$  sont traitées à l'aide d'un programme Python qui permet d'intégrer l'intensité diffractée sur un cercle à l'aide d'une petite boîte qui se déplace, comme cela est illustré en **figure 4.7**. Cela permet d'obtenir l'évolution de l'intensité pour différentes valeurs de rayons donc pour différentes valeurs de  $q$ , qui correspondent aux mesures de type H00 et HH0 pour le  $\text{N:BaTiO}_3$  et le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en fonction de l'angle radial (de  $0$  à  $360^\circ$ ). Puis à partir de ces graphes, les pics sont ajustés par des fonctions gaussiennes, ce qui permet d'en extraire les valeurs des largeurs à mi-hauteur. Une moyenne est effectuée pour connaître la valeur moyenne de la largeur à mi-hauteur noté  $\omega$  pour chaque valeur de  $q$ . La largeur des pics selon  $q$  et  $\omega$  sont liées par l'expression suivante :

$$\omega^2 = \frac{(\Delta q)^2}{q^2} + (\Delta\omega)^2 \quad (4.1)$$

Ainsi, il est utile de tracer l'évolution de  $\omega^2$  en fonction de  $1/q^2$ . Comme attendu, les points s'alignent et on modélise l'ensemble par une fonction affine comme pour l'exemple fourni en **figure 4.7**. La valeur de la **mosaïcité** correspond à  $\Delta\omega$  qui est déduite à l'aide de l'ordonnée à l'origine de la droite. La mosaïcité vaut  $1.23^\circ$  pour  $\text{N:BaTiO}_3$  et  $1.33^\circ$  pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dans le cas de l'échantillon **OPT 10**. C'est grâce à la valeur de  $\Delta q$ , obtenue par le coefficient directeur de la droite, que l'on en déduit la valeur de la **taille des domaines**, cette valeur est égale à  $11.6 \text{ nm}$  pour  $\text{N:BaTiO}_3$  et  $9.5 \text{ nm}$  pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pour l'échantillon **OPT 10** servant d'exemple illustratif de ce travail de thèse. Ces valeurs sont proches de celles correspondant à l'épaisseur des couches minces.



**Figure 4.7** – Explications de l’analyse des cartes à 360 ° avec un programme Python afin d’en extraire les valeurs de mosaïcité et la taille des domaines pour l’échantillon **OPT 10** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm).

#### 4.1.4 . Discussions

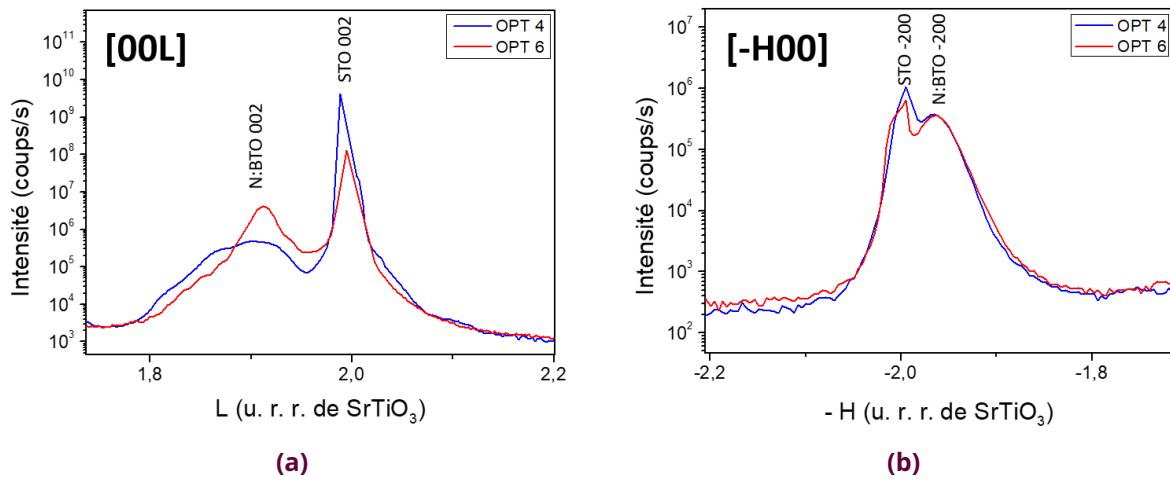
Après la présentation des résultats déterminés pour l’échantillon typique **OPT 10** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm), les données obtenues pour chaque échantillon du **tableau 4.1** vont être comparées pour mettre en évidence les différences. Dès lors, on considère uniquement les mesures faites pour un angle d’incidence égal à l’angle critique de 0.15 °, puisqu’aucune évolution particulière n’a été observée en fonction de l’angle d’incidence.

##### 4.1.4.1 . Échantillons sans CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Dans cette sous-partie, l’intérêt est porté sur les échantillons qui ne contiennent pas de couche supérieure de ferrite de cobalt. La comparaison se fait entre les échantillons **OPT 4** (SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>) et **OPT 6** (SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/N:BaTiO<sub>3</sub>). Ces échantillons ont des épaisseurs assez proches, la principale différence concerne l’**introduction d’azote** dans la couche ferroélectrique de **OPT 6** par rapport à **OPT 4** qui n’en contient pas et joue le rôle de référence.

On note que l’épaisseur de la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> est plus importante pour **OPT 4**, 14 nm contre 9 nm pour **OPT 6**. Comme dit précédemment, ces mesures ne rendent pas possible la détermination des paramètres de maille de la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>. Ainsi, l’étude se focalise sur la couche ferroélectrique de BaTiO<sub>3</sub> et de N:BaTiO<sub>3</sub>.

Les paramètres de maille hors-plan c et dans le plan a de la couche ferroélectrique ont pu être extraits à partir des mesures effectuées et dont le principe a été présenté précédemment. La **figure 4.8a** donne la mesure XRD en géométrie spéculaire selon la direction [00L] d’où le paramètre c est extrait. La mesure XRD en géométrie à incidence rasante pour un zoom sur le deuxième ordre selon la direction [-H00] est fournie en **figure 4.8b**. Les valeurs numériques des paramètres sont fournies dans le **tableau 4.2**.



**Figure 4.8** – Mesures XRD pour les échantillons **OPT 4** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(14 nm)/BaTiO<sub>3</sub> (23 nm) et **OPT 6** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23nm) **condition 1** (a) en géométrie spéculaire selon la direction [00L]. (b) en géométrie à incidence rasante selon la direction [-H00].

Échantillons	Paramètre de maille hors-plan c	Paramètre de maille dans le plan a	c/a	Taille de domaines	Mosaïcité
<b>OPT 4</b> avec BaTiO <sub>3</sub>	0.4081 nm	0.3954 nm	1.032	17.2 nm	1.27 °
<b>OPT 6</b> avec N:BaTiO <sub>3</sub>	0.4081 nm	0.3974 nm	1.027	16.7 nm	1.47 °

**Table 4.2** – Valeurs des paramètres de maille hors-plan c et dans le plan a ainsi que les tailles de domaines et la mosaïcité pour la couche ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub> ou N:BaTiO<sub>3</sub>.

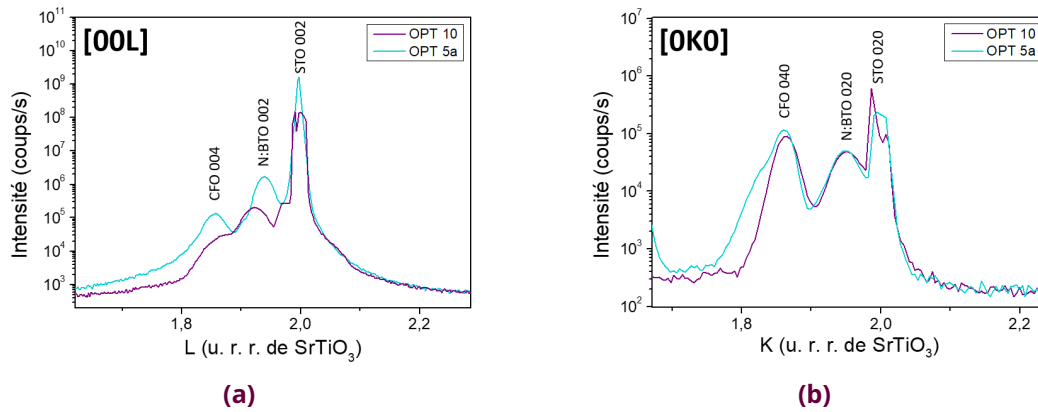
Entre l'échantillon dopé et le non dopé, on ne voit pas de différence flagrante. La valeur du paramètre c est identique. Tandis que le paramètre de maille dans le plan a est plus petit pour l'échantillon de référence par comparaison avec l'oxy-nitruure, ce dernier étant moins tétragonal.

Enfin, pour ces deux échantillons les valeurs de **mosaïcité** et de **tailles de domaines** sont assez proches. On a 17.2 nm pour la taille de domaine dans la couche de titanate de baryum dans **OPT 4** et 16.7 nm pour l'oxy-nitruure dans **OPT 6**. La variation d'épaisseur de la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> pour ces deux échantillons, ne semble pas affecter la croissance de la couche ferroélectrique par-dessus. Pour l'échantillon non dopé la mosaïcité est légèrement inférieure (1.27 °) par rapport à l'échantillon dopé pour lequel elle vaut 1.47 °.

On peut donc en conclure à ce stade que l'insertion d'azote ou non dans la couche ferroélectrique ne modifie pas fortement les propriétés structurales et n'a pas d'incidence sur la valeur du paramètre de maille lorsque la couche est parfaitement relaxée ce qui est bien le cas pour 20 nm d'épaisseur. La présence d'azote dans la couche n'entraîne pas de dégradation de la structure, qui reste épitaxiée et très bien ordonnée.

#### 4.1.4.2. Échantillons avec ou sans La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>

Désormais, l'étude se focalise sur l'influence de la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> qui joue le rôle d'électrode basse dans la multistructure. On peut comparer l'échantillon **OPT 5a** qui est composé de N:BaTiO<sub>3</sub> et de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec **OPT 10** qui possède en plus une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> déposée entre le substrat et l'hétérostructure d'intérêt. Les épaisseurs sont assez proches entre ces deux échantillons, seule la couche de ferrite de cobalt est plus mince pour **OPT 10**.



**Figure 4.9** – Mesures XRD pour les échantillons **OPT 10** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> (8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm) et **OPT 5a** SrTiO<sub>3</sub>/N:BaTiO<sub>3</sub>(20 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(11 nm) **(a)** en géométrie spéculaire selon la direction [00L]. **(b)** en géométrie à incidence rasante selon la direction [OKO].

Échantillons	Paramètre de maille hors-plan c	Paramètre de maille dans le plan a	c/a	Taille de domaine	Mosaïcité
N:BaTiO <sub>3</sub> de <b>OPT 10</b>	0.4048 nm	0.4001 nm	1.012	11.6 nm	1.23 °
N:BaTiO <sub>3</sub> de <b>OPT 5a</b>	0.4021 nm	0.4003 nm	1.004	15.1 nm	0.92 °
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> de <b>OPT 10</b>	0.8381 nm	0.8384 nm	1.000	9.5 nm	1.33 °
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> de <b>OPT 5a</b>	0.8402 nm	0.8393 nm	1.001	10.9 nm	0.87 °

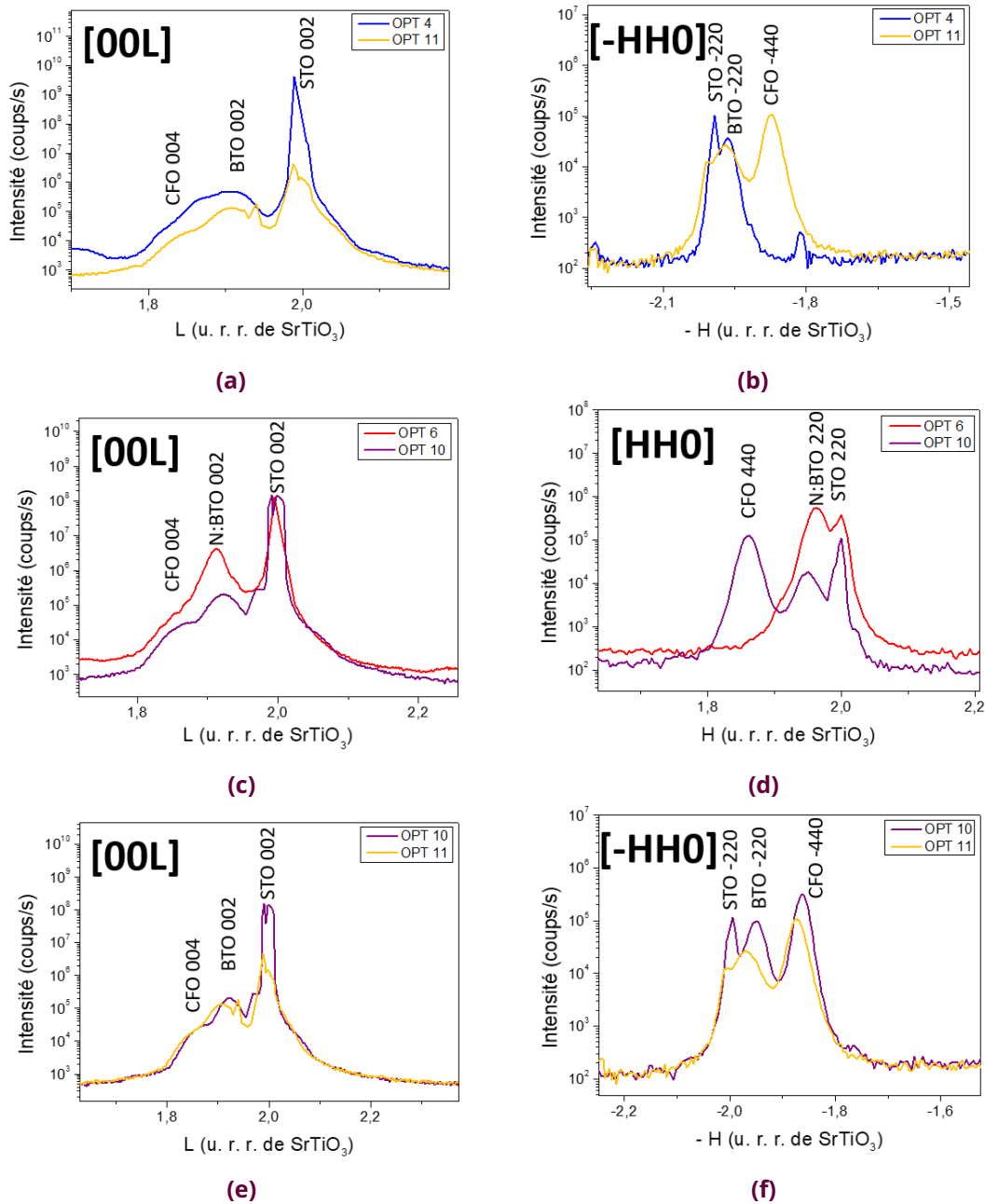
**Table 4.3** – Valeurs des paramètres de maille hors-plan et dans le plan ainsi que les tailles de domaines et la mosaïcité pour la couche ferroélectrique N:BaTiO<sub>3</sub> et ferrimagnétique CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Sur la **figure 4.9b**, on s’aperçoit qu’il n’y a pas réellement de modification des paramètres de maille dans le plan a pour les deux matériaux, comme cela est confirmé par les valeurs fournies dans le **tableau 4.3**. À l’inverse, la **figure 4.9a** illustre une modification du paramètre de maille hors-plan c en fonction de la présence de la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>. On notera que la ferrite de cobalt est cubique dans les deux cas, tandis que l’oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> est davantage tétragonal lorsqu’il croît sur une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>. On remarque que les valeurs de mosaïcité sont plus petites tandis que les tailles de domaines sont légèrement plus grandes pour **OPT 5a** c’est-à-dire lorsqu’il n’y a pas de couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> dans l’hétérostructure.

#### 4.1.4.3 . Échantillons avec CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Au vu des résultats déjà présentés, il peut désormais être intéressant de regarder l’impact de l’ajout de la couche de ferrite de cobalt sur la structure lorsqu’elle contient une couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>. Pour des échantillons de référence avec l’oxyde titanate de baryum, on peut comparer **OPT 4** qui n’a pas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec **OPT 11**. Les épaisseurs de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> et de BaTiO<sub>3</sub> sont assez proches pour ces deux échantillons. Pour étudier l’impact de la couche de ferrite de cobalt sur l’ensemble de la structure, on peut aussi analyser les résultats obtenus pour des échantillons contenant une couche d’oxynitride N:BaTiO<sub>3</sub> avec **OPT 6** et **OPT 10**. Dans ce cas de figure, les épaisseurs des couches autres que le CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont assez similaires.

Pour comparer ces différents échantillons, les valeurs de c/a, de mosaïcité et de tailles de domaines pour la couche ferroélectrique ont été reportées dans le **tableau 4.4**. Pour une représentation plus graphique des paramètres de maille, les mesures XRD en géométrie spéculaire (pour trouver le paramètre hors-plan c) et en incidence rasante (pour déterminer le paramètre dans le plan a) sont fournies en **figure 4.10** pour différents couples d’échantillons.



**Figure 4.10** – Mesures XRD pour l'angle d'incidence valant  $0.15^\circ$  c'est-à-dire la valeur de l'angle critique pour différents couples d'échantillons **(a)** en géométrie spéculaire selon la direction [00L] pour **OPT 4** et **OPT 11**. **(b)** en géométrie à incidence rasante selon la direction [-HH0] pour **OPT 4** et **OPT 11**. **(c)** en géométrie spéculaire selon la direction [00L] pour **OPT 6** et **OPT 10**. **(d)** en géométrie à incidence rasante selon la direction [HH0] pour pour **OPT 6** et **OPT 10**. **(e)** en géométrie spéculaire selon la direction [00L] pour **OPT 10** et **OPT 11**. **(f)** en géométrie à incidence rasante selon la direction [-HH0] pour **OPT 10** et **OPT 11**.

	<b>OPT 4</b>	<b>OPT 11</b>	<b>OPT 6</b>	<b>OPT 10</b>
c/a	1.032	1.019	1.027	1.012
Mosaïcité (en $^\circ$ )	1.27	2.02	1.47	1.23
Taille de domaines (en nm)	17.2	15.7	16.7	11.6

**Table 4.4** – Valeurs de c/a, mosaïcité et tailles de domaines pour la couche ferroélectrique de plusieurs échantillons.

On s'aperçoit que la structure du matériau **ferroélectrique**, qu'il s'agisse de l'oxyde ou de l'oxynitride, est moins tétragonale lorsque l'on ajoute une couche supérieure de ferrite de cobalt. Dans chaque cas où l'on ajoute la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (**OPT 11** et **OPT 10**), on a une augmentation du paramètre de maille dans le plan  $a$  et une diminution du paramètre de maille hors-plan  $c$  pour la couche ferroélectrique. De plus, les tailles de domaines sont légèrement plus petites pour la couche ferroélectrique lorsque la couche ferrimagnétique est déposée.

Concernant les propriétés structurales de la couche ferroélectrique pour les deux échantillons avec une couche de ferrite de cobalt au-dessus, il est difficile de conclure avec ces données. Plusieurs épaisseurs sont en effet modifiées pour **OPT 10** et **OPT 11**. Pour l'échantillon **OPT 11**, la couche de  $\text{BaTiO}_3$  est plus épaisse et déposée sur du  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  plus épais par rapport à **OPT 10**. On peut émettre l'hypothèse que la plus grande tétragonalité de **OPT 11** est liée au fait que la couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  est plus épaisse, le  $\text{BaTiO}_3$  étant relaxé dans les deux cas pour de telles épaisseurs.

Désormais, il est possible de s'intéresser aux propriétés de la couche de **ferrite de cobalt** en fonction de l'épaisseur de cette couche, les données relatives à cette comparaison sont indiquées en **tableau 4.5**.

	<b>OPT 5a</b>	<b>OPT 10</b>	<b>OPT 11</b>
Épaisseur	10.9 nm	7.8 nm	5.4 nm
$c/a$	1.001	1.000	1.004
Mosaïcité (en °)	0.87	1.33	1.78
Taille de domaines (en nm)	10.9	9.5	6.4

**Table 4.5** – Valeurs d'épaisseur, de  $c/a$ , de mosaïcité et de tailles de domaines pour la couche ferrimagnétique  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de plusieurs échantillons.

On se rend compte que pour chacun des cas, le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a une structure cubique. Par ailleurs, plus il est épais, plus la taille des domaines est grande et la mosaïcité faible.

## CONCLUSION

### 4.1 Propriétés structurales par diffraction des rayons X

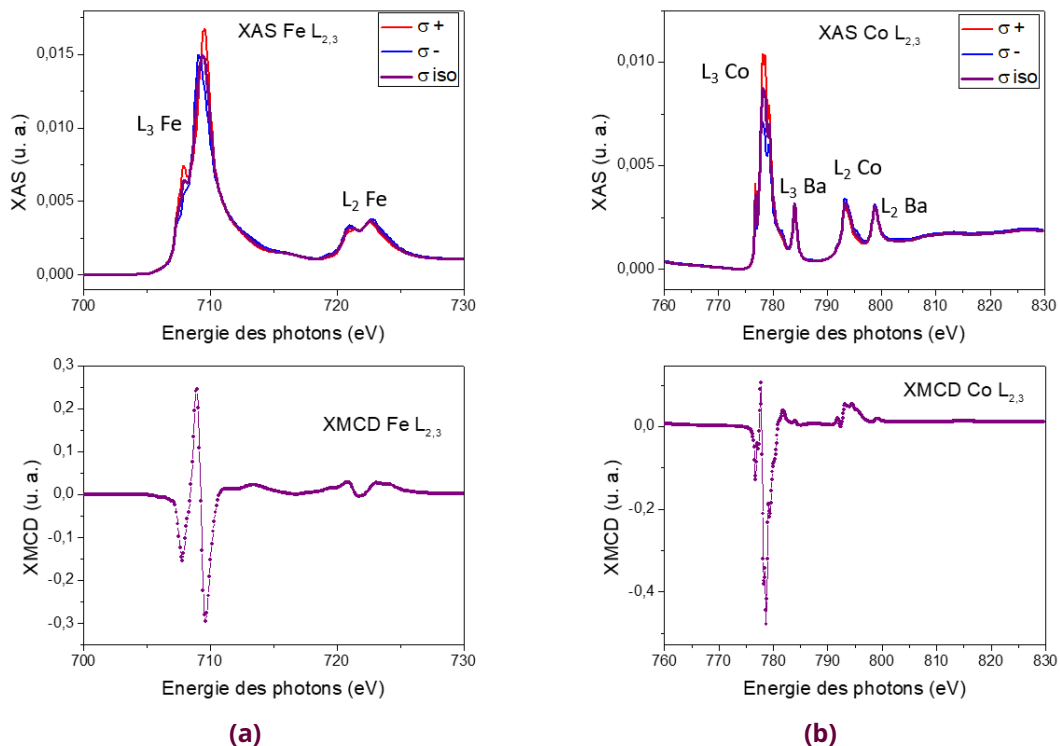
Grâce à l'ensemble de ces mesures, on peut affirmer que les couches sont bien **épitaxiées** et de **bonne qualité cristalline**. L'**insertion d'azote**, en quantité relativement faible, de l'ordre de 1 %, dans la couche ferroélectrique n'a pas de conséquence sur la structure des couches. Il est rassurant de constater que les couches ferroélectriques sont donc de bonne qualité structurale qu'elles contiennent ou non de l'azote. De plus, on peut estimer que la couche de ferrite de cobalt est bien relaxée. Par ailleurs, la présence de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , qui induit un désaccord de paramètre de maille plus important avec l'oxyde  $a$  pour effet d'augmenter la tétragonalité de la couche ferroélectrique. En outre, plus la couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  est épaisse, plus la couche ferroélectrique est tétragonale. Cette étude a aussi permis de mettre en évidence l'**effet de l'ajout d'une couche ferrimagnétique sur la couche ferroélectrique**. En effet, on constate que la structure de  $\text{N}:\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{BaTiO}_3$  a tendance à être moins tétragonale lorsqu'il y a du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par-dessus.

## 4.2 . Propriétés chimique et magnétique à l'échelle atomique par XAS et XMCD

Dans cette partie, on s'intéresse en détail à une propriété physique attendue pour les films minces de ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  : le **ferrimagnétisme**. Les **mesures à l'échelle atomique** aux seuils des éléments Fe et Co par **spectroscopie d'absorption (XAS) et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)** ont été effectuées sur rayonnement synchrotron grâce à une collaboration avec Pâmella Vasconcelos sur la ligne ID32 à l'ESRF. Ces mesures permettent d'accéder à l'arrangement cationique des ions dans les sites dans la maille de la structure spinelle, ce qui nous renseigne sur la composition chimique. De plus, les spectres XMCD fournissent des informations sur le magnétisme des échantillons étudiés et avec l'acquisition des **cycles d'hystérésis**, on sonde le magnétisme au seuil des éléments d'intérêt en comparaison avec les mesures macroscopiques par magnétométrie VSM.

### 4.2.1 . Mesures expérimentales des spectres XAS et XMCD

Les **échantillons mesurés** sont ceux qui sont les plus représentatifs de la thèse, c'est-à-dire **OPT 10** :  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(19 \text{ nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$  et **OPT 11** :  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(24 \text{ nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$ . Ces deux échantillons ont été élaborés à quelques jours d'intervalle et les mesures XAS et XMCD ont été réalisées de façon identique sur la ligne ID32 à l'ESRF, ce qui permet de comparer plus aisément ces échantillons. L'intérêt est ici porté sur la couche ferrimagnétique de **ferrite de cobalt**. Les mesures sont effectuées aux seuils  $L_{2,3}$  des éléments Fe et Co à température ambiante (300 K) mais aussi à basse température (4 K). Un champ magnétique de  $\pm 5$  Teslas est appliqué pour réaliser les mesures dans deux géométries d'incidence : en incidence normale, le champ magnétique appliqué est perpendiculaire au film et en incidence rasante, le champ magnétique est appliqué avec un angle de  $30^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon.



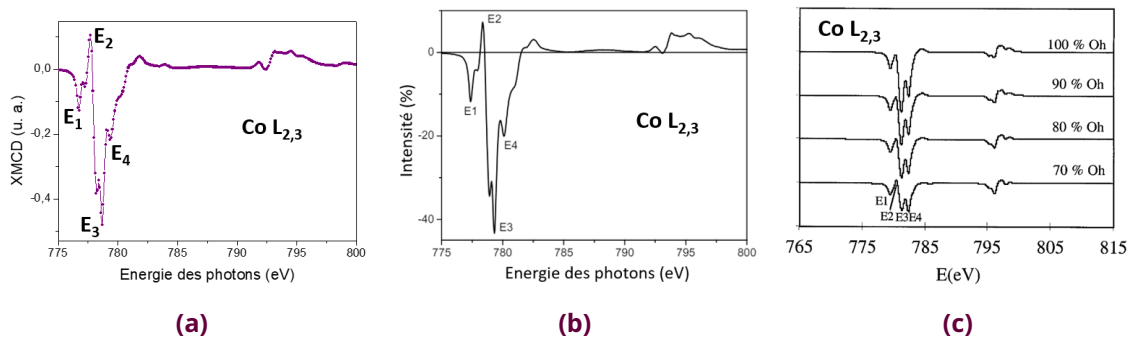
**Figure 4.11** – Spectres XAS (avec  $\sigma^+$  correspondant à la polarisation circulaire droite et  $\sigma^-$  correspondant à la polarisation circulaire gauche) et XMCD pour **OPT 10** ( $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(19 \text{ nm})$ **condition 1**/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$ ) à 300 K et en incidence normale à 5 T **(a)** aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe. **(b)** aux seuils  $L_{2,3}$  du Co.



Les spectres XAS et XMCD aux seuils  $L_{2,3}$  du fer (**figure 4.11a**) et du cobalt (**figure 4.11b**) sont représentés pour l'échantillon **OPT 10**. Pour les spectres d'absorption (XAS) des deux polarisations (droite  $\sigma +$  et gauche  $\sigma -$ ) ainsi que leur moyenne sont représentés. On peut distinguer les seuils  $L_2$  et  $L_3$  pour chaque élément. Dans le cas du cobalt, on identifie également le baryum présent dans la multicouche *via* le film mince de N:BaTiO<sub>3</sub>. C'est à partir des spectres XAS qu'on peut déduire le signal XMCD qui correspond à la différence d'absorption entre la polarisation circulaire droite et gauche. Les signaux XMCD ont toujours été normalisés par rapport au spectre XAS.

#### 4.2.1.1 . Au seuil du cobalt

Pour les mesures enregistrées au seuil du **cobalt**, le signal XMCD présente une structure relativement complexe, qu'il est très difficile de reproduire en utilisant les spectres de référence des contributions de  $Co^{2+}$  en site octaédrique et tétraédrique. En **figure 4.12**, on peut voir des comparaisons de signaux XMCD au seuil  $L_{2,3}$  du cobalt. Pour les films élaborés dans le cadre de cette thèse (**OPT 10** est représenté en **figure 4.12a**, qui est très similaire à **OPT 11**), le signal XMCD est très similaire aux résultats obtenus par Sylvia Matzen (**figure 4.12b**) qui avait le même type d'échantillons (sur substrat de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans le cadre de sa thèse [111] et qui les avait comparés avec des spectres théoriques (**figure 4.12c**) calculés pour des échantillons de ferrite de cobalt-zinc [151].



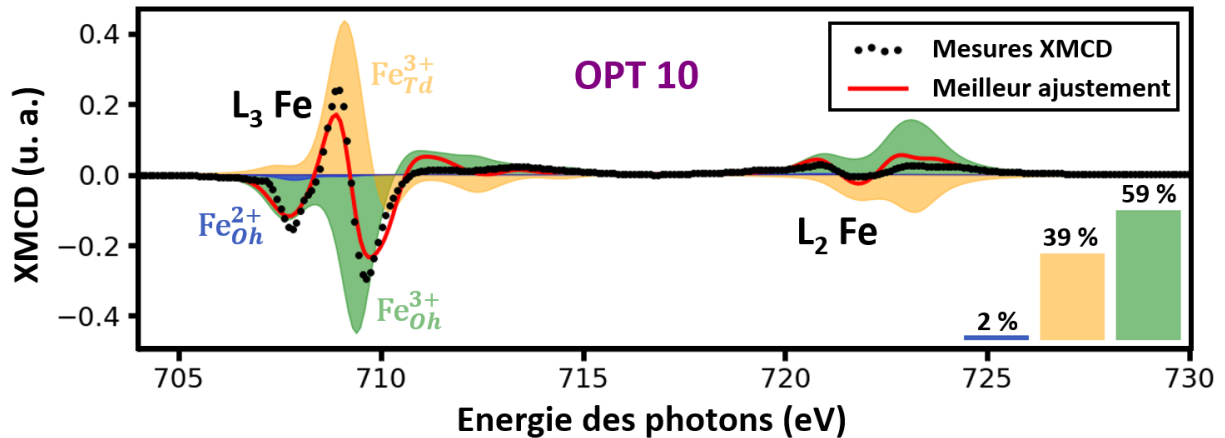
**Figure 4.12** - Spectres XMCD au seuil  $L_{2,3}$  du Co pour **(a) OPT 10** (SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm)) à 300 K en incidence normale. **(b)** un échantillon  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(5 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.5 nm) à 300 K d'après [111]. **(c)** d'après des calculs théoriques [151].

On identifie différents pics nommés  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_4$ . En comparant les amplitudes relatives de  $E_3$  et  $E_4$ , on peut en déduire que le pourcentage de  $Co^{2+}$  en site octaédrique est de l'ordre de 90%. Environ 10% des ions  $Co^{2+}$  sont présents en site tétraédrique comme le confirme le pic  $E_2$ . On a des résultats concernant l'arrangement des cations  $Co^{2+}$  comparables à ceux de l'étude précédente effectuée au sein du laboratoire [111] avec donc une **valence 2+ pour le cobalt** majoritairement en site octaédrique.

#### 4.2.1.2 . Au seuil du fer

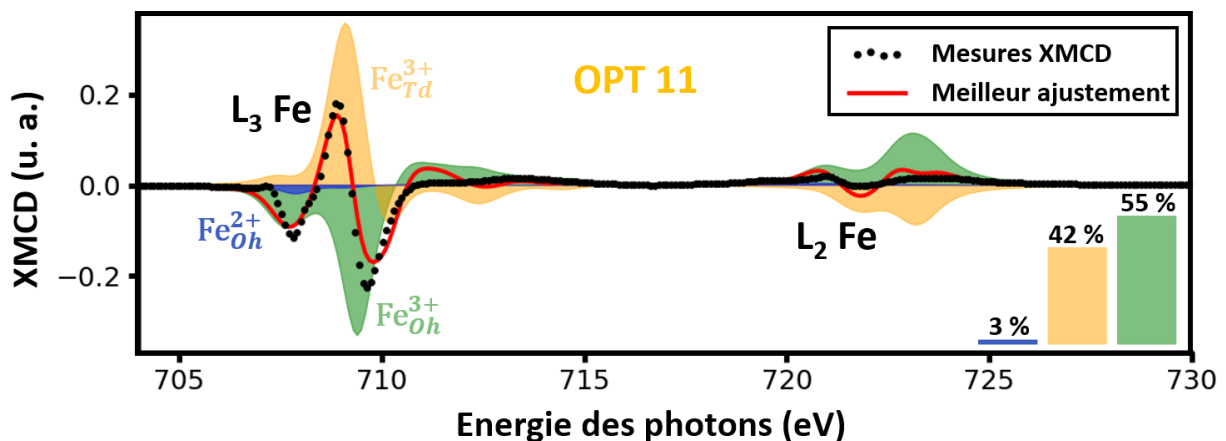
Pour le spectre XMCD au seuil du **fer**, on identifie en **figure 4.11a** que l'on a une composante positive et une négative. La contribution positive correspond à du fer en site tétraédrique tandis que la contribution négative est associée aux cations de fer en site octaédrique. Comme expliqué en **sous-section 2.5.2**, on peut analyser les spectres XMCD grâce aux calculs multiplets [116]. À l'aide d'un programme Python mis au point par Pâmella Vasconcelos [152], on peut déterminer la meilleure combinaison des spectres XMCD individuels de ces trois contributions ( $Fe_{Oh}^{2+}$ ,  $Fe_{Td}^{3+}$  et  $Fe_{Oh}^{3+}$ ) [116, 117] avec la méthode des moindres carrés.

Le résultat obtenu pour l'échantillon **OPT 10** est fourni en **figure 4.13**. La combinaison des trois spectres théoriques s'ajustant le mieux avec les données expérimentales fait intervenir **59 % de  $Fe_{Oh}^{3+}$ , 39 % de  $Fe_{Td}^{3+}$**  et une faible proportion de **2 % de  $Fe_{Oh}^{2+}$** . Ainsi, **pour le fer la valence est effectivement proche de 3+**.



**Figure 4.13** – Spectre XMCD mesuré à 300 K et 5 T en incidence normale de l'échantillon **OPT 10**  $SrTiO_3/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3(8\text{ nm})/N:BaTiO_3$  condition 1(19 nm)/ $CoFe_2O_4(8\text{ nm})$ . En rouge, le meilleur ajustement obtenu en combinant les spectres XMCD calculés avec les pourcentages correspondant à chaque contribution.

Désormais, on peut s'intéresser au résultat XMCD obtenu pour **OPT 11** présenté en **figure 4.14**. Dans la même configuration de mesure, c'est-à-dire à 300 K en incidence normale avec un champ magnétique de 5 T, le meilleur ajustement pour le spectre XMCD correspond à **55 % de  $Fe_{Oh}^{3+}$ , 42 % de  $Fe_{Td}^{3+}$**  et une faible proportion de **3 % de  $Fe_{Oh}^{2+}$** . Les résultats de cette analyse sont très proches de ceux qu'on avait obtenus pour l'échantillon **OPT 10**.



**Figure 4.14** – Spectre XMCD mesuré à 300 K et 5 T en incidence normale de l'échantillon **OPT 11**  $SrTiO_3/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3(14\text{ nm})/BaTiO_3(24\text{ nm})/CoFe_2O_4(5\text{ nm})$ . En rouge, le meilleur ajustement obtenu en combinant les spectres XMCD calculés avec les pourcentages correspondant à chaque contribution.

### 4.2.1.3 . Paramètre d'inversion de la structure spinelle

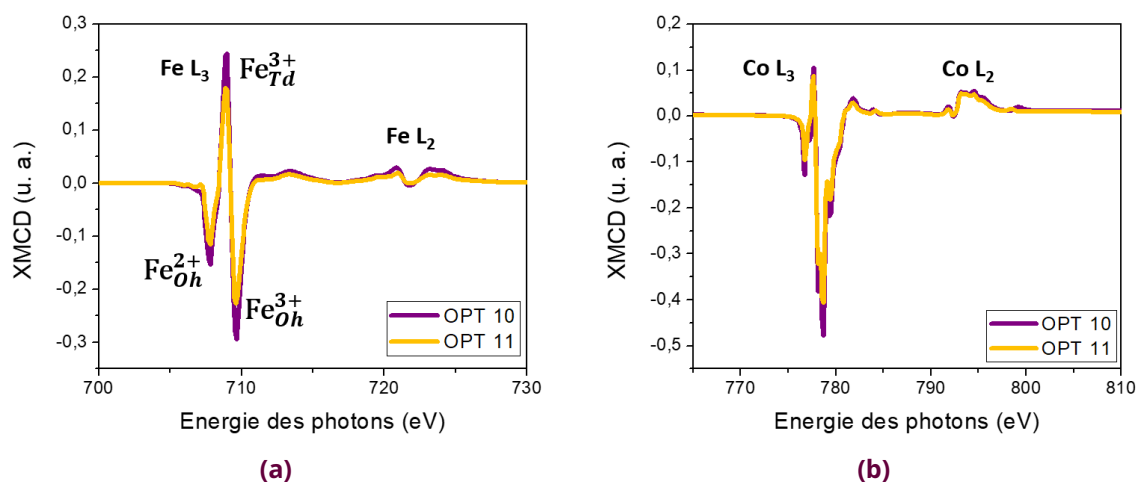
À partir de ces données, il est possible de déterminer la valeur du **paramètre d'inversion de la structure spinelle** dans les films minces de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  élaborés dans le cadre de cette thèse. D'après des calculs de structure de bandes [153], la ferrite de cobalt est prédite pour être de structure spinelle parfaitement inverse de formule  $[\text{Fe}_1]_{Td}[\text{Fe}_1\text{Co}_1]_{Oh}\text{O}_4$  [111]. Dans ce cas, le paramètre d'inversion vaut 100 %; il y a donc autant de fer en site octaédrique qu'en site tétraédrique et la totalité des atomes de cobalt sont en site octaédrique. Cependant, au regard des données expérimentales, il est nécessaire de tenir compte de la composante  $\text{Fe}_{Oh}^{2+}$  et de ce fait, la structure n'est pas parfaitement inverse, on considère le composé  $[\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}]_{Td}[\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y]_{Oh}\text{O}_4$  défini en **sous-section 1.2.2**. Ainsi, le paramètre d'inversion se calcule d'après la relation  $y = 2(1 - \% \text{ de } \text{Fe}_{Oh}^{3+} - \% \text{ de } \text{Fe}_{Oh}^{2+})$ .

Pour cette mesure de **OPT 10**, on a un **paramètre d'inversion** valant **78 %** et pour **OPT 11** on a **84 %**. Ces valeurs pour le paramètre d'inversion sont cohérentes avec une analyse précédente mesurée au laboratoire :  $y = 86 \%$  [111], mais aussi avec des données dans la littérature  $y = 84 \%$  [154]. De plus, cette valeur de paramètre d'inversion est relativement en accord avec le pourcentage de cobalt en sites octaédrique qui correspond à  $y$  et tétraédrique associé à  $1 - y$ . En effet, ces valeurs de paramètre d'inversion de  $y \simeq 0.80$  nous indiquent qu'environ 80% des ions  $\text{Co}^{2+}$  sont en site octaédrique et 20% en site tétraédrique, des valeurs assez proches de celles déduites en **sous-sous-section 4.2.1.1**, l'estimation de ces dernières étant assez approximative.

## 4.2.2 . Comparaisons entre échantillons

### 4.2.2.1 . Influence du magnétisme

Avec ces mesures, on obtient aussi une **information sur les moments magnétiques** portés par les atomes de fer et de cobalt à partir de l'amplitude des signaux XMCD. En effet, plus l'amplitude du signal XMCD est importante, plus le moment magnétique est grand. Cela permet de comparer le magnétisme de deux échantillons entre eux comme on peut le faire pour **OPT 10** et **OPT 11** avec les données représentées en **figure 4.15a** pour le fer et en **figure 4.15b** pour le cobalt.



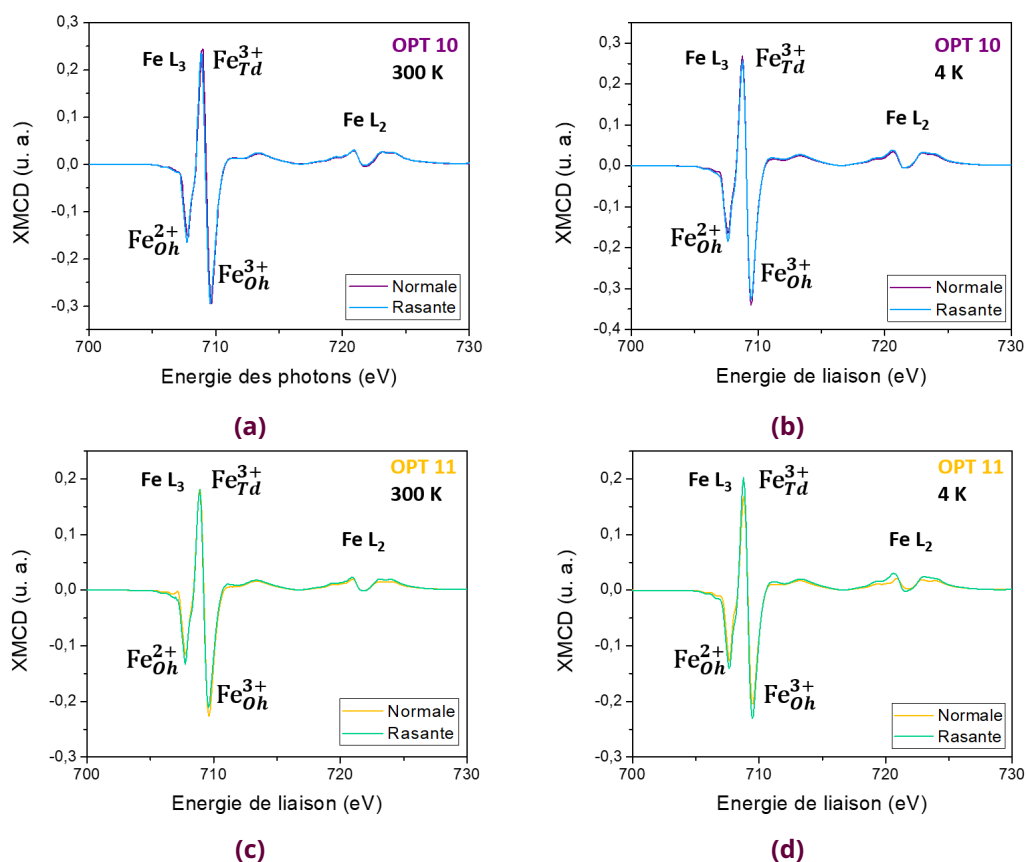
**Figure 4.15** – Spectres XMCD à 300 K en incidence normale à 5 T pour **OPT 10**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(19 \text{ nm})$  **condition 1**/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$  et **OPT 11**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(24 \text{ nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$  **(a)** au seuil  $\text{L}_{2,3}$  du fer. **(b)** au seuil  $\text{L}_{2,3}$  du cobalt.

On s'aperçoit rapidement que l'amplitude du signal XMCD est plus faible pour **OPT 11** que pour **OPT 10** à la fois pour le fer et le cobalt. Concernant le fer, on peut quantifier le magnétisme en considérant la hauteur entre la composante associée au  $\text{Fe}_{Td}^{3+}$  et celle du  $\text{Fe}_{Oh}^{3+}$ . Ainsi, on a une réduction de l'ordre de 23 % pour le magnétisme de **OPT 11** par rapport à **OPT 10**. Au seuil du cobalt, on constate également que l'amplitude du signal XMCD est plus faible lorsque le film est plus fin, ce qui est le cas pour **OPT 11** par rapport à **OPT 10**.

La **différence d'amplitude** observée entre ces deux échantillons s'explique principalement par la **différence d'épaisseur** de la couche de ferrite de cobalt. En effet, l'épaisseur de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est de 8 nm pour **OPT 10** et uniquement 5 nm pour **OPT 11**. Comme déjà observé lors du travail de thèse de Sylvia Matzen [111], plus une couche ferrimagnétique est épaisse, plus l'amplitude du signal XMCD est importante. Par ailleurs, entre ces deux échantillons, on notera que **OPT 10** est composé d'une couche d'oxynitride  $\text{N:BaTiO}_3$ , tandis que pour **OPT 11** c'est une couche d'oxyde  $\text{BaTiO}_3$  non dopée qui compose l'échantillon. Cependant, à ce stade, il semble plus probable que la différence de magnétisme ait pour origine la variation d'épaisseur de la couche ferrimagnétique plutôt que la présence ou non d'azote dans la couche ferroélectrique.

#### 4.2.2.2 . Influence de l'angle d'incidence : normal ou rasant

Les mesures XMCD ont été enregistrées en modifiant l'angle entre le champ magnétique appliqué et le plan des couches avec pour une configuration **normale** un angle de  $90^\circ$  et dans le cas d'une incidence **rasante**  $30^\circ$ . Au premier abord, il y a peu de différences pour les spectres XMCD au seuil du fer et du cobalt entre les deux configurations de mesures angulaires pour les deux échantillons comme on peut le voir avec la **figure 4.16**.



**Figure 4.16** – Spectres XMCD en incidence normale et rasante au seuil  $L_{2,3}$  du fer à 5 T pour **OPT 10**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N:BaTiO}_3(19 \text{ nm})$  **condition 1**/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$  et **OPT 11**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(24 \text{ nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$  (a) **OPT 10** à 300 K. (b) **OPT 10** à 4 K. (c) **OPT 11** à 300 K. (d) **OPT 11** à 4 K.

On peut cependant voir de légères variations lorsque l'on s'intéresse à l'arrangement cationique des ions dans les sites de la maille de la structure spinelle, déterminé à partir des spectres XMCD au seuil du fer comme illustré dans le **tableau 4.6**.

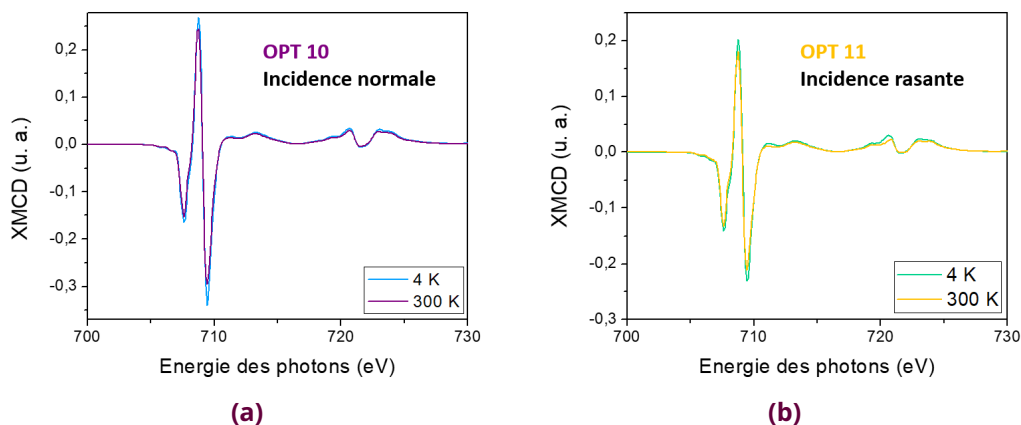
Échantillons	Température	Incidence	Fe <sub>Oh</sub> <sup>2+</sup>	Fe <sub>Td</sub> <sup>3+</sup>	Fe <sub>Oh</sub> <sup>3+</sup>	Paramètre d'inversion
<b>OPT 10</b>	300 K	normale	2 %	39 %	59 %	78 %
		rasante	4 %	40 %	56 %	80 %
	4 K	normale	3 %	40 %	57 %	80 %
		rasante	5 %	39 %	56 %	78 %
<b>OPT 11</b>	300 K	normale	3 %	42 %	55 %	84 %
		rasante	6 %	40 %	53 %	80 %
	4 K	normale	5 %	40 %	55 %	80 %
		rasante	7 %	39 %	54 %	78 %

**Table 4.6** – Composition en pourcentage de Fe<sub>Oh</sub><sup>2+</sup>, Fe<sub>Td</sub><sup>3+</sup> et Fe<sub>Oh</sub><sup>3+</sup> pour les différentes mesures réalisées.

Pour les différents échantillons (**OPT 10** et **OPT 11**) et les différentes températures (300 K et 4 K), on observe que pour la configuration rasante, lorsqu'on est davantage sensible à la surface, le pourcentage de Fe<sub>Oh</sub><sup>2+</sup> est plus important et la quantité de Fe<sub>Oh</sub><sup>3+</sup> a tendance à diminuer. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à la surface, l'oxydation se fait plus difficilement et donc les cations de fer seraient un peu plus présents avec une valence 2+ qu'avec une valence 3+, ce qui se répercute par une proportion de Fe<sub>Oh</sub><sup>2+</sup> plus grande. Néanmoins, une autre étude [57] témoigne de la présence de Fe<sup>2+</sup> plutôt à l'interface avec la couche de BaTiO<sub>3</sub>. De plus, les échantillons sont remis à l'air ce qui pourrait avoir pour conséquence d'oxyder la surface et donc d'avoir des ions ferriques (Fe<sup>3+</sup>) à la surface, ce qui n'est pas suggéré par les mesures XMCD. Ainsi, pour savoir si le fer présent à la surface est plutôt de valence 2+ ou 3+, il faudrait refaire des mesures de spectroscopie XPS en incidence rasante.

#### 4.2.2.3 . Influence de la température

L'objectif est d'étudier l'**influence de la température** sur le magnétisme des films minces de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Pour cela les spectres ont été enregistrés à température ambiante (300 K) mais aussi à basse température avec des mesures à 4 K. Les résultats des mesures XMCD sont présentés au seuil L<sub>2,3</sub> du fer à 300 K et à 4 K en **figure 4.17a** pour **OPT 10** en incidence normale et en **figure 4.17b** pour **OPT 11** en incidence rasante.



**Figure 4.17** – Spectre XMCD au seuil L<sub>2,3</sub> du fer à 300 K et à 4 K **(a)** en incidence normale pour **OPT 10** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm). **(b)** en incidence rasante pour **OPT 11** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(14 nm)/BaTiO<sub>3</sub>(24 nm)/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(5 nm).

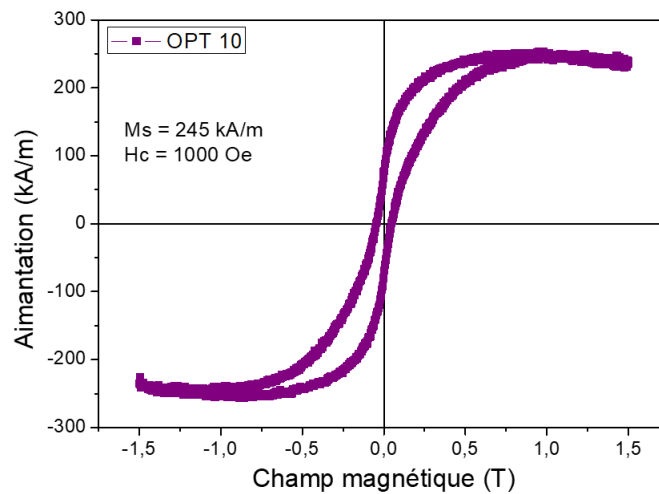
On constate que le magnétisme, qui se mesure d'après l'amplitude entre les pics XMCD correspondant au  $\text{Fe}^{3+}$  tétraédrique et octaédrique, est plus important à basse température qu'à température ambiante. En effet, d'après la **loi de Curie**, la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température. On constate que la variation de la température a la même incidence sur le magnétisme pour les deux échantillons.

#### 4.2.3 . Cycles d'hystérésis

D'abord, les mesures de cycle d'hystérésis par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) vont être présentées. Elles permettent d'avoir une information sur le magnétisme de l'échantillon à l'échelle macroscopique. Ensuite, on sondera en détail le magnétisme des couches de ferrite de cobalt à l'échelle atomique. En effet, il est possible d'enregistrer des cycles d'hystérésis avec la technique XAS et XMCD, qui présente l'avantage d'être au seuil d'un élément chimique.

##### 4.2.3.1 . Mesures à l'échelle macroscopique par VSM

Les mesures VSM ont été faites uniquement à température ambiante (300 K) avec l'appareil dont nous disposons au sein du SPEC. Avec la configuration utilisée, le champ magnétique appliqué est dans le plan du film mince. On obtient les mesures des **cycles d'hystérésis** après traitement des données (comme présenté en **sous-section 2.5.1**). La mesure du cycle d'hystérésis pour l'échantillon **OPT 10** représentatif de ce travail de thèse est fournie en **figure 4.18**.



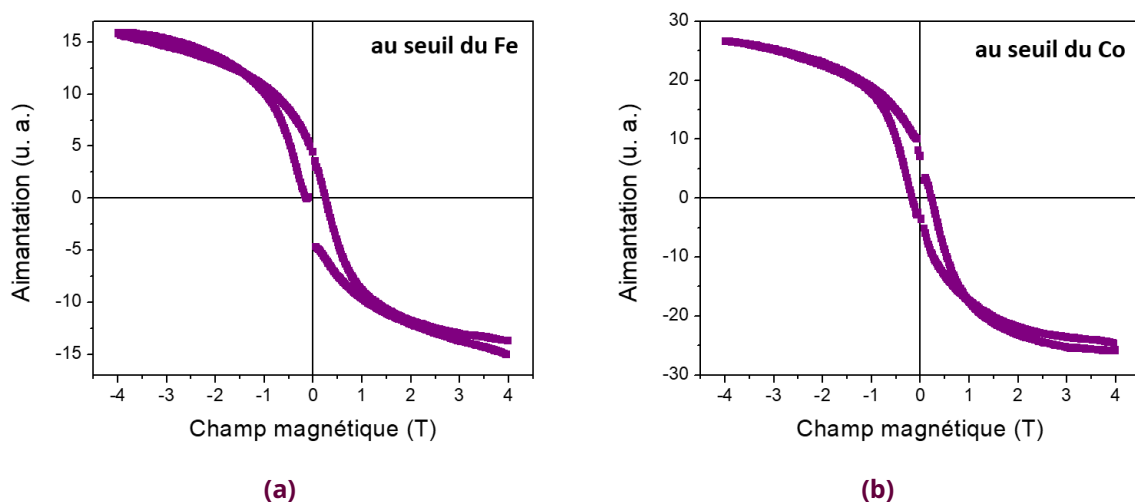
**Figure 4.18** – Cycle d'hystérésis de l'échantillon **OPT 10**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3$  **condition 1** (19 nm)/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$  mesuré à 300 K avec un champ magnétique dans le plan de l'échantillon.

Dans le cas de cet échantillon, il y a deux matériaux magnétiques : le  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  et le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . La mesure VSM nous permet de s'assurer qu'à l'échelle macroscopique c'est le magnétisme de la ferrite de cobalt qui est prépondérant par rapport à celui de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  à 300 K. En effet, l'allure du cycle d'hystérésis obtenu est bien comparable avec celle d'une couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  comme par exemple celle présentée auparavant en **sous-section 3.3.4** (pour un échantillon qui ne possédait pas de couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ). On considère donc dans ce cas que la couche de 8 nm de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  n'ajoute pas une contribution magnétique majeure à celle de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pour cette multicouche, mais permet tout de même une conductivité électrique suffisante pour jouer le rôle d'électrode basse. Grâce à cette mesure, on a accès à la

valeur d'aimantation à saturation  $M_s$  qui est égale à **245 kA/m** (soit  $1.95 \mu_B$  par formule unité (f. u.)) et au champ coercitif  $H_c$  de **1000 Oe**. De plus, on peut noter la valeur de l'aimantation rémanente  $M_r$  et calculer  $M_r/M_s$  qui vaut **31 %** dans ce cas. On peut comparer ces valeurs avec celles obtenues pour l'échantillon sans  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  et dont l'épaisseur de ferrite de cobalt est plus importante (11 nm). On avait une aimantation à saturation valant **280 kA/m** (soit  $2.22 \mu_B$  par f. u.) et  $H_c$  égal à **1400 Oe** avec  $M_r/M_s$  valant **36 %**. Comme attendu lorsque l'épaisseur de la couche de ferrite est plus importante, les valeurs de  $M_s$  et de  $H_c$  sont plus grandes et le cycle est plus ouvert comme indiqué par l'augmentation de  $H_c$  et du rapport  $M_r/M_s$ . Dans l'ensemble, ces valeurs obtenues pour les systèmes d'étude de la thèse sont en accord avec des mesures faites précédemment au laboratoire pour des échantillons de ferrite de cobalt d'épaisseurs équivalentes [111] et [1]. Comme observé dans les films minces, les valeurs caractéristiques du magnétisme sont inférieures à celle attendues pour le matériau  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  massif pour lequel l'aimantation à saturation vaut  $3 \mu_B$  par f. u. [153].

#### 4.2.3.2 . Mesures à l'échelle atomique aux seuils du fer et du cobalt

Il est également possible d'enregistrer des **cycles d'hystérésis** avec les techniques XAS et XMCD sur rayonnement synchrotron. Les cycles sont donc réalisés **au seuil de l'élément magnétique** en question, en l'occurrence le fer (mesure à 709.5 eV correspondant essentiellement à la composante  $\text{Fe}_{Oh}^{3+}$  avec correction du pré-seuil à 695 eV) et le cobalt (mesure à 778.5 eV correspondant au  $\text{Co}_{Oh}^{2+}$  avec correction du pré-seuil à 760 eV) dans notre cas. L'avantage de cette technique est que l'on mesure le magnétisme à l'échelle des actions individuelles et non à l'échelle macroscopique comme en VSM où l'on tient compte de tout l'échantillon. Ainsi, on peut avoir un cycle d'hystérésis qui ne prend pas en considération le magnétisme éventuel de la couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . En **figure 4.19**, les résultats sont présentés pour l'échantillon **OPT 10** à 300 K en incidence rasante au seuil du fer (**figure 4.19a**) et du cobalt (**figure 4.19b**). Pour cet exemple, les mesures représentées sont acquises avec un angle d'incidence du champ magnétique sur l'échantillon de  $30^\circ$ , ceci correspond à une mesure dite **dans le plan**, afin d'avoir une situation de mesure qui se rapproche de celle du VSM. La mesure est effectuée en appliquant un champ magnétique jusqu'à  $\pm 4$  T afin d'obtenir la saturation.



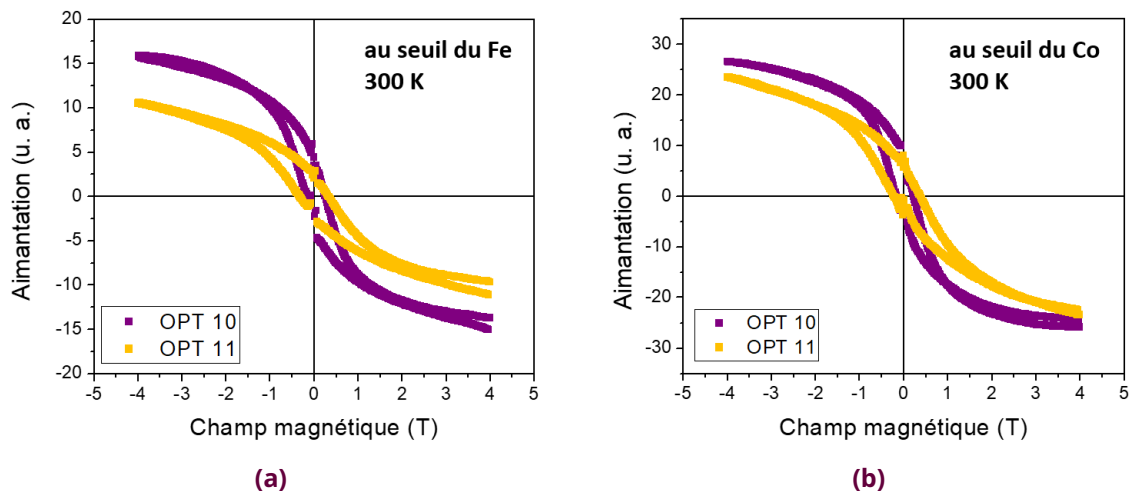
**Figure 4.19** – Cycle d'hystérésis pour **OPT 10** ( $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(19 \text{ nm})$  **condition 1**/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$ ) à 300 K et en incidence rasante (dans le plan) **(a)** au seuil du Fe. **(b)** au seuil du Co.



On s'aperçoit en effet que la saturation est atteinte autour de 2 T pour les deux cycles aux seuils du cobalt et du fer. On peut en déduire une valeur de champ coercitif  $H_c$  plus importante que lors d'une mesure au VSM pour le même échantillon. Ceci s'explique par le fait que l'on regarde un élément donné et que l'on sonde donc les interactions des cations Fe ou Co dans leurs sites spécifiques. Or dans le cadre du VSM, on sonde le magnétisme de l'ensemble de l'échantillon. Les champs coercitifs apparaissent plus petits en raison probablement de la microstructure magnétique du film (parois de domaines, couplages magnétiques aux parois d'antiphase, etc.). On notera que dans la zone proche de 0 T, il y a peu de points de mesure car le passage d'un signe à un autre est compliqué dû à la rémanence importante de l'aimant. Cela est courant pour ce type de mesure de cycle d'hystérésis en XMCD avec la détection par TEY.

#### 4.2.3.3 . Influence du magnétisme

Avec la technique XMCD, il n'est pas possible de déterminer la valeur de l'aimantation, l'enregistrement se faisant en fonction du signal XMCD et l'unité de l'axe des ordonnées est donc arbitraire. Même si on ne peut pas quantifier la valeur du moment magnétique porté par chaque type de cation, il est tout de même possible d'effectuer des **comparaisons entre échantillons** à une même température.

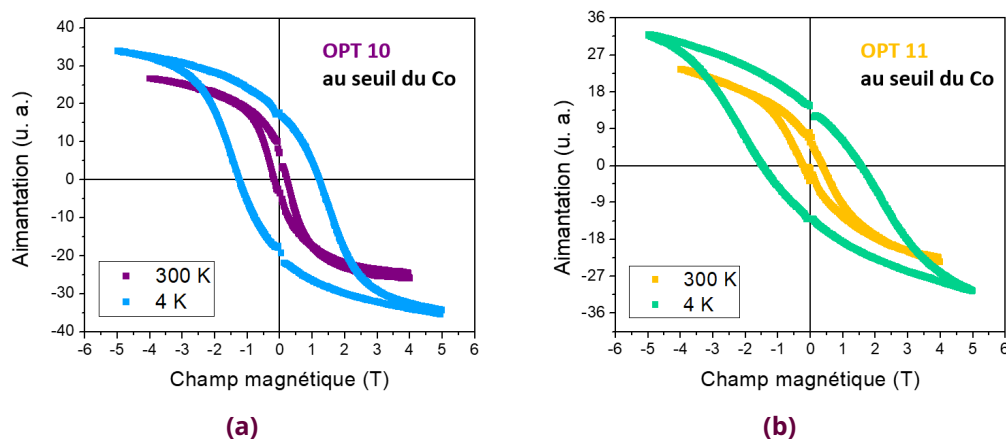


**Figure 4.20** – Cycle d'hystérésis à 300 K pour **OPT 10** ( $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(19 \text{ nm})$  **condition 1**/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$ ) et **OPT 11** ( $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(24 \text{ nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$ ) en incidence rasante (dans le plan) **(a)** au seuil du fer. **(b)** au seuil du cobalt.

En **figure 4.20** les cycles d'hystérésis pour les deux échantillons ont été tracés pour un champ magnétique appliqué dans le plan à 300 K au seuil du fer et du cobalt. On s'aperçoit à nouveau comme avec l'étude des spectres XMCD précédente, que l'aimantation est plus faible à chacun des seuils pour l'échantillon **OPT 11** dont l'**épaisseur** de ferrite de cobalt est plus faible que **OPT 10**. Cette différence d'aimantation est plus visible au seuil du fer que du cobalt. Il en est de même si on regarde les cycles d'hystérésis mesurés à 4 K. Pour les mesures présentées en **figure 4.20**, on constate que l'aimantation à saturation de **OPT 10** est 1.5 et 1.2 fois plus importante que celle de **OPT 11** au seuil du fer et du cobalt respectivement. Par ailleurs, la valeur de champ coercitif est plus importante pour **OPT 11** que pour **OPT 10**. À partir de ces mesures de cycles d'hystérésis il est possible d'accéder à la rémanence. Au seuil du fer, on trouve pour l'ensemble des échantillons une valeur de rémanence proche de 20 %. Ces valeurs sont semblables pour les différents échantillons et légèrement plus faibles que les valeurs déduites du VSM. Ces mesures permettent donc également de relier le magnétisme des échantillons à la variation d'épaisseur du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

#### 4.2.3.4 . Influence de la température

Les cycles d'hystérésis ayant été mesurés à deux températures différentes (300 K et 4 K), on peut aussi analyser l'effet de la **température** en **figure 4.21a** pour **OPT 10** et en **figure 4.21b** pour **OPT 11** dans le cas du seuil du cobalt.



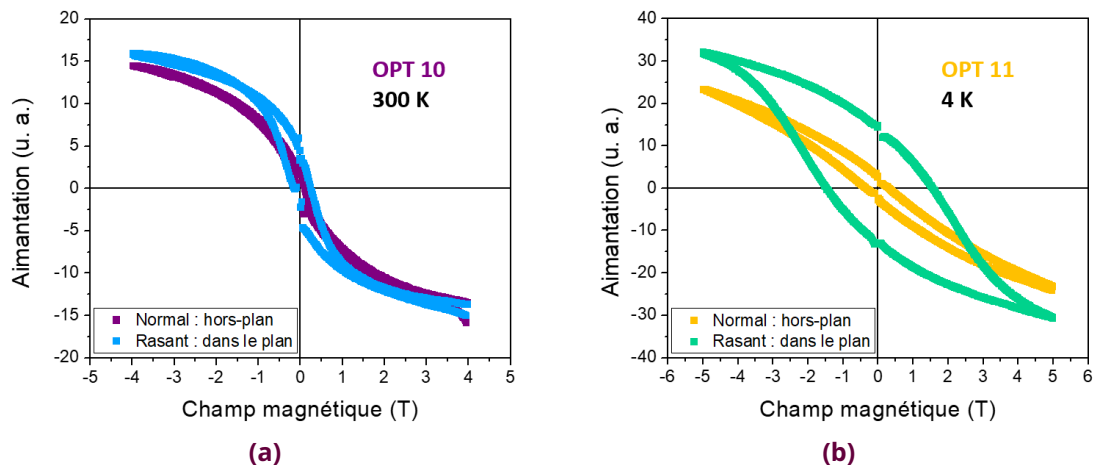
**Figure 4.21** – Cycle d'hystérésis à 300 K et à 4 K en incidence rasante (dans le plan) au seuil du cobalt pour **(a) OPT 10** ( $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(19 \text{ nm})$  **condition 1**/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$ ). **(b) OPT 11** ( $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(24 \text{ nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$ ).

Pour un même échantillon, on constate que l'aimantation est plus grande à 4 K qu'à 300 K, comme observé précédemment sur les spectres XMCD. En effet, l'aimantation à saturation est bien plus grande à 4 K qu'à 300 K. On peut même quantifier cette variation d'aimantation en fonction de la température en repérant la valeur d'aimantation à saturation pour chaque cycle d'hystérésis. Pour **OPT 10** et **OPT 11**, l'aimantation est 1.3 fois plus importante à basse température qu'à température ambiante. Cette variation d'aimantation est du même ordre de grandeur que celle observée à l'aide des spectres XMCD lorsque la température change. On s'aperçoit également qu'à basse température le cycle d'hystérésis est plus ouvert, la valeur de champ coercitif  $H_c$  est donc plus grande. Ceci est bien visible lorsque l'on s'intéresse à la rémanence : à 300 K, la rémanence vaut 20 % pour les deux échantillons et à 4 K, elle est d'environ 50 %, ce qui est en accord avec ce qui est attendu pour ce type de système [56, 155].

#### 4.2.3.5 . Influence de l'angle d'incidence

Enfin, ces mesures de cycle d'hystérésis ont aussi été effectuées dans les deux configurations angulaires : en **incidence normale et rasante**. Pour une incidence normale, cela correspond à une mesure avec le champ magnétique appliqué **hors du plan**; tandis que dans la configuration d'incidence rasante, il s'agit du cas **dans le plan**. Sachant que les deux échantillons ont un comportement similaire (hormis le fait que **OPT 11** soit moins magnétique), l'un a été représenté pour une température de 300 K et l'autre échantillon pour une température de 4 K au seuil du cobalt.

À l'aide de la **figure 4.22**, on peut identifier l'**axe de facile aimantation** qui correspond à la mesure dans le plan donc avec l'incidence rasante et cela pour les deux échantillons. En effet, pour cette mesure dans le plan, le cycle est plus ouvert avec une plus grande valeur pour le champ coercitif. L'**axe difficile** correspond quant à lui à la configuration en incidence normale. Grâce à la **figure 4.22a** on se rend compte de la différence d'allure du cycle d'hystérésis à température ambiante en fonction de l'angle d'incidence du champ magnétique sur l'échantillon. Lorsque la température diminue à 4 K comme on peut le voir en **figure 4.22b**, cela est encore mieux visible et la distinction entre l'axe facile et difficile est flagrante.



**Figure 4.22** – Cycle d’hystérésis au seuil du cobalt en incidence normale et rasante pour **(a) OPT 10** ( $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(19 \text{ nm})$  **condition 1**/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8 \text{ nm})$ ) à 300 K **(b) OPT 11** ( $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(24 \text{ nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$ ) à 4 K.

L’anisotropie de forme induit une aimantation dans le plan. De plus, dans le cas des échantillons étudiés durant cette thèse, la croissance de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se fait sur une couche de  $\text{BaTiO}_3$  dopé ou non en azote, avec une différence de paramètre de maille de l’ordre de + 5 %. Cette déformation en compression dans le plan pour la ferrite de cobalt participe aussi au fait que l’axe de facile aimantation est dans le plan [156, 157].

## CONCLUSION

### 4.2 Propriétés chimique et magnétique à l’échelle atomique par XAS et XMCD

Tout d’abord, les mesures XAS et XMCD confirment les **valences des cations qui sont essentiellement 3+ pour le fer et 2+ pour le cobalt**. Concernant le fer, des informations sont également fournies au sujet de l’**arrangement cationique** du  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites tétraédriques et octaédriques et du  $\text{Fe}^{2+}$  en site octaédrique, ce qui nous permet d’en déduire que le **paramètre d’inversion de la structure spinelle** est de l’ordre de **80 %** pour les différents échantillons mesurés. Ensuite, avec cette technique des **cycles d’hystérésis** au seuil des éléments magnétiques, le fer et le cobalt, ont pu être mesurés. En modifiant l’angle d’incidence du champ magnétique appliqué sur l’échantillon, on a pu identifier l’**axe de facile aimantation** qui est dans le plan. On a également constaté des variations de l’aimantation en fonction de la **température**, l’aimantation est plus importante à basse température (4 K) qu’à température ambiante comme attendu. Ainsi, les couches de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sont magnétiques à température ambiante avec une aimantation dans le plan.

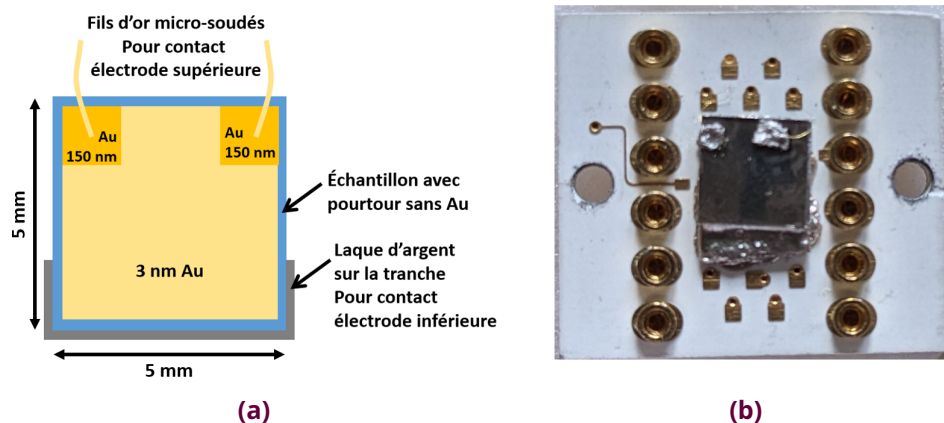
À ce stade, il n’est pas possible de conclure sur un éventuel effet de l’insertion ou non d’azote dans la couche inférieure ferroélectrique sur le magnétisme de la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Les différences de magnétisme observées entre **OPT 10** et **OPT 11** sont certainement davantage dues à la **variation d’épaisseur** de la couche de ferrite de cobalt entre ces deux échantillons (8 nm pour **OPT 10** contre 5 nm pour **OPT 11**). Pour conclure définitivement, il faudrait avoir des échantillons supplémentaires avec des épaisseurs identiques pour la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , de façon à étudier l’effet de la couche inférieure de  $\text{BaTiO}_3$  qui serait dopée en azote pour un échantillon et non dopée pour l’autre.

### 4.3. Mesures du magnétisme en fonction de la tension électrique appliquée

Un des intérêts recherchés pour le matériau multiferroïque artificiel élaboré dans le cadre de cette thèse est de pouvoir avoir un **couplage magnéto-électrique**. En effet, les échantillons étudiés possèdent à la fois une couche **ferroélectrique** avec N:BaTiO<sub>3</sub> et une couche **ferrimagnétique** avec CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'avantage de ce type de structure est que l'on peut envisager de moduler un certain nombre de propriétés physiques comme l'aimantation avec un champ électrique externe, afin d'avoir des dispositifs multifonctionnels. Des mesures de type **XAS et XMCD** ont été réalisées sur la ligne DEIMOS du synchrotron SOLEIL avec pour but d'étudier les modifications sur le magnétisme suite à l'application d'une tension électrique au niveau de l'échantillon.

#### 4.3.1. Présentation du principe de mesure

Pour cette étude, l'échantillon considéré est **OPT 10** (SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> (8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm)). Avant les expériences, il a fallu **préparer l'échantillon** afin de pouvoir appliquer un champ électrique. Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir des **contacts électriques** à la surface de l'échantillon. Des dépôts d'or ont donc été faits à la surface de l'échantillon (de dimension 5 x 5 mm<sup>2</sup>) avec l'aide d'un masque. D'abord des plots d'or de 150 nm d'épaisseur ont été déposés uniquement dans les coins de l'échantillon mais sans toucher le bord, afin d'éviter tout risque de court-circuit avec la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> qui joue le rôle d'électrode basse. Ensuite, une couche de 3 nm d'or a été déposée de façon à recouvrir l'ensemble de l'échantillon hormis le pourtour. Un schéma de la structure de l'échantillon est fourni en **figure 4.23a**. Ensuite pour réaliser le contact électrique, l'échantillon est fixé sur un support à l'aide de laque d'argent comme on le voit sur la photographie en **figure 4.23b**. Pour assurer le contact électrique avec l'électrode basse, de la laque d'argent est déposée sur la tranche de l'échantillon. Ensuite c'est grâce à ce support, que l'on peut connecter l'échantillon. Pour le contact avec l'électrode d'or à la surface, un fil d'or vient contacter l'échantillon avec le support à l'aide d'une micro-soudeuse. Connaissant la géométrie du support, on sait où venir se connecter lors des mesures au synchrotron. Il y a deux contacts électriques supérieurs réalisés pour l'échantillon, afin d'en avoir un deuxième si l'un venait à se casser. Comme l'on réalise ces mesures préliminaires avec un échantillon de dimension 5 x 5 mm<sup>2</sup>, il est fort probable d'avoir des défauts dans les couches de N:BaTiO<sub>3</sub> (courants de fuite) et de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (pinholes), ce qui complique l'application d'un champ électrique.

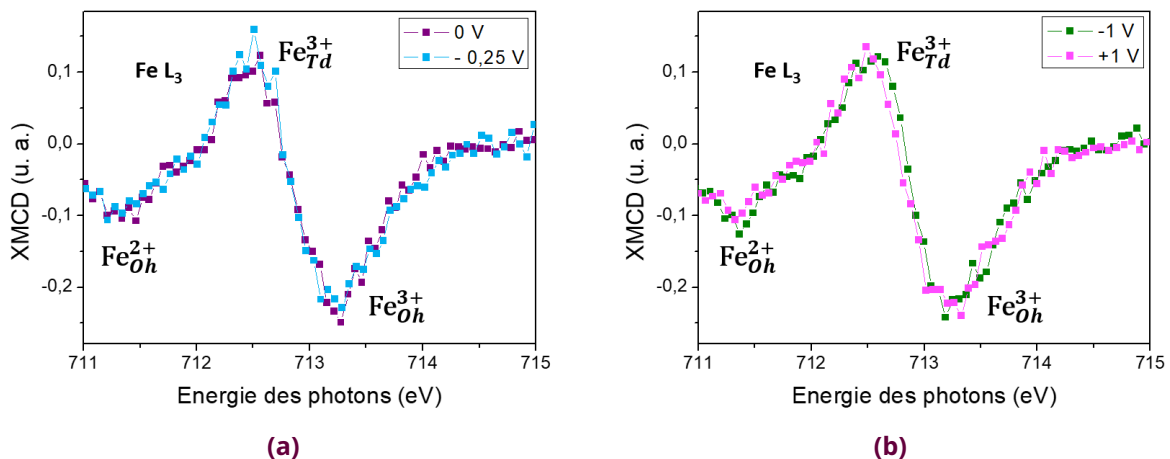


**Figure 4.23** - Préparation de l'échantillon **OPT 10** (SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> (8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(19 nm)**condition 1**/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm)) **(a)** schéma de la surface de l'échantillon préparé. **(b)** photographie du support avec l'échantillon contacté.

Le **principe de l'expérience** est d'enregistrer les spectres XAS et XMCD au seuil du fer en appliquant différentes valeurs de tension électrique. C'est la détection de fluorescence qui a été utilisée pour enregistrer les données de XAS et XMCD, car le dispositif associé à la détection totale de rendement d'électrons (TEY) est utilisé pour connecter l'électrode basse. Les mesures ont été faites pour **OPT 10** à 300 K. Pour réaliser ces mesures, un champ magnétique de  $\pm 2$  Teslas est appliqué. Les spectres XAS et XMCD sont acquis pour des tensions électriques appliquées à l'échantillon allant de 0 à -1.5 V, puis de -1.5 V à +1.5 V et enfin de +1.5 V à 0 V avec des pas de 0.25 V. Au début de l'expérience, le caractère résistif du dispositif a été vérifié. En effet, la valeur de la résistance de la bicouche N:BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été mesurée, elle vaut 38 k $\Omega$ , soit une résistivité de 30 M $\Omega$ .m.

#### 4.3.2 . Résultats préliminaires

La **figure 4.24** présente les spectres XMCD obtenus au seuil L<sub>3</sub> du fer à 300 K pour différentes valeurs de tensions appliquées aux bornes de l'échantillon. On repère les pics correspondant à Fe<sub>Td</sub><sup>3+</sup> et Fe<sub>Oh</sub><sup>3+</sup>. D'abord la tension est appliquée de 0 V à -1.5 V, les spectres XMCD obtenus à 0 V et -0.25 V sont fournis en **figure 4.24a** (les deux spectres pour lesquels la variation d'amplitude est la plus importante) et en **figure 4.24b** les spectres XMCD à -1 V et +1 V sont représentés lorsque la tension passe de -1.5 V à +1.5 V avec un pas de 0.25 V.

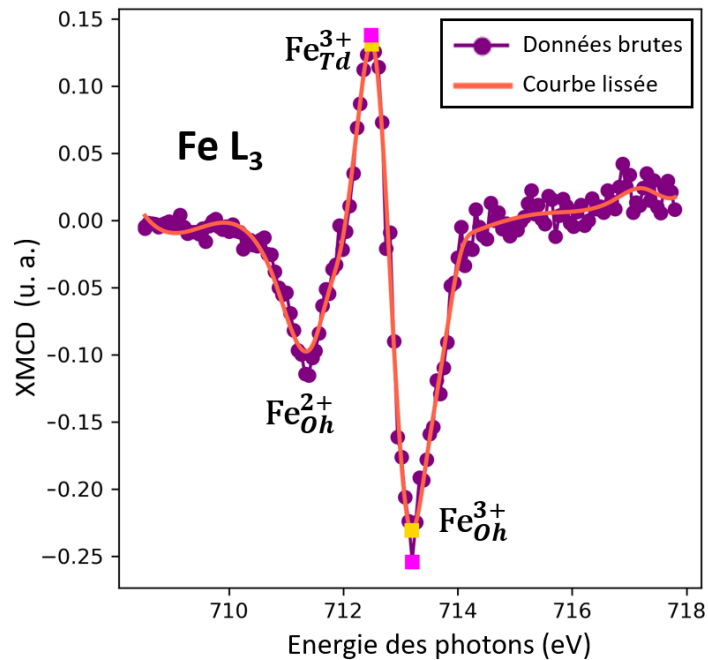


**Figure 4.24** – Spectres XMCD au seuil L<sub>3</sub> du fer pour l'échantillon **OPT 10** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(8 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>**condition 1**(19 nm)/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(8 nm) à 300 K pour une tension appliquée aux bornes de l'échantillon valant **(a)** 0 V et -0.25 V lorsque l'on va de 0 V à -1.5 V. **(b)** -1 V et +1 V lorsque l'on va de -1.5 V à +1.5 V.

D'après ces graphes, on s'aperçoit rapidement que la différence d'**amplitude du signal XMCD**, hauteur entre la composante associée au Fe<sub>Td</sub><sup>3+</sup> et au Fe<sub>Oh</sub><sup>3+</sup> qui permet de quantifier le magnétisme de la couche de ferrite de cobalt, est sensiblement identique pour ces valeurs de tensions considérées. Il en est de même pour l'ensemble des spectres XMCD acquis.

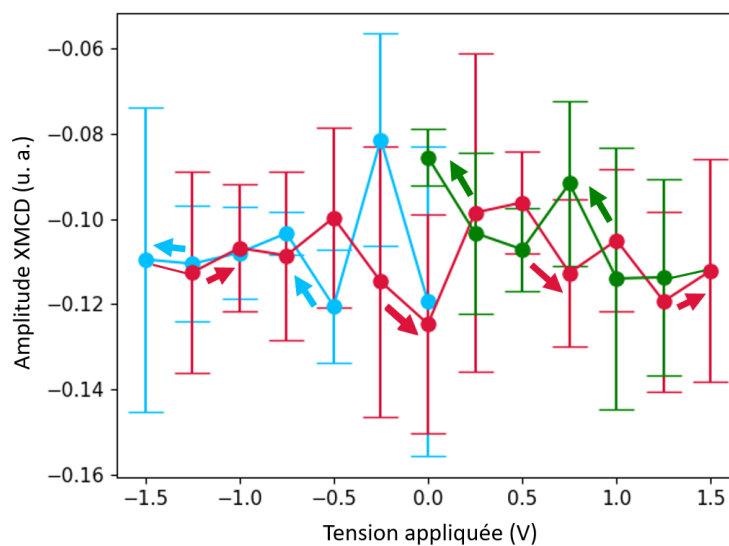
Avec ces mesures préliminaires, un **premier traitement de ces données** illustré en **figure 4.25** pour la mesure à une tension de -0.5 V, a pour objectif d'évaluer l'amplitude du signal XMCD. Les pics associés au Fe<sub>Td</sub><sup>3+</sup> et au Fe<sub>Oh</sub><sup>3+</sup> ne sont pas toujours parfaitement définis, notamment car l'enregistrement des spectres XMCD se fait par la détection fluorescente pour cette expérience. Avec ce type de détection, le rapport signal/bruit est moins bon que lors de mesures en TEY. La première étape du traitement des données a donc consisté à lisser la courbe expérimentale à l'aide d'un programme Python. Une fonction de lissage unidirectionnel est utilisée afin de construire une courbe qui se rapproche des données d'entrée sans passer

exactement par chacun des points. Puis, avec une fonction permettant d'identifier les pics, qui sont repérés par un carré **jaune** en **figure 4.25**, on peut en déduire l'amplitude du signal XMCD au seuil du fer. Afin d'évaluer l'incertitude sur cette mesure, ces résultats sont comparés avec une détermination des pics (carré **rose**) faite directement sur les mesures brutes. L'écart avec les valeurs déterminées avec la courbe lissée permet d'estimer les barres d'erreur.



**Figure 4.25** – Traitement d'un spectre XMCD au seuil  $L_3$  du fer à l'aide du logiciel Python pour l'échantillon **OPT 10**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8\text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3$  **condition 1** (19 nm)/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8\text{ nm})$  à 300 K et une tension appliquée de -0.5 V (lorsque l'on applique de -1.5 V à +1.5 V).

Le traitement de données décrit précédemment a été effectué pour l'ensemble des spectres XMCD enregistrés pour les différentes valeurs de tensions appliquées aux bornes de l'échantillon. Les valeurs d'amplitude du signal XMCD au seuil  $L_3$  du fer avec leur barre d'erreur associée sont représentées en fonction de la tension électrique sur la **figure 4.26**.



**Figure 4.26** – Valeurs d'amplitude du signal XMCD au seuil  $L_3$  du fer avec leur barre d'erreur associée en fonction de la tension électrique appliquée aux bornes de l'échantillon **OPT 10**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(8\text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3$  **condition 1** (19 nm)/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(8\text{ nm})$  à 300 K.



Ainsi au regard de ces premiers résultats, il semble à ce stade compliqué d'établir un lien direct entre ferroélectricité et ferrimagnétisme. En effet, on ne repère pas une modification sur le magnétisme suite à la variation de tension électrique appliquée. Si l'on souhaite s'assurer que l'on applique un champ électrique à la couche ferroélectrique, il est envisageable de réaliser des contacts par lithographie à la surface de l'échantillon. Ainsi, la tension électrique serait appliquée uniquement sur des plots de faible taille par exemple  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , ce qui limiterait la proportion de défauts dans la couche. De plus, il est aussi possible d'augmenter l'épaisseur d'une des couches en particulier la couche ferroélectrique, afin de mettre en évidence un couplage. L'étude de Vaz *et al.* [158] portant sur des hétérostructures de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (20 nm)/ $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ (250 nm), présente des différences significatives du XAS en fonction du champ électrique appliqué.

Par ailleurs, dans l'objectif de mettre en évidence expérimentalement un **couplage magnéto-électrique**, il est possible d'envisager des mesures directes de coefficient de couplage. Pour cela, il faut appliquer à l'échantillon un champ électrique et mesurer par un dispositif approprié le moment magnétique induit [159, 160]. L'inconvénient de ces techniques est qu'elles sont davantage appropriées à des films plus épais, comme cela a été fait pour une multicouche  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  de 360 nm [161]. Pour le système étudié dans le cadre de cette thèse, il est aussi possible de déposer une fine couche ferrimagnétique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (environ 10 nm) sur un monocristal de  $\text{BaTiO}_3$  et de mesurer par une méthode directe le couplage magnéto-électrique, comme cela a été fait pour une couche mince magnétique de  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  sur une céramique de PZT [162]. Ce type de mesure permettrait de confirmer le lien entre ferroélectricité et ferrimagnétisme de ce système multiferroïque.

## CONCLUSION

### 4.3 Mesures du magnétisme en fonction de la tension électrique appliquée

Avec cette expérience réalisée sur la ligne DEIMOS du synchrotron SOLEIL, un **lien direct entre magnétisme et ferroélectricité n'a pas pu être mis en évidence**. Ces mesures préliminaires ont permis d'enregistrer les spectres XMCD au seuil  $L_3$  du fer en fonction de la tension appliquée sur l'échantillon. Mais, on n'observe pas de différence notable au niveau de l'amplitude des signaux XMCD pour ces mesures. En évaluant les incertitudes de mesures, on s'aperçoit que s'il existe des variations entre les différentes mesures, celles-ci sont noyées dans le bruit. Pour assurer l'application d'un champ électrique à la couche ferroélectrique, il est possible de déposer des contacts de taille micrométrique à la surface de l'échantillon par lithographie. De plus, il est aussi possible d'augmenter l'épaisseur d'une des couches en particulier la couche ferroélectrique, afin de mettre en évidence un couplage magnéto-électrique par une mesure directe.

Dans ce chapitre, l'intérêt s'est principalement porté sur les résultats obtenus suite à des mesures par rayonnement synchrotron mettant en évidence de façon détaillée la structure mais aussi la chimie et le magnétisme des multistruktures contenant une couche ferroélectrique de titanate de baryum dopée ou non en azote. Désormais, une étude approfondie de la ferroélectricité au regard des propriétés optiques en fonction du dopage en azote est détaillée dans le chapitre suivant.



## 5 - EFFET DU DOPAGE EN AZOTE SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET FERROÉLECTRIQUES DES FILMS DE BaTiO<sub>3</sub>

Dans cette partie, l'intérêt est porté sur l'étude des propriétés ferroélectriques et optiques des couches d'oxyde et d'oxynitrures. Les échantillons utilisés ne sont pas recouverts de ferrite de cobalt, il s'agit d'échantillons du type SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/N:BaTiO<sub>3</sub> avec différentes conditions d'introduction d'azote. L'épaisseur de la couche de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> est d'environ 10 nm et celle d'oxyde ou d'oxynitride est de 23 nm environ. Dans un premier temps, des **mesures électriques** sont conduites sur les différents types d'échantillons, afin de caractériser leur résistivité électrique et leur réponse diélectrique. Dans un second temps, la **réponse sous illumination** est caractérisée **en fonction de la longueur d'onde** afin d'étudier l'effet du dopage sur l'absorption optique et sur la génération de photocourant. Enfin, des **mesures photovoltaïques** plus approfondies sont réalisées **sous éclairage Ultra-Violet (UV)** pour étudier l'effet de la polarisation ferroélectrique des couches sur la génération de photocourant.

### 5.1 . Propriétés électriques

#### 5.1.1 . Caractéristiques courant-tension I(V)

À la surface des échantillons étudiés, des plots de platine de différentes tailles ont été déposés (nomenclature détaillée en **figure 2.15a**, le dernier chiffre correspond à la taille du plot).

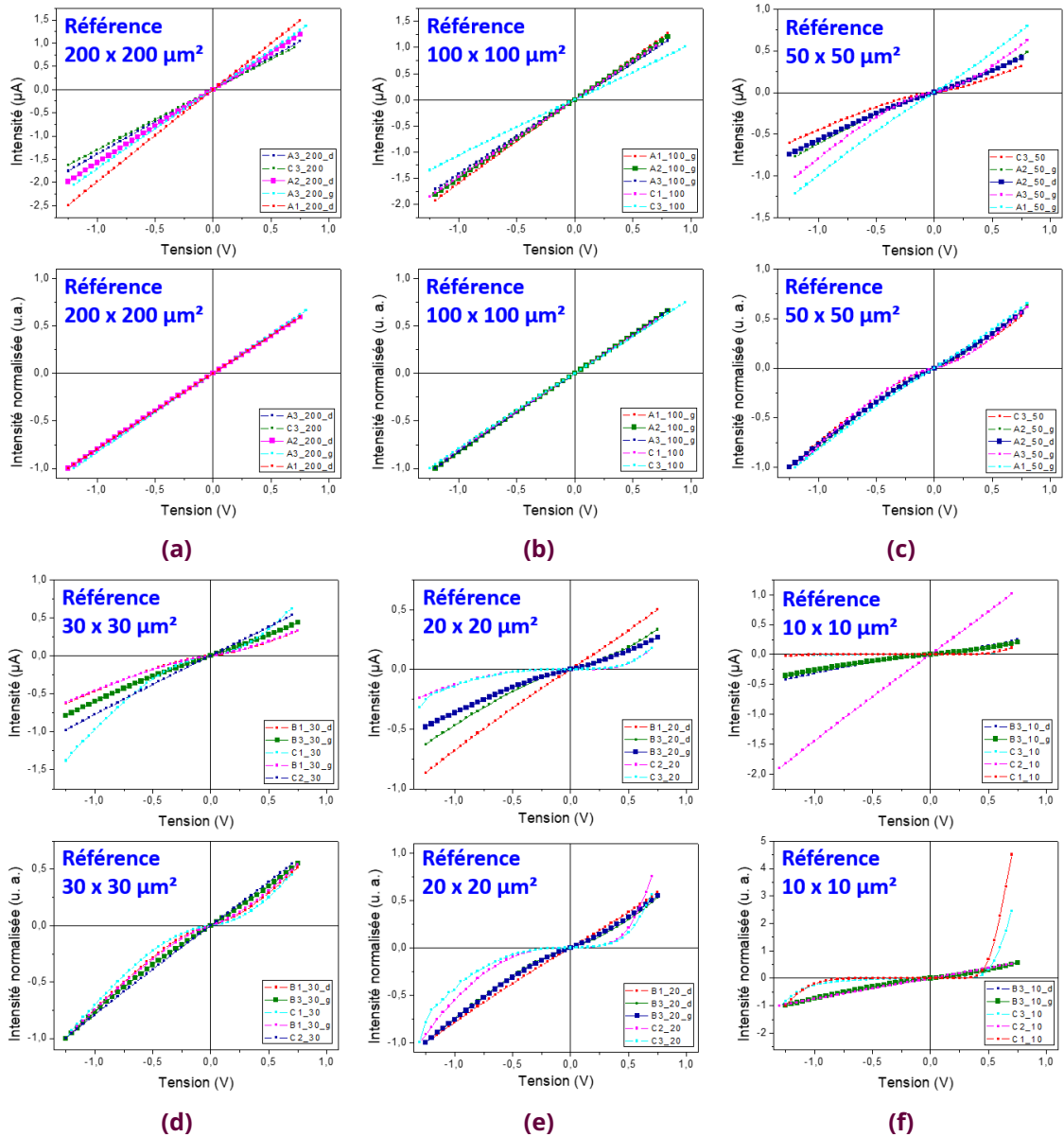
Les **caractéristiques courant-tension I(V)** ont été mesurés sur l'ensemble des plots de chaque échantillon. De ce fait, plusieurs plots de différentes tailles ont été mesurés.

##### 5.1.1.1 . Échantillon de référence : BaTiO<sub>3</sub> non dopé en azote

D'abord, je présente les mesures effectuées sur un échantillon de **référence** d'oxyde de BaTiO<sub>3</sub> non dopé. La **figure 5.1** présente les résultats des mesures : 5 plots ont été caractérisés pour chacune des 6 tailles. Une courbe est tracée en gras pour chaque taille de plot, il s'agit d'une mesure choisie comme représentative de cette taille pour l'échantillon considéré.

Grâce à ces mesures, on se rend compte d'une **variabilité** de la réponse électrique pour différents dispositifs de même taille sur un même échantillon. Cette variabilité est observée sur les différents types d'échantillons, dopé ou non (résultats présentés par la suite). En effet, parmi ces courbes I(V), on note que certaines sont parfaitement **linéaires** tandis que d'autres sont **non linéaires**. Pour mieux se rendre compte de la linéarité et de la non linéarité, les courbes I(V) ont été normalisées par la valeur absolue de l'intensité du courant mesuré à -1.25 V. Ces courbes normalisées sont représentées en-dessous des courbes non normalisées en **figure 5.1**. On s'aperçoit que plus la taille de plot est grande (200 x 200 μm<sup>2</sup> ou 100 x 100 μm<sup>2</sup> en l'occurrence), plus la courbe I(V) a tendance à être linéaire. Les courbes I(V) non linéaires sont plutôt obtenues lors de mesures sur des plots de tailles plus petites. En outre, on peut noter que dans certains cas, cette variabilité est associée à la position sur l'échantillon. Plus les plots mesurés sont proches, plus ils ont tendance à avoir le même comportement pour la courbe I(V).

De plus, on s'aperçoit que la plupart des courbes I(V) sont symétriques. Ceci nous indique que l'asymétrie entre l'interface du bas La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/Oxide et l'interface du haut Oxide/Pt n'induit pas d'asymétrie sur la réponse électrique mesurée dans la gamme de tension considérée.



**Figure 5.1** – Caractéristiques courant-tension  $I(V)$  brutes et normalisées d'un échantillon de référence de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  mesurés sur des plots de taille (a)  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . (b)  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . (c)  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . (d)  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . (e)  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . (f)  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

Nous n'avons pas cherché à caractériser le mécanisme de transport électrique dans nos couches, ce qui aurait nécessité des mesures  $I(V)$  à différentes températures. Néanmoins, étant donné les épaisseurs de nos couches de  $\text{BaTiO}_3$ , on s'attend à ce que la conduction électrique à température ambiante soit gouvernée par un transport de charge limité par les barrières de potentiels électriques aux interfaces (barrières Schottky). D'après les résultats publiés par Liu *et al.* [163] sur les caractéristiques électriques d'échantillons de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3(150 \text{ nm})/\text{Pt}$ , la barrière de potentiel à l'interface  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  est plus faible que celle à l'interface Pt. Ceci induit un comportement de type diode avec plus de courant pour une tension électrique positive appliquée sur l'électrode de platine. Cela a été observé pour des champs électriques supérieurs à  $100 \text{ kV/cm}$ . Dans notre cas, les épaisseurs de couches sont bien plus faibles ( $23 \text{ nm}$ ) et  $1 \text{ V}$  correspond à un champ électrique de  $435 \text{ kV/cm}$ .

Comme les valeurs des barrières de potentiel sont fortement dépendantes de la qualité des interfaces, il est possible que dans nos échantillons, les deux interfaces soient très similaires du point de vue électrique. Nous pouvons toutefois noter un léger comportement de diode pour quelques caractéristiques I(V) (par exemple pour les plots C2\_20, C3\_20, C3\_10 et C1\_10 en **figure 5.1**) avec un état plus passant pour les tensions positives.

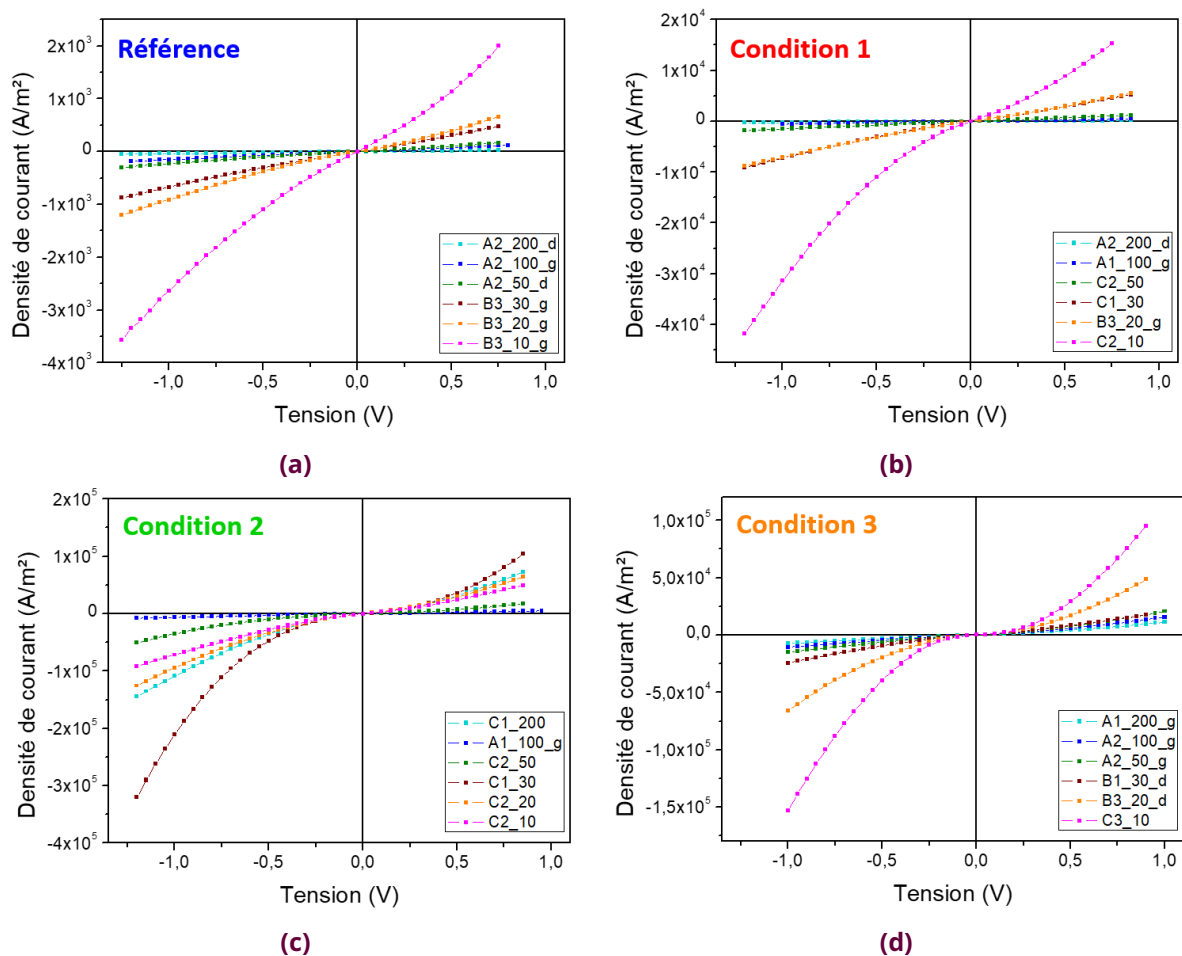
À partir de ces mesures, il est possible de déterminer la valeur de la **résistance R**. Lorsque les droites sont linéaires on peut en déduire la valeur de R à partir du coefficient directeur de la droite. Dans le cas non linéaire, on approxime par une droite la zone autour de  $V = 0$  pour en déduire la résistance électrique R à faible tension. Connaissant la taille des plots mesurés  $S$  et l'épaisseur de la couche mince ferroélectrique  $d$  (23 nm), on peut calculer la valeur de la résistivité  $\rho = \frac{SR}{d}$ . Cette valeur peut donc être comparée au sein d'un même échantillon étant donné qu'elle tient compte de la surface du plot. Pour l'échantillon de **référence**, les valeurs moyennes de résistance et de résistivité avec leur écart-type sont indiquées dans le **tableau 5.1**. Pour chaque taille de plot, 5 mesures sont prises en compte (celles représentées en **figure 5.1**).

<b>Référence</b>	Résistance R	Résistivité $\rho$
<b>200 x 200 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	(644 $\pm$ 95) k $\Omega$	(1.12 $\pm$ 0.17) M $\Omega$ .m
<b>100 x 100 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	(725 $\pm$ 112) k $\Omega$	(315 $\pm$ 49) k $\Omega$ .m
<b>50 x 50 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	(2.49 $\pm$ 1.01) M $\Omega$	(271 $\pm$ 110) k $\Omega$ .m
<b>30 x 30 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	(3.14 $\pm$ 1.33) M $\Omega$	(123 $\pm$ 52) k $\Omega$ .m
<b>20 x 20 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	(41.1 $\pm$ 49) M $\Omega$	(715 $\pm$ 852) k $\Omega$ .m
<b>10 x 10 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	(1.36 $\pm$ 2.44) G $\Omega$	(5.9 $\pm$ 10.6) M $\Omega$ .m

**Table 5.1** – Valeurs moyennes des résistances et résistivités pour un échantillon de **référence** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(14 nm)/BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) pour les différentes tailles de plots.

On remarque que la valeur de R augmente lorsque la taille de plot diminue, comme attendu. Pour les tailles de plots de 20 x 20  $\mu\text{m}^2$  et 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ , on s'aperçoit que l'écart-type est très grand par rapport aux valeurs. Cela s'explique par le fait de la grande variabilité de courbes I(V) obtenues pour ces tailles de plots. En particulier, certaines courbes sont parfaitement linéaires, tandis que d'autres sont non linéaires.

Au vu de ces résultats, il ne semble pas y avoir de corrélation entre la résistivité électrique des dispositifs et leur taille. Pour comparer la réponse électrique des dispositifs de différentes tailles, la caractéristique I(V) représentative pour chaque taille (tracée en gras en **figure 5.1**) est représentée en densité de courant J (courant divisé par la surface du plot) en **figure 5.2a** pour l'échantillon de **référence** (non dopé). Pour cet échantillon, la densité moyenne de courant semble augmenter avec la réduction de la taille. Cela n'est toutefois pas une généralité et n'est pas observé pour les autres échantillons (**figure 5.2a**).



**Figure 5.2** – Courbe de la densité de courant  $J(V)$  mesurée sur des plots de tailles différentes pour des échantillons d'oxyde  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  et d'oxynitrures  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(9 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  (a) un échantillon de référence. (b) un échantillon d'oxynitride en condition 1. (c) un échantillon d'oxynitride en condition 2. (d) un échantillon d'oxynitride en condition 3.

### 5.1.1.2 . Comparaisons avec les échantillons d'oxynitrures $\text{N}:\text{BaTiO}_3$ dopés en azote

Exactement le même type de mesures a été effectué sur les échantillons d'oxynitrures  $\text{N}:\text{BaTiO}_3$ . Les graphes des caractéristiques  $I(V)$  sont fournis en ANNEXES avec la figure 1 pour la condition 1, la figure 2 pour la condition 2 et figure 3 pour la condition 3. À nouveau, les courbes brutes  $I(V)$  et les courbes normalisées sont représentées l'une en-dessous de l'autre. On constate la même variabilité sur les courbes courant-tension.

Les courbes de densité de courant  $J(V)$  pour chaque mesure représentative d'une taille de plot sont indiquées pour chacun des échantillons d'oxynitride en figure 5.2b pour la condition 1, en figure 5.2c pour la condition 2 et en figure 5.2d pour la condition 3. Comme pour la référence, on constate que pour les oxynitrures élaborés en condition 1 et en condition 3 la densité de courant augmente lorsque la taille de plot diminue. Cependant ce comportement n'est pas observé pour la condition 2.

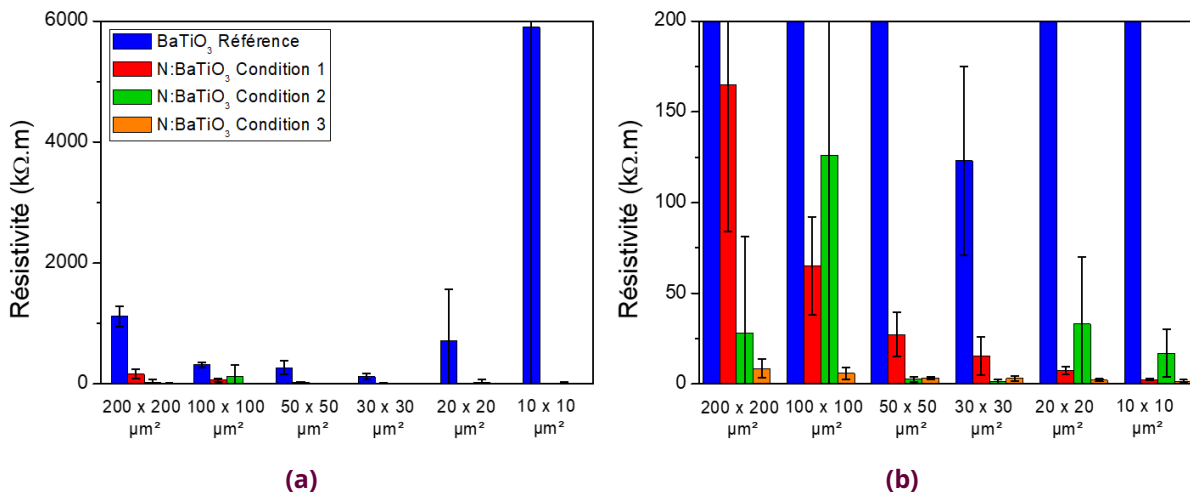
Ainsi, comme précédemment à partir d'un même nombre de mesures (toujours 5) pour chaque taille de plot, les valeurs de résistance et résistivité déduites de ces courbes sont fournies dans les tableau 5.2 et tableau 5.3 pour les différentes conditions d'insertion d'azote et au regard de l'échantillon de référence.

Résistance R	Référence	Condition 1	Condition 2	Condition 3
200 x 200 $\mu\text{m}^2$	(644 $\pm$ 95) k $\Omega$	(94.9 $\pm$ 46.7) k $\Omega$	(16 $\pm$ 31) k $\Omega$	(4.9 $\pm$ 3.0) k $\Omega$
100 x 100 $\mu\text{m}^2$	(725 $\pm$ 112) k $\Omega$	(149 $\pm$ 62) k $\Omega$	(290 $\pm$ 433) k $\Omega$	(13.3 $\pm$ 7.4) k $\Omega$
50 x 50 $\mu\text{m}^2$	(2.49 $\pm$ 1.01) M $\Omega$	(251 $\pm$ 111) k $\Omega$	(24.5 $\pm$ 13.2) k $\Omega$	(30.3 $\pm$ 5.4) k $\Omega$
30 x 30 $\mu\text{m}^2$	(3.14 $\pm$ 1.33) M $\Omega$	(395 $\pm$ 271) k $\Omega$	(34 $\pm$ 29) k $\Omega$	(80.0 $\pm$ 37.8) k $\Omega$
20 x 20 $\mu\text{m}^2$	(41.1 $\pm$ 49) M $\Omega$	(421 $\pm$ 128) k $\Omega$	(1.9 $\pm$ 2.2) M $\Omega$	(119 $\pm$ 40.3) k $\Omega$
10 x 10 $\mu\text{m}^2$	(1.36 $\pm$ 2.44) M $\Omega$	(576 $\pm$ 130) k $\Omega$	(3.8 $\pm$ 3.1) M $\Omega$	(353 $\pm$ 179) k $\Omega$

**Table 5.2** – Valeurs moyennes des résistances pour l'échantillon de **référence** et des échantillons d'oxynitrures de type  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(\sim 10 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  en **conditions 1, 2 et 3** pour les différentes tailles de plots.

Résistivité $\rho$	Référence	Condition 1	Condition 2	Condition 3
200 x 200 $\mu\text{m}^2$	(1.12 $\pm$ 0.17) M $\Omega$ .m	(165 $\pm$ 81) k $\Omega$ .m	(28 $\pm$ 53) k $\Omega$ .m	(8.5 $\pm$ 5.2) k $\Omega$ .m
100 x 100 $\mu\text{m}^2$	(315 $\pm$ 49) k $\Omega$ .m	(65 $\pm$ 27) k $\Omega$ .m	(126 $\pm$ 188) k $\Omega$ .m	(5.8 $\pm$ 3.2) k $\Omega$ .m
50 x 50 $\mu\text{m}^2$	(271 $\pm$ 110) k $\Omega$ .m	(27.3 $\pm$ 12.1) k $\Omega$ .m	(2.7 $\pm$ 1.4) k $\Omega$ .m	(3.3 $\pm$ 0.6) k $\Omega$ .m
30 x 30 $\mu\text{m}^2$	(123 $\pm$ 52) k $\Omega$ .m	(15.4 $\pm$ 10.6) k $\Omega$ .m	(1.3 $\pm$ 1.1) k $\Omega$ .m	(3.1 $\pm$ 1.5) k $\Omega$ .m
20 x 20 $\mu\text{m}^2$	(715 $\pm$ 852) k $\Omega$ .m	(7.3 $\pm$ 2.2) k $\Omega$ .m	(33 $\pm$ 37) k $\Omega$ .m	(2.1 $\pm$ 0.7) k $\Omega$ .m
10 x 10 $\mu\text{m}^2$	(5.9 $\pm$ 10.6) M $\Omega$ .m	(2.5 $\pm$ 0.6) k $\Omega$ .m	(17 $\pm$ 13) k $\Omega$ .m	(1.5 $\pm$ 0.8) k $\Omega$ .m

**Table 5.3** – Valeurs moyennes des résistivités pour l'échantillon de **référence** et des échantillons d'oxynitrures de type  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(\sim 10 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  en **conditions 1, 2 et 3** pour les différentes tailles de plots.

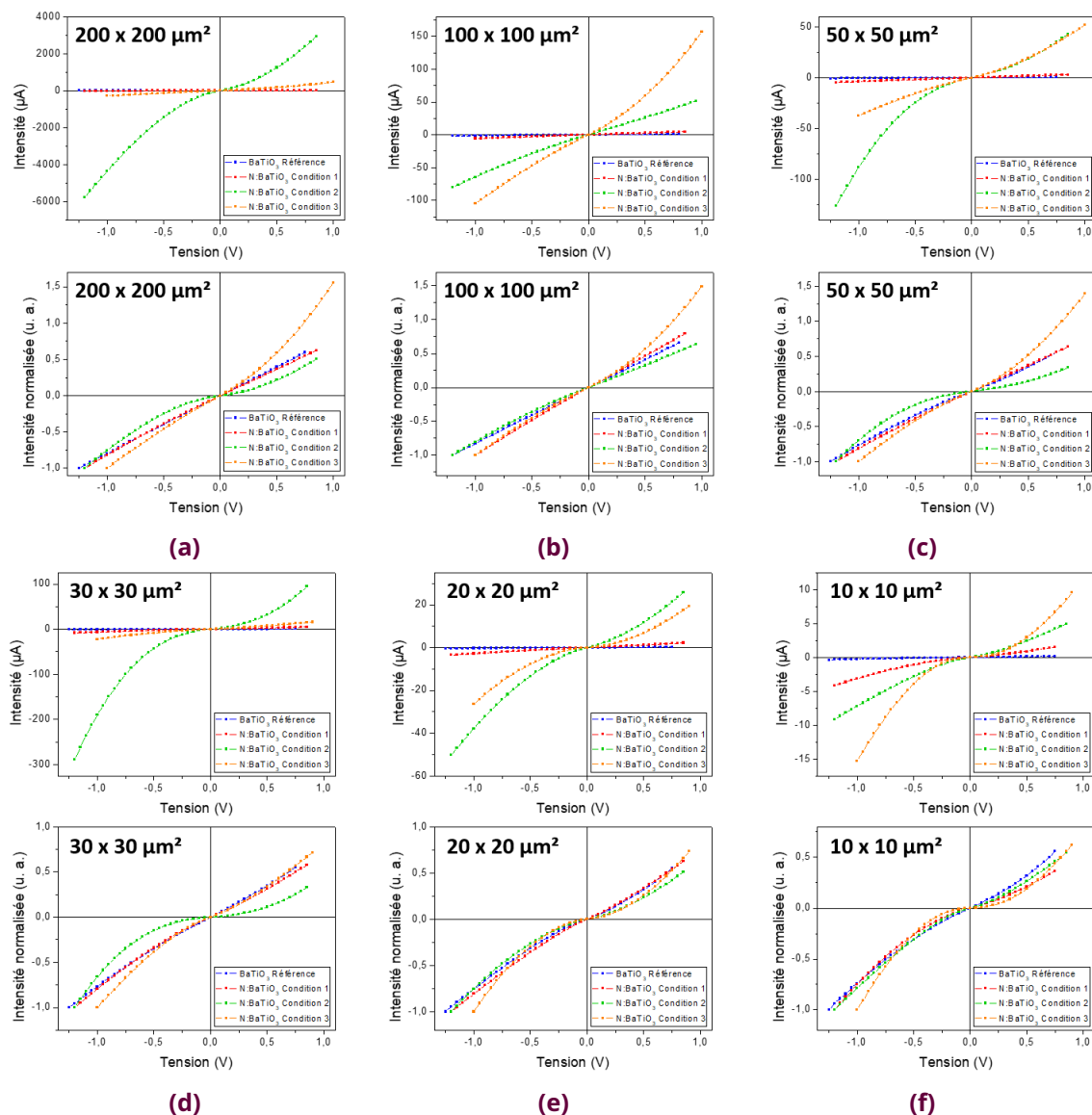


**Figure 5.3** – Histogramme des valeurs de résistivité pour l'échantillon de **référence** et des échantillons d'oxynitrures de type  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(\sim 10 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  en **conditions 1, 2 et 3** pour les différentes tailles de plots **(a)** figure générale. **(b)** zoom pour mieux visualiser les échantillons dopés.

Concernant les valeurs de R, elles sont assez proches pour les différents échantillons dopés. Il n'est pas évident de différencier entre eux les échantillons d'oxynitrures.

Ainsi, afin de plus facilement comparer les échantillons entre eux, ces résultats sont représentés sous la forme d'histogrammes. La **figure 5.3** présente un histogramme des valeurs de résistivité pour les différentes tailles de plot et chaque échantillon.

On observe d'abord que l'échantillon de **référence** est bien plus résistif que les échantillons dopés (**figure 5.3a**). Un zoom est effectué en **figure 5.3b** pour mieux visualiser les différences avec les échantillons d'oxynitrures. Parmi les échantillons dopés en azote, on s'aperçoit que le comportement dépend de la taille de plot et que l'échantillon réalisé avec la **condition 3** de dopage est le moins résistif.



**Figure 5.4** – Caractéristiques courant-tension  $I(V)$  d'échantillons de **référence** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  et d'oxynitrures de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(9 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  élaborés en **conditions 1, 2 et 3** mesurés sur des plots de taille **(a)**  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . **(b)**  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . **(c)**  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . **(d)**  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . **(e)**  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . **(f)**  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Les caractéristiques normalisées sont ajoutées en-dessous pour chaque taille de façon à mieux visualiser le comportement linéaire ou non-linéaire des réponses électriques.

Malgré la variabilité observée sur les caractéristiques courant-tension, nous avons superposé les réponses électriques moyennes pour chaque taille de plot sur un même graphique pour les différents échantillons en **figure 5.4**. Ainsi, il est possible de comparer le caractère linéaire ou non linéaire des courbes I(V). Grâce à la représentation des caractéristiques courant-tension normalisées, on voit que l'oxy-nitride en **condition 2** présente une caractéristique I(V) plus non linéaire que pour les autres échantillons.

Pour **conclure**, on constate pour chaque type d'échantillon, qu'il soit dopé ou non en azote, une **variabilité** des réponses électriques entre les différents dispositifs mesurés, observés sur les caractéristiques I(V). Cette variabilité s'illustre à la fois par des **caractéristiques courant-tension plus ou moins linéaires** et par des valeurs de **résistance** variable d'un dispositif à un autre au sein d'un même échantillon, mais aussi entre échantillons. Néanmoins, en comparant les réponses moyennes pour chaque taille de dispositif, on s'aperçoit que les valeurs de résistivité sont globalement plus faibles dans les échantillons dopés (pour l'ensemble des échantillons d'oxy-nitrides par rapport à l'échantillon d'oxyde BaTiO<sub>3</sub>). Ainsi, l'échantillon de **référence** est plus résistif que les échantillons dopés en azote. Cependant, il est difficile de faire des distinctions entre les différentes conditions de dopages, même si l'échantillon élaboré en **condition 3** semble le moins résistif parmi les échantillons dopés.

## 5.1.2 . Caractéristiques diélectriques C(V)

### 5.1.2.1 . Réponse diélectrique attendue pour un ferroélectrique

Dans un **matériau ferroélectrique**, le déplacement électrique D s'exprime en fonction de la polarisation électrique P et du champ électrique appliqué E via la permittivité linéaire du ferroélectrique  $\epsilon_0\epsilon_{stat}$  par la relation :

$$D = \epsilon_0\epsilon_{stat}E + P \quad (5.1)$$

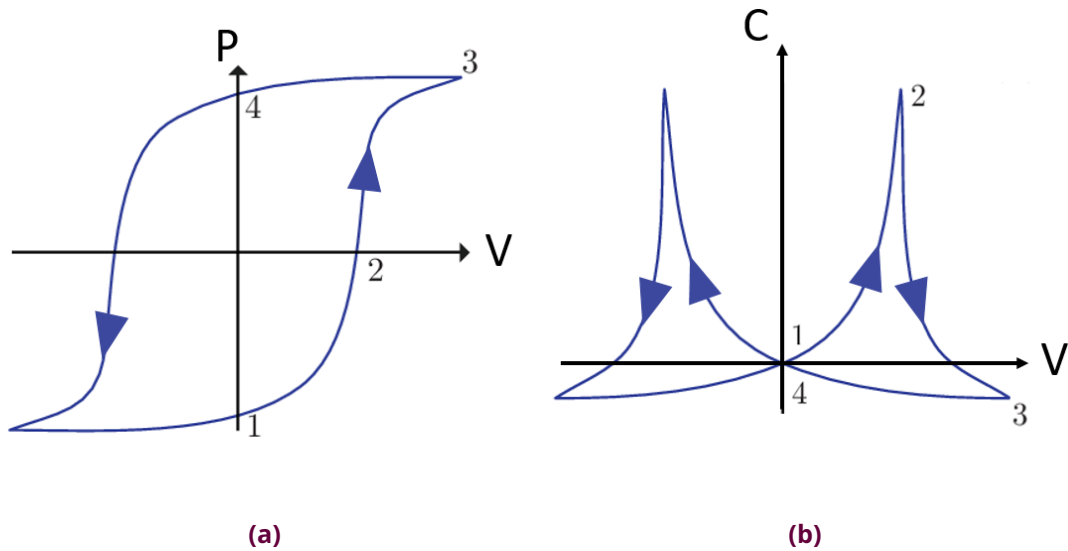
Dans un **matériau diélectrique qui n'est pas ferroélectrique**,  $P = 0$ . La capacité s'exprime comme :  $C = \frac{dQ}{dV}$  avec  $Q = DS$  (S étant la surface). D'où  $C = \frac{S}{d} \frac{dD}{dE}$  puisque  $V = Ed$ . D'après **l'équation 5.1**, pour un diélectrique simple, on a alors  $C = \frac{S}{d}\epsilon_0\epsilon_{stat}$ .

Par contre, pour un **matériau ferroélectrique**, la polarisation P décrit un cycle d'hystérésis en fonction de la tension appliquée comme présenté dans le **chapitre 1** et illustré en **figure 5.5a**. La capacité électrique du ferroélectrique dépend donc de la tension électrique appliquée selon la relation :

$$C = \frac{S}{d}\epsilon_0\epsilon_{stat} + \frac{S}{d} \frac{\partial P}{\partial E} \quad (5.2)$$

À une constante près, la caractéristique capacité-tension C(V) représente donc la dérivée du cycle d'hystérésis de polarisation par rapport à la tension. La courbe C(V) d'un ferroélectrique a donc une forme de papillon, avec des valeurs maximales aux tensions de retournement de la polarisation comme on peut le voir schématiquement en **figure 5.5b**.





**Figure 5.5 – (a)** Cycle d’hystérésis caractéristique de la polarisation en fonction de la tension pour un matériau ferroélectrique. **(b)** Courbe C(V) de forme assimilable à un papillon aux ailes déployées adapté d’après [164].

La polarisation ferroélectrique peut être mesurée directement à partir de l’intégration au cours du temps du courant induit par le retournement de polarisation sous une tension appliquée. Toutefois, la résistivité électrique des couches n’était pas assez grande pour permettre cette méthode de mesure. Il n’a donc pas été possible de mesurer la valeur de la polarisation ferroélectrique des couches ni de caractériser sa rétention. Nous avons donc étudié le comportement ferroélectrique des échantillons par des **mesures de capacité** (dont le principe est décrit dans le **chapitre 2**) qui permettent de mettre en évidence un comportement ferroélectrique par la présence d’une **hystérésis dans la caractéristique capacité-tension** et de déterminer les tensions nécessaires au **retournement de la polarisation**.

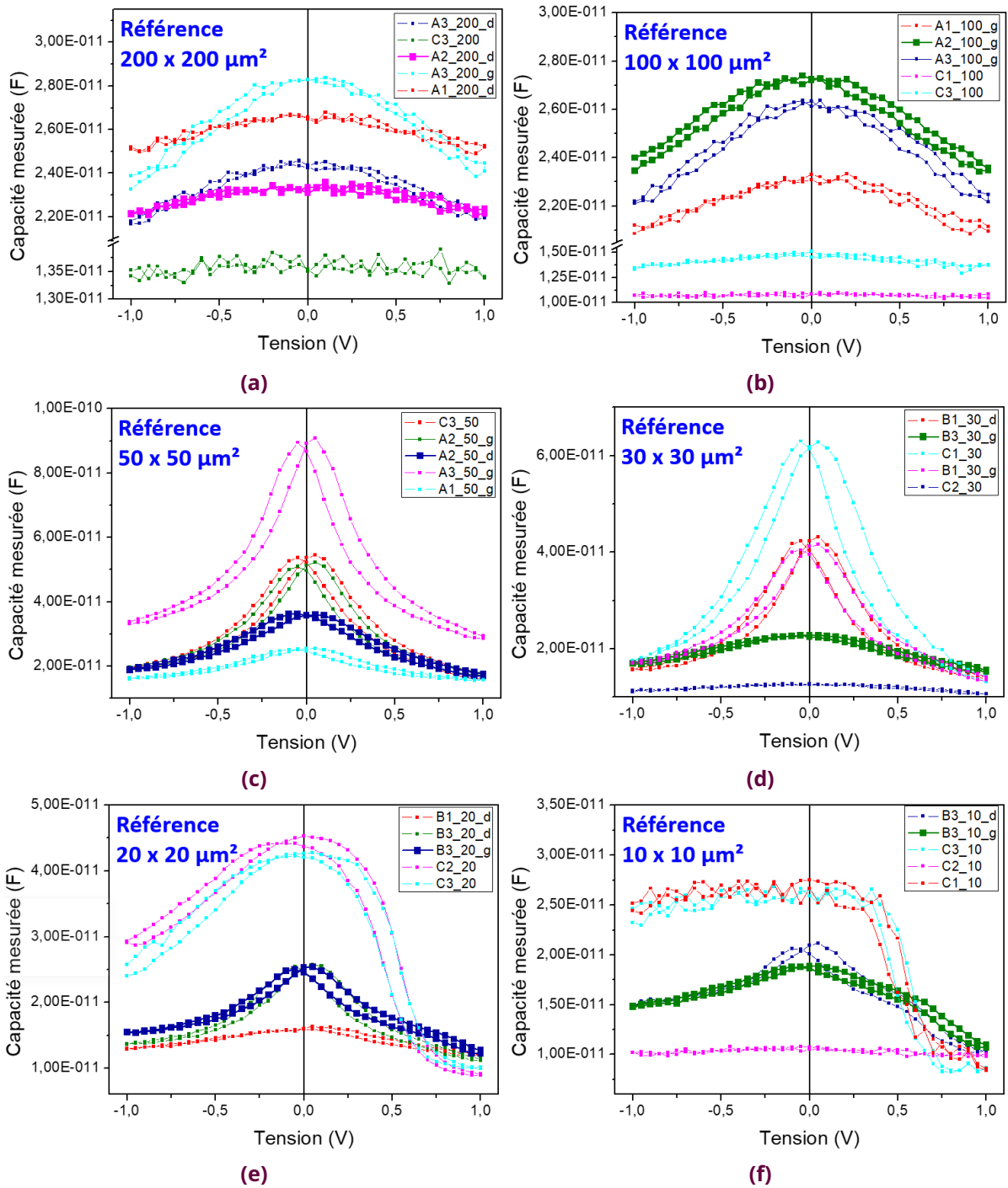
Il est possible de mesurer la **capacité** de ces dispositifs et d’en déduire la valeur de la **constante diélectrique** pour les différentes couches d’oxyde et d’oxynitrures élaborées avec différentes conditions de dopage en azote. Pour rappel, l’**équation 2.3**, présentée avec les techniques expérimentales, donne la relation entre la capacité mesurée et la valeur de la constante diélectrique du matériau ferroélectrique :

$$C_{mesurée} = C_{FIXE} + C_{ferroV} = \frac{C_{SiN}C_{ferroF}}{C_{SiN} + C_{ferroF}} + \frac{\epsilon_0\epsilon_{rferro}S}{d} \quad (5.3)$$

avec  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m la constante diélectrique du vide,  $\epsilon_{rferro}$  la constante diélectrique du matériau ferroélectrique,  $S$  la surface du condensateur modélisé (défini par la surface du plot de platine en contact direct avec la couche d’étude) et  $d = 23$  nm l’épaisseur de la couche du ferroélectrique. Pour rappel,  $C_{FIXE}$  est estimé à 17.1 pF.

#### 5.1.2.2 . Réponse diélectrique de l’échantillon de référence : BaTiO<sub>3</sub> non dopé en azote

Dans un premier temps, les mesures brutes de capacité  $C_{mesurée}$  sont fournies en **figure 5.6** pour un échantillon de 23 nm de **référence** d’oxyde de titanate de baryum déposé sur SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> (14 nm). On a toujours considéré les mêmes 5 plots pour chaque taille comme lors de la présentation des mesures de I(V) en **sous-section 5.1.1**. Pour ces résultats la valeur de la capacité fixe  $C_{FIXE}$  n’a pas été retirée.

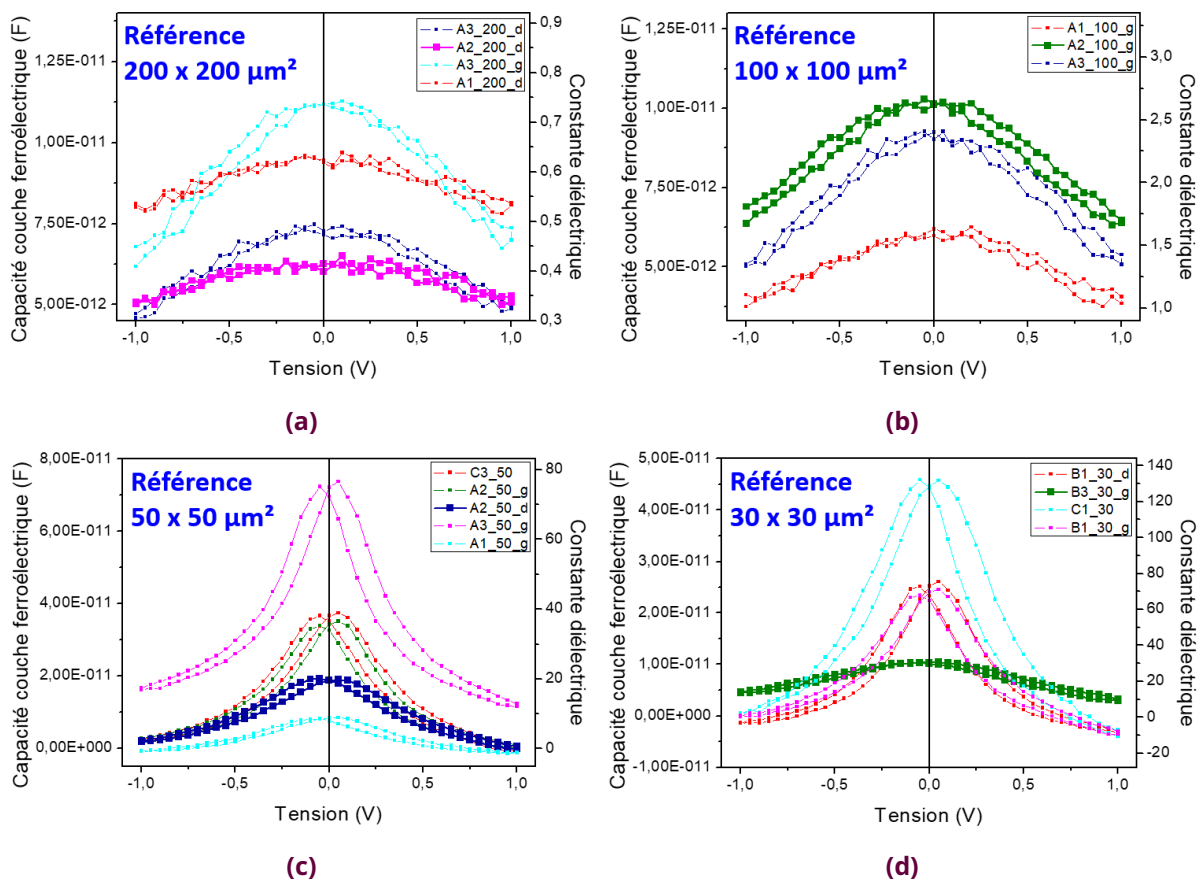


**Figure 5.6** – Mesure brute de la capacité  $C_{mesurée}$  en fonction de la tension appliquée  $V$  d'un échantillon de **référence** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  mesurés sur des plots de taille **(a)**  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . **(b)**  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . **(c)**  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . **(d)**  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . **(e)**  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . **(f)**  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

À nouveau on constate une grande **variabilité** pour ces courbes, comme c'était déjà le cas pour les caractéristiques  $I(V)$ . Certaines caractéristiques sont plates (indépendantes de la tension appliquée, c'est l'indication d'un comportement purement diélectrique) et d'autres montrent des allures en papillon (indication d'une réponse ferroélectrique). Pour les tailles de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , les valeurs de capacité varient très peu en fonction de la tension. Pour les tailles inférieures, des variations relatives importantes, d'un facteur 2 ou plus,

peuvent être observées sur les courbes C(V) avec des allures démontrant un comportement ferroélectrique. Plus précisément, lorsqu'on analyse les mesures C(V) au regard des mesures I(V) précédentes, on constate que les C(V) plates sont obtenues pour des dispositifs avec des caractéristiques I(V) plutôt linéaires. Il s'agit de couches qui ont un comportement isolant purement diélectrique. Parmi les dispositifs de taille inférieure à  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , ceux qui présentent des allures en papillon avec les plus grandes dépendances de C avec V (C3\_50, C1\_30, C2\_20 et C3\_20) sont les dispositifs qui avaient les caractéristiques I(V) les plus non linéaires (**figure 5.1**). De plus, on notera que la chute abrupte de capacité observée pour des tensions positives supérieures à 0,5 V pour les dispositifs C2\_20, C3\_20, C3\_10 et C1\_10, s'explique par l'augmentation importante du courant (observable sur les I(V)) et la « perte du comportement isolant » des couches.

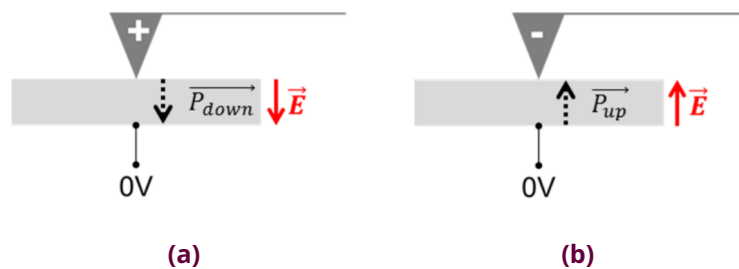
Nous pouvons maintenant analyser quantitativement ces données pour extraire la **constante diélectrique** des couches en fonction de la tension. Cela nécessite d'extraire  $C_{ferroV}$ , en retranchant  $C_{FIXE}$  aux valeurs de  $C_{mesurée}$ . Or,  $C_{ferroV}$  diminue avec la réduction de taille. Ayant évalué la valeur de la capacité fixe à  $1.71 \times 10^{-11}$  F, on peut retracer en **figure 5.7** les courbes précédentes en représentant en ordonnée la valeur de la capacité de la couche ferroélectrique étudiée  $C_{ferroV}$  et la valeur de la constante diélectrique associée.



**Figure 5.7** – Mesure de la capacité  $C_{ferroV}$  et de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  de la couche ferroélectrique en fonction de la tension appliquée  $V$  pour un échantillon de référence de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  mesuré sur des plots de taille **(a)**  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . **(b)**  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . **(c)**  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . **(d)**  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ .

Après calculs, on s'aperçoit que pour les tailles de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  et  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , la valeur de la capacité d'intérêt de  $\text{BaTiO}_3$ , dont on cherche à connaître la valeur, est inférieure ou égale à la dizaine de pF. Sachant que la valeur de capacité à retrancher est de 17 pF, les mesures sur ces petites tailles ne permettent pas de déduire de façon fiable les valeurs de constante diélectrique. Ces données ne seront donc pas utilisées pour extraire les constantes diélectriques. Les courbes représentant  $C_{ferroV}$  et les valeurs de constantes diélectriques associées fournis en **figure 5.7** le sont pour les mesures cohérentes de la **figure 5.6**, c'est-à-dire celles pour lesquelles les valeurs de capacité montrent une dépendance en fonction de la tension et des valeurs supérieures à  $C_{FIXE}$ .

La **mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée**, qui est d'abord croissante puis décroissante (des tensions négatives vers positives) et qui montre une hystérésis est bien une **preuve de la ferroélectricité**. En effet, la polarisation qui pointait initialement vers le haut se retourne et on obtient une polarisation dite « down » pour des tensions positives appliquées sur l'électrode de Pt. C'est la couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  qui joue le rôle d'électrode basse, elle est reliée à la masse. La tension, positive ou négative, est appliquée au niveau de l'électrode supérieure. D'après la relation  $\vec{E} = -\text{grad}V$ , le champ électrique s'oriente en fonction de la tension appliquée. Comme le champ électrique et la polarisation sont liés par la relation  $\vec{P} = \epsilon_0\chi\vec{E}$  avec  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide et  $\chi$  la susceptibilité électrique, la polarisation électrique est dans la même direction que le champ électrique. La **figure 5.8** schématise les deux situations possibles, lorsqu'on applique une tension positive (**figure 5.8a**) ou négative (**figure 5.8b**) à l'électrode supérieure.

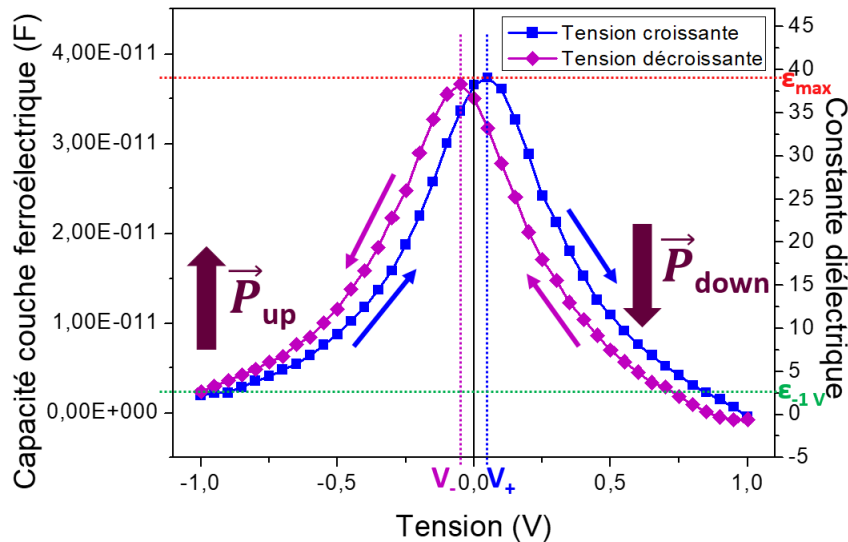


**Figure 5.8** – Schémas d'explication de l'orientation de la polarisation électrique selon le signe de la tension appliquée **(a)** pour une tension positive appliquée à l'électrode supérieure. **(b)** pour une tension négative appliquée à l'électrode supérieure.

À partir de ces courbes, il est possible de caractériser la réponse ferroélectrique. En effet, on a accès à différentes grandeurs :

- $V_+$  la tension positive pour laquelle la capacité est maximale.
- $V_-$  la tension négative pour laquelle la capacité est maximale.
- $V_c = \frac{|V_+ - V_-|}{2}$  la tension coercitive c'est-à-dire l'écart en tension par rapport à  $V = 0$ .
- $V_{offset} = \frac{V_+ + V_-}{2}$  la tension de décalage.
- $\epsilon_{-1V}$  la constante diélectrique à -1 V.
- $\epsilon_{max}$  la valeur la plus grande de la constante diélectrique.

La **figure 5.9** présente une mesure de capacité pour un plot de platine de taille  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  (C3\_50) pour l'échantillon de **référence** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$ . Les différentes grandeurs citées précédemment sont indiquées sur cette figure. La courbe est symétrique centrée en 0, sans tension de décalage notable. On confirme le fait que les deux courbes aller et retour ne se superposent pas. Il y a une hystérésis qui caractérise le comportement ferroélectrique de la couche avec un **retournement de la polarisation électrique** aux tensions de capacité maximale.



**Figure 5.9** – Mesure de la capacité  $C_{ferroV}(V)$  et de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  de la couche ferroélectrique d'un échantillon d'oxyde de référence de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (14 nm)/ $\text{BaTiO}_3$ (23 nm) mesuré sur un plot de taille  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  (C3\_50).

Pour les différentes courbes représentées en **figure 5.7**, les valeurs moyennes de l'ensemble des grandeurs d'intérêt sont regroupées dans le **tableau 5.4** pour l'échantillon de référence de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (14 nm)/ $\text{BaTiO}_3$ (23 nm).

Référence	$V_+$ (en V)	$V_-$ (en V)	$V_c$ (en V)	$V_{offset}$ (en V)	$\epsilon_{-1V}$
<b>200 x 200 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	$0.10 \pm 0.00$	$-0.11 \pm 0.05$	$0.09 \pm 0.05$	$0.00 \pm 0.02$	$0.4 \pm 0.1$
<b>100 x 100 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	$0.10 \pm 0.07$	$-0.03 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.03$	$0.02 \pm 0.04$	$1.3 \pm 0.3$
<b>50 x 50 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	$0.06 \pm 0.02$	$-0.06 \pm 0.02$	$0.06 \pm 0.01$	$0.00 \pm 0.02$	$4.9 \pm 6.1$
<b>30 x 30 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	$0.05 \pm 0.00$	$-0.06 \pm 0.02$	$0.05 \pm 0.02$	$0.00 \pm 0.01$	$3.3 \pm 6.5$

**Table 5.4** – Valeurs moyennes des différentes grandeurs caractéristiques obtenues à partir des courbes  $C_{ferroV}(V)$  pour un échantillon de référence  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (14 nm)/ $\text{BaTiO}_3$  (23 nm) pour les différentes tailles de plots.

On constate que les courbes sont centrées en 0 ( $V_{offset}$  est nul) et que les retournements de polarisation se font à des tensions typiquement inférieures à 0.1 V. Les valeurs de constantes diélectriques mesurées à -1 V sont assez proches. Les valeurs de  $\epsilon_r$  maximales sont quant à elles assez variables même pour une même taille de plot à différents endroits de l'échantillon. Cela n'a donc pas de sens de calculer une valeur moyenne pour  $\epsilon_{max}$ .

Au regard de la littérature, on s'attend à avoir  $\epsilon_r$  **de l'ordre de 100**. Cette valeur dépend aussi de la fréquence à laquelle les mesures sont faites, 1 kHz dans notre cas ou encore de l'épaisseur de la couche mince. Plus la fréquence augmente, plus la valeur de la constante diélectrique diminue. Cela dépend aussi de la valeur de tension à laquelle on relève la constante diélectrique. Des études précédentes ont rapporté **147** mesuré à une fréquence de 1 MHz pour un film mince de 50 nm de  $\text{BaTiO}_3$  élaboré en MBE [165], entre **70 et 230** selon la valeur de tension pour des films de  $\text{BaTiO}_3$  de 5 nm élaboré en PLD [166], environ **90** à 1 kHz pour des films de 108 nm

avec une taille de grains de 10 à 30 nm [167] ou encore environ **100** pour 70 nm de titanate de baryum fabriqué par PLD et mesuré à 100 kHz [168]. En comparaison pour le titanate de baryum sous forme massive la valeur de la constante diélectrique est de l'ordre de 1500 [169].

D'après les mesures représentées en **figure 5.7**, les valeurs de constante diélectrique à faible tension sont typiquement comprises entre **20 et 130** pour les dispositifs de taille  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  et  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . Ces valeurs sont donc dans le bon ordre de grandeur. Pour les tailles de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , les valeurs de constante diélectrique sont bien trop faibles par rapport à ce qui est attendu et n'ont pas l'allure en papillon attendu pour un comportement ferroélectrique.

En **conclusion**, pour l'échantillon de **référence** de  $\text{BaTiO}_3$  non dopé, un comportement ferroélectrique est clairement mesurable dans les dispositifs de taille  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  et  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . La variation relative de la constante diélectrique en fonction de la tension est représentative de l'évolution de la polarisation avec la tension. Les différentes caractéristiques  $C(V)$  mesurées semblent toutefois indiquer des variations importantes sur l'évolution de la polarisation électrique entre les différents dispositifs.

### 5.1.2.3 . Réponse diélectrique des échantillons d'oxynitrures N: $\text{BaTiO}_3$ dopés en azote

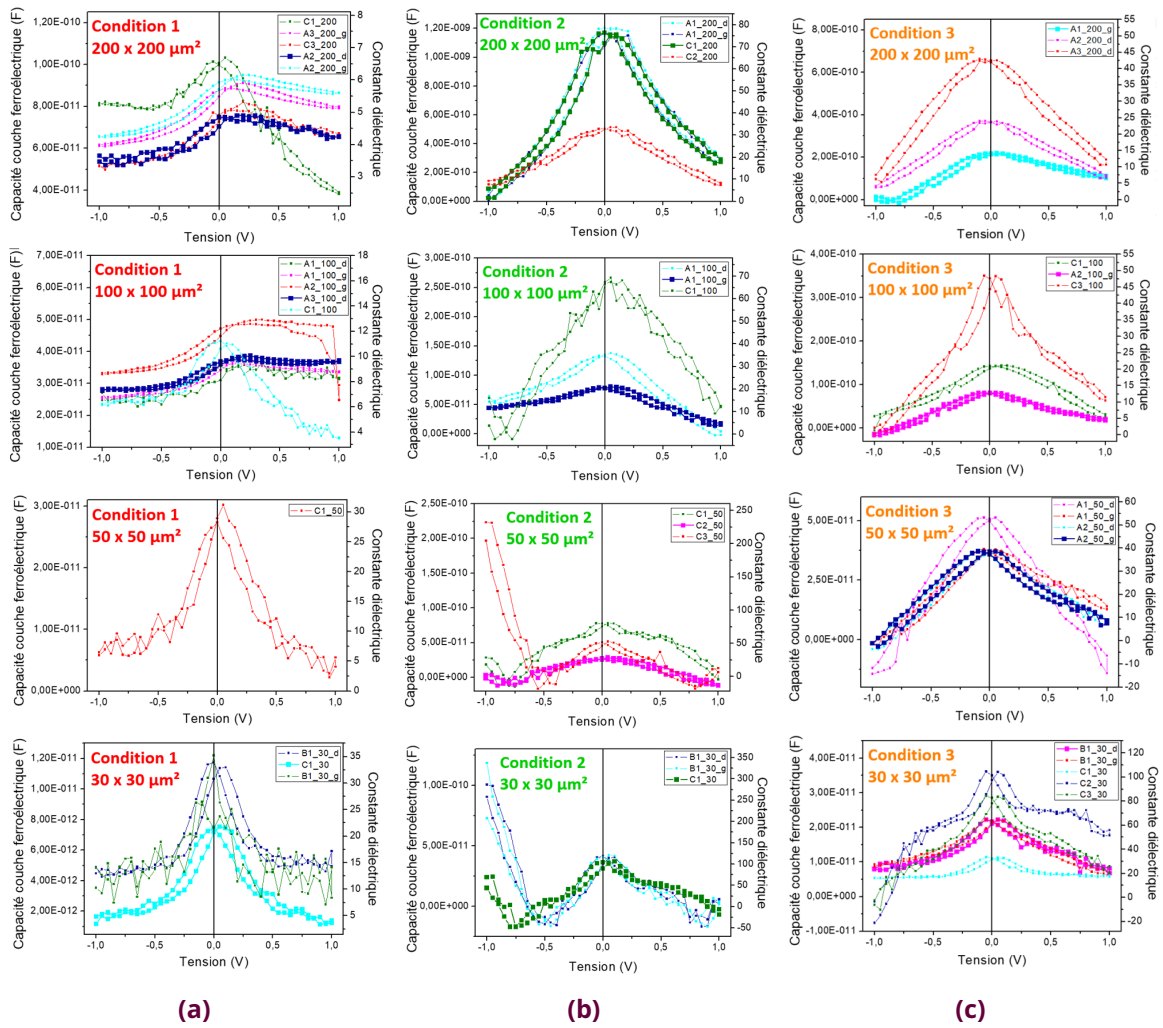
Ensuite, on a aussi mesuré les réponses diélectriques pour les échantillons d'oxynitrures  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(9 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  dans les 3 conditions d'élaboration. Les graphiques des courbes brutes  $C_{\text{mesurée}}$  sont présentés en **ANNEXES** avec la **figure 4** pour la **condition 1**, la **figure 5** pour la **condition 2** et **figure 6** pour la **condition 3**; en considérant uniquement les dispositifs donnant des caractéristiques non linéaires  $I(V)$  et une allure en papillon pour les caractéristiques  $C(V)$ . Les courbes représentant la capacité de la couche ferroélectrique uniquement  $C_{\text{ferroV}}$  (la capacité fixe de 17 pF a été retirée) et la constante diélectrique sont fournis en **figure 5.10a** pour la **condition 1**, en **figure 5.10b** pour la **condition 2** et en **figure 5.10c** pour la **condition 3**. Dans ces cas, les courbes pour lesquelles les valeurs brutes de capacité sont faibles c'est-à-dire proche de 17 pF (valeur de la capacité fixe) n'ont pas été tracées.

Avec l'ensemble de ces mesures, il est possible d'extraire pour les différents échantillons les valeurs des tensions caractéristiques qui sont regroupées dans le **tableau 5.5**.

Aucune différence notable n'est observée entre les échantillons : les retournements de polarisation sont symétriques et se font à des tensions typiques entre 0.05 V et 0.09 V.

Pour l'ensemble des échantillons, il n'est pas possible de comparer les valeurs des constantes diélectriques car pour un même échantillon et une même taille de plot il y a une **variabilité importante**. On peut cependant déduire de ces mesures que les valeurs de constantes diélectriques pour toutes les couches élaborées sont comprises entre **20 et 100 dans les dispositifs de taille  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  et  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$** , ce qui est proche des valeurs obtenues pour les couches non dopées et dans le même ordre de grandeur que les résultats publiés dans la littérature. Nous pouvons remarquer que les conditions de dopage **2** et **3** permettent de conserver une réponse ferroélectrique standard à des tailles de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  alors que les échantillons non dopés (**référence**) et dopés en **condition 1** ne montrent que de très faibles valeurs de constante diélectrique (inférieures à 10) dans des dispositifs de ces tailles. D'autre part, pour les tailles de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  et  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ , les conditions de dopage **2** et **3** offrent des valeurs plus élevées de constante diélectrique par rapport à la condition de dopage **1** (valeur maximale à 30).





**Figure 5.10** – Mesures de la capacité  $C_{ferroV}$  et de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  de la couche ferroélectrique en fonction de la tension  $V$  pour les tailles de plots de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ ,  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ,  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  et  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  des échantillons d'oxy-nitru de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) élaboré (a) en **condition 1**. (b) en **condition 2**. (c) en **condition 3**.

Valeurs en V	Référence		Condition 1		Condition 2		Condition 3	
	$V_c$	$V_{offset}$	$V_c$	$V_{offset}$	$V_c$	$V_{offset}$	$V_c$	$V_{offset}$
<b>200 x 200 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	$0.09 \pm 0.05$	$0.00 \pm 0.02$	$0.09 \pm 0.03$	$0.09 \pm 0.05$	$0.05 \pm 0.03$	$0.04 \pm 0.03$	$0.08 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.05$
<b>100 x 100 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	$0.04 \pm 0.03$	$0.02 \pm 0.04$	$0.09 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.04$	$0.03 \pm 0.02$	$0.02 \pm 0.04$	$0.07 \pm 0.02$	$0.02 \pm 0.03$
<b>50 x 50 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	$0.06 \pm 0.01$	$0.00 \pm 0.02$	$0.08 \pm 0.04$	$0.10 \pm 0.06$	$0.08 \pm 0.03$	$-0.03 \pm 0.03$	$0.05 \pm 0.02$	$-0.01 \pm 0.01$
<b>30 x 30 <math>\mu\text{m}^2</math></b>	$0.05 \pm 0.02$	$0.00 \pm 0.01$	$0.07 \pm 0.02$	$0.07 \pm 0.08$	$0.03 \pm 0.02$	$0.02 \pm 0.02$	$0.05 \pm 0.00$	$0.00 \pm 0.00$

**Table 5.5** – Valeurs moyennes des différentes grandeurs de tension caractéristiques obtenues à partir des courbes  $C_{ferroV}(V)$  pour un échantillon de **référence**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (14 nm)/BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) et pour les échantillons d'oxy-nitru de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) en **conditions 1, 2 et 3** pour les différentes tailles de plots.



# CONCLUSION

## 5.1 Propriétés électriques

Ainsi on peut en conclure que les couches minces d'oxydes et d'oxynitrures élaborées sont bien **ferroélectriques** et isolantes. Tout comme le  $\text{BaTiO}_3$  est ferroélectrique, le fait d'insérer de l'azote dans la maille permet de **conserver les propriétés ferroélectriques**. Cependant une **forte inhomogénéité** de la réponse électrique a été observée d'une zone à l'autre des échantillons, ce qui rend très difficile la comparaison des échantillons entre eux. La présence de défauts sur des tailles typiques de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  ou plus semble être responsable d'une perte des propriétés ferroélectriques dans les dispositifs les plus grands. Toutefois, les films dopés en condition **2** et **3** semblent être de meilleure qualité puisque des comportements ferroélectriques ont pu être obtenus dans des dispositifs de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ .

On va maintenant s'intéresser à la réponse optique de ces films minces et à la génération de photocourant dans les dispositifs, afin d'étudier l'influence du dopage en azote sur ces propriétés.

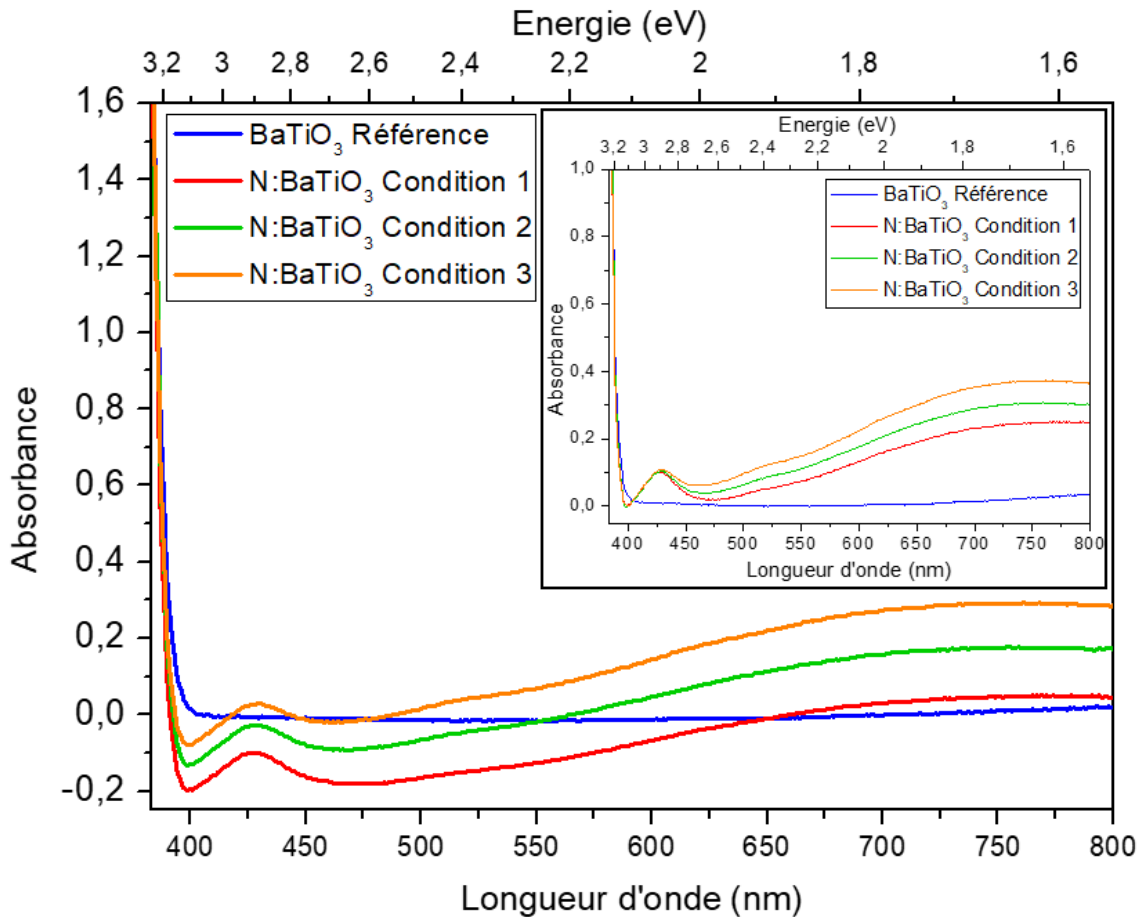
## 5.2 . Propriétés optiques et électriques en fonction de la longueur d'onde

Ces mesures ont pu être réalisées avec l'aide d'Olivier Plantevin, en utilisant les installations du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) d'Orsay. L'objectif était de déterminer la **dépendance des propriétés optiques et électriques sous illumination en fonction de la longueur d'onde** pour les différentes couches d'oxydes et d'oxynitrures étudiées pendant cette thèse. Pour cela, nous avons d'abord mesuré l'**absorption optique des couches** pour déterminer la gamme de longueur d'onde permettant une absorption (**sous-section 5.2.1**) et ensuite mesuré la **génération de photocourant en fonction de la longueur d'onde** (**sous-section 5.2.2**).

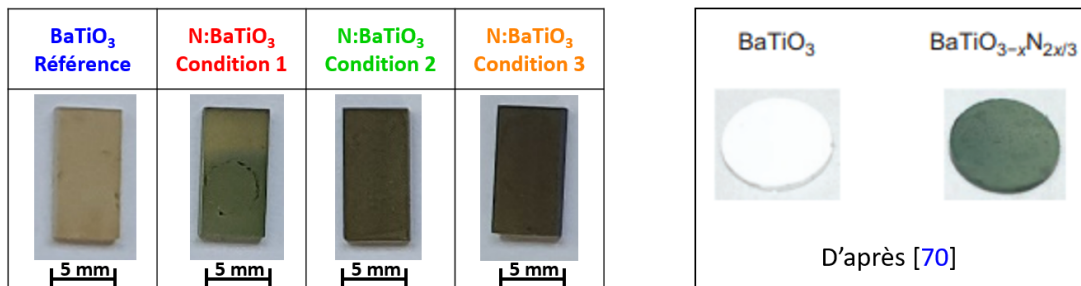
### 5.2.1 . Mesures d'absorption optique

Pour les mesures d'absorption optique, les échantillons ne possèdent pas de couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  car l'objectif est de s'intéresser uniquement à l'aspect optique de l'oxyde et des oxynitrures. La **figure 5.11a** présente l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La figure principale correspond à la mesure brute après retrait de la contribution d'un substrat vierge de  $\text{SrTiO}_3(001)$ . Cette configuration permet de ne prendre en compte que l'absorbance de la couche mince d'étude.

On s'aperçoit qu'il y a une différence évidente d'absorbance entre l'échantillon de **référence** de titanate de baryum et les échantillons d'oxynitrures qui sont dopés en azote. Cette variation est bien mise en évidence dans le domaine du visible. La bosse observée dans le spectre d'absorption localisée vers 430 nm correspond à la **présence d'états dans le gap pour les échantillons dopés en azote**. Une étude sur la conversion de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  [170] montre par des simulations théoriques que l'on retrouve des bosses dans les courbes d'absorbance à des énergies inférieures au gap optique pour des échantillons dans lesquels de l'azote est introduit, en raison de la formation d'états dans le gap.



(a)



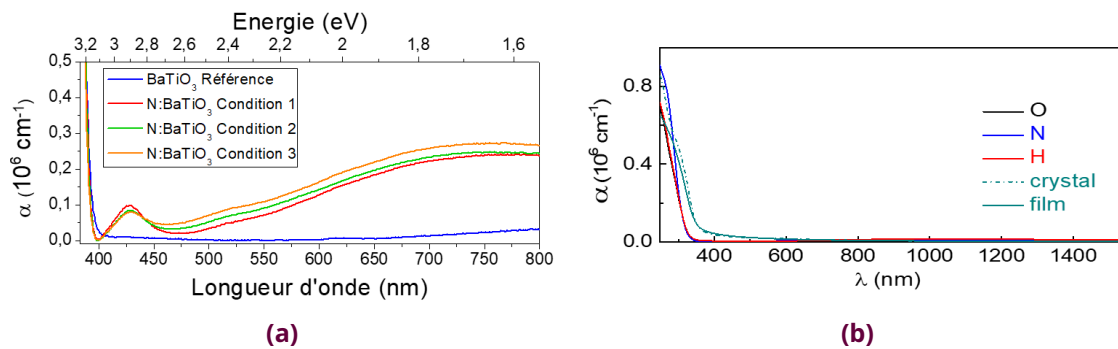
(b)

**Figure 5.11** – Mesures pour des échantillons de **réf** de SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>(12 nm) ainsi que des oxynitrures SrTiO<sub>3</sub>/N:BaTiO<sub>3</sub>(12 nm) en **conditions (1, 2 et 3)** (a) évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie avec la superposition des courbes en encart. (b) photographie des échantillons réalisés pour cette thèse en comparaison avec les échantillons obtenus à partir de poudre dans le travail de Yajima *et al.* [70].

Afin de pouvoir mieux comparer les échantillons notamment les dépôts d'oxynitrures, les spectres ont été décalés selon l'axe vertical afin de faire coïncider les minima d'absorbance. Cette représentation est fournie en encart de la **figure 5.11a**. Pour les différentes conditions de dopage en azote, l'aire de la bosse vers 430 nm est quasi-identique. Puis pour les longueurs d'onde au delà de 500 nm en particulier, l'absorbance est plus élevée pour l'oxynitride en **condition 3** que pour celui en **condition 2**, dont l'absorbance est plus importante que celui en **condition 1**.

Cette observation est cohérente avec les **couleurs** observés à l'œil nu pour les différents échantillons photographiés en **figure 5.11b**. La couleur des échantillons est similaire à ce qui a été obtenue pour des échantillons d'oxynitride  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$  formé à partir de poudre [70] comme présenté dans le **chapitre 1** et dont une illustration est également fournie en **figure 5.11b**.

De plus, connaissant l'épaisseur des films minces de ces échantillons, il est possible de tracer l'évolution du **coefficient d'absorption**  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde comme fourni en **figure 5.12a**.  $\alpha$  correspond au rapport de l'absorbance par l'épaisseur de la couche mince déposée. Pour effectuer ce calcul, les données fournies en encart de la **figure 5.11a** dont les valeurs sont positives ont été utilisées.

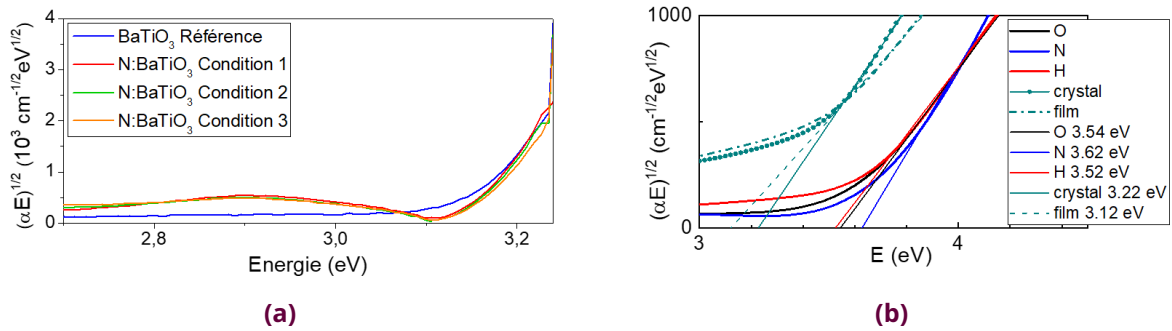


**Figure 5.12** – Évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde **(a)** notre étude pour des échantillons de **référence** de  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  (12 nm) ainsi que des oxynitrides  $\text{SrTiO}_3/\text{N}:\text{BaTiO}_3$  (12 nm) en **conditions (1, 2 et 3)**. **(b)** résultats obtenus dans l'étude de Tyunina *et al.* [93] sur des échantillons de 200 nm d'épaisseur de  $\text{BaTiO}_3$  élaborés par PLD dopés (oxygène, hydrogène ou azote) ou non.

La **figure 5.12a** est ici comparée avec les résultats en **figure 5.12b** obtenus dans l'étude de Tyunina *et al.* [93] sur des échantillons de  $\text{BaTiO}_3$  de 200 nm d'épaisseur élaborés par PLD dopés (oxygène, hydrogène ou azote) ou non. Dans cette étude, pour un échantillon dopé en azote on a un décalage du seuil d'absorption vers les faibles longueurs d'onde (hautes énergies) par rapport à un échantillon d'oxyde de  $\text{BaTiO}_3$ . On constate que l'allure de l'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  est similaire pour les deux études, légèrement plus raide pour les échantillons dopés vers 390 nm. Cette mesure semble présager que la valeur du gap serait à une énergie plus élevée pour les échantillons d'oxynitrides que pour une référence de  $\text{BaTiO}_3$ .

Pour  $\text{BaTiO}_3$ , le **gap est de type indirect** [171, 172], et peut être déterminé à partir du tracé du diagramme de Tauc. Il s'agit du tracé de  $\sqrt{\alpha E}$  en fonction de l'énergie E dans le cas d'un gap indirect. Dans la littérature, il a été montré que pour un dopage en Ca ou en Zr dans l'oxyde  $\text{BaTiO}_3$ , on peut passer d'un gap indirect à un gap direct lors du dopage, cette modification intervient suite à l'insertion d'impuretés [173].

Le **diagramme de Tauc** dans le cas d'un gap indirect est tracé en **figure 5.13a** à partir de nos mesures. La **figure 5.13b** correspond au diagramme de Tauc pour les données publiées dans l'étude de Tyunina *et al.* [93]. Pour nos mesures présentées en **figure 5.13a**, il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs à des énergies supérieures à 3.25 eV car les mesures obtenues avec le dispositif utilisé sont bruitées lorsque les valeurs d'absorbance sont trop grandes.



**Figure 5.13** – Diagramme de Tauc dans le cas d’un gap indirect **(a)** notre étude pour des échantillons de **référence** de SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>(12 nm) ainsi que des oxynitrures SrTiO<sub>3</sub>/N:BaTiO<sub>3</sub>(12 nm) en **conditions (1, 2 et 3)**. **(b)** résultats obtenus dans l’étude de Tyunina *et al.* [93].

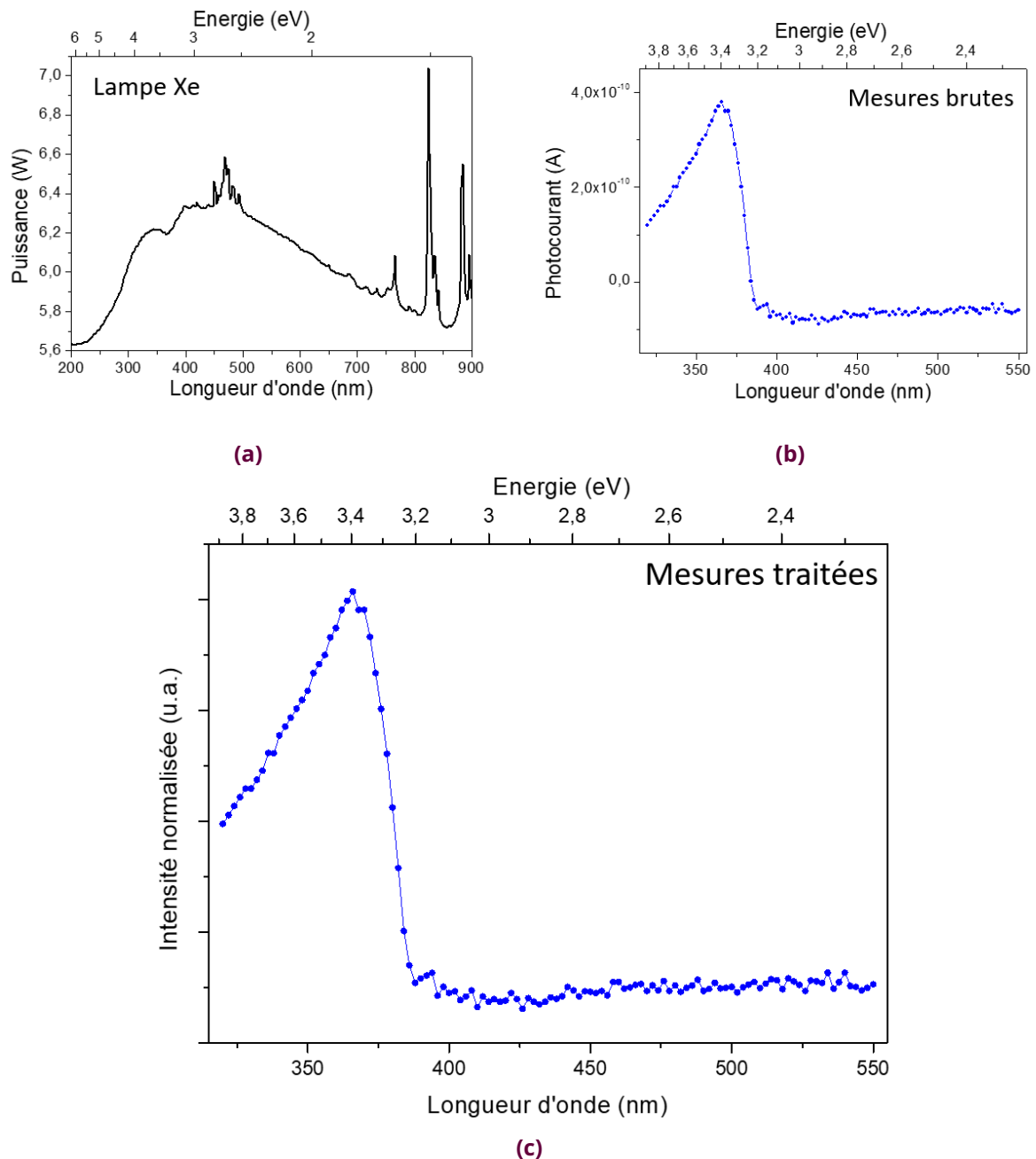
Pour **conclure**, il n’est pas possible à ce stade d’accéder à la valeur du gap optique car les mesures sont limitées en terme de plage de longueur d’onde, l’absorbance n’ayant pas pu être enregistrée pour des longueurs d’onde inférieures à 380 nm. Les mesures effectuées avec cet instrument permettent uniquement de certifier la présence d’états dans le gap pour les oxynitrures N:BaTiO<sub>3</sub> qui sont inexistantes pour l’échantillon de **référence**. On observe aussi que le début d’absorption pour des énergies proches du gap semble se faire à des énergies légèrement plus grandes que pour l’échantillon non dopé. Cette observation va dans le même sens que ce qui a été reporté par Tyunina *et al.* [93], c’est-à-dire une augmentation du gap optique sous l’effet du dopage en azote.

### 5.2.2 . Mesures de photocourant

Dans cette sous-partie, on s’est intéressé plus particulièrement à deux échantillons afin d’effectuer des comparaisons. L’un est une **référence** de BaTiO<sub>3</sub> et l’autre un échantillon d’oxynitride avec insertion d’azote selon la **condition 1**. En effet au regard de la sous-partie précédente, pour les longueurs d’onde inférieures à 430 nm, il n’y a pas de différence d’absorption significative entre les 3 conditions de dopage en azote. De ce fait, l’échantillon élaboré en **condition 1** a été choisi d’autant plus que de nombreuses autres études présentées dans cette thèse sont basées sur la comparaison entre cet échantillon dopé et l’échantillon non dopé servant de référence. Les **mesures de photocourant** ont été réalisées sur des microcondensateurs de 50 x 50 μm<sup>2</sup>, préalablement caractérisés électriquement et montrant une réponse ferroélectrique. Il s’agit donc d’échantillons dans lesquels la couche d’oxyde d’intérêt d’environ 23 nm d’épaisseur est intégrée entre une électrode basse de La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> et une électrode haute de platine, structurée en plot de 50 x 50 μm<sup>2</sup>. Les mesures de photocourant en condition de court-circuit (à tension appliquée nulle) ont été faites en utilisant le Keithley 2635 B, comme décrit au **chapitre 2**.

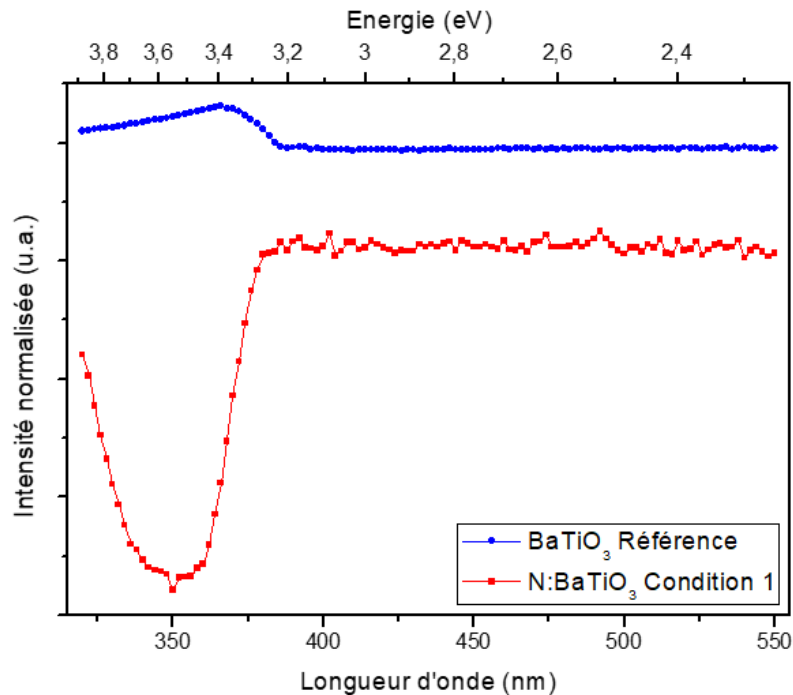
La façon dont les résultats sont traités est détaillée ici pour un exemple avec un échantillon de **référence** de BaTiO<sub>3</sub>. Dans le cadre de ces expériences, on ne connaît pas exactement la puissance lumineuse incidente sur l’échantillon. Mais au regard de la photographie en **sous-section 2.6.2** et au vue de la taille du spot lumineux, on peut supposer que l’éclairement est uniforme sur l’ensemble de l’échantillon. La **figure 5.14a** présente l’évolution de la puissance de la lampe en fonction de la longueur d’onde. Cependant, il s’agit du spectre au niveau de la lampe. Or la puissance incidente sur l’échantillon correspond à un pourcentage de cette puissance uniquement, sans possibilité de le quantifier plus précisément car elle est inférieure au seuil de détection du puissance-mètre dont nous disposons. On s’aperçoit que sur la gamme

de longueurs d'onde des mesures (qui varie entre 320 et 550 nm), la puissance n'est pas constante. Afin de tenir compte de ce fait, les valeurs brutes de photocourant montrées en **figure 5.14b** sont divisées par les valeurs correspondantes du spectre en puissance afin de corriger les valeurs de photocourant par la variation de puissance de la lampe en fonction de la longueur d'onde comme présenté en **figure 5.14c**. On peut raisonnablement considérer que l'on applique la même procédure de correction pour l'ensemble des mesures effectuées avec ce dispositif. En effet, même si le positionnement de la lampe est manuel, l'échantillon étudié est éclairé uniformément.



**Figure 5.14** – Explications du traitement des données des expériences de mesure de photocourant en fonction de la longueur d'onde **(a)** puissance de la lampe Xe en fonction de la longueur d'onde. **(b)** mesures brutes de l'intensité du photocourant pour un échantillon de référence de  $\text{BaTiO}_3$  de 23 nm déposé sur  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (14 nm). **(c)** mesures de l'intensité du photocourant normalisées par la puissance de la lampe pour ce même échantillon.

La **figure 5.15** présente les mesures traitées obtenues pour un échantillon de **référence** et un oxynitride élaboré en **condition 1**.



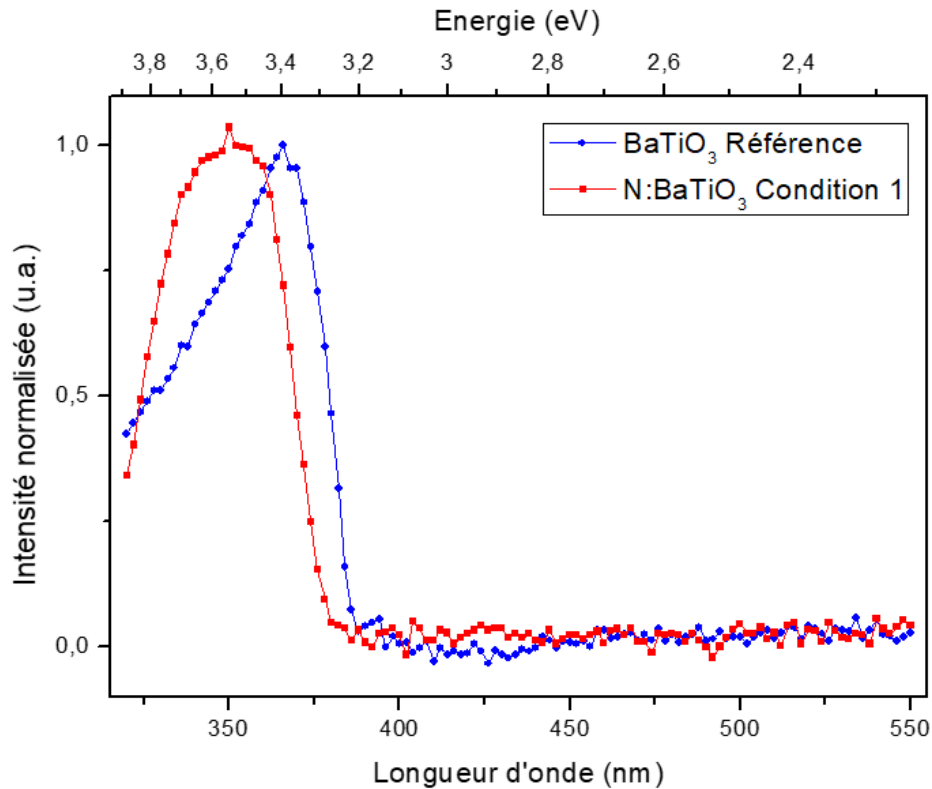
**Figure 5.15** – Mesure de l’intensité du photocourant en fonction de la longueur d’onde et de l’énergie, après normalisation par la puissance de la lampe, pour un échantillon de **référence** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (14 nm)/ $\text{BaTiO}_3$  (23 nm) et un échantillon dopé  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/ $\text{N}:\text{BaTiO}_3$  (23 nm) **condition 1**.

On s’aperçoit d’abord que le signe du photocourant est différent pour ces deux échantillons. Dans le cas de la **référence**, le photocourant est positif, tandis qu’il est négatif pour l’oxynitride en **condition 1**. Cela semble indiquer une différence d’orientation du champ électrique entre les couches de deux échantillons.

De plus, on observe une variation d’amplitude du photocourant en fonction de la longueur d’onde entre les deux échantillons. Il y a plus de photocourant induit dans l’échantillon dopé, ce qui a aussi été observé lors des mesures de photocourant au C2N sur ces mêmes plots (étude présentée en **section 5.3**). L’amplitude du photocourant est ici 10 fois plus importante pour l’échantillon dopé que pour celui qui ne l’est pas. On peut donc en conclure qu’il s’agit d’une différence liée au dopage, puisque la puissance de la lampe est considérée comme identique dans les deux mesures.

Afin de mieux visualiser la **dépendance en longueur d’onde du photocourant**, on a comparé les valeurs absolues du photocourant, après avoir normalisé à 1 l’écart entre le maximum et le minimum du spectre. Cela est représenté sur la **figure 5.16**.

Pour l’échantillon de **référence**, la valeur du photocourant est nulle jusqu’à 3.19 eV, puis sa valeur maximale est obtenue pour 3.39 eV; tandis que pour l’échantillon d’oxynitride en **condition 1**, jusqu’à 3.27 eV le photocourant est nul et il est maximum lorsqu’on est à 3.49 eV. L’augmentation abrupte du photocourant en fonction de l’énergie permet de définir une énergie seuil d’apparition du photocourant. Cette valeur seuil semble décalée d’environ 0.1 eV entre les deux échantillons, avec une valeur plus élevée pour l’échantillon dopé. Ceci nous permet de déterminer la valeur du gap optique qu’on estime au niveau du point d’inflexion de la courbe



**Figure 5.16** – Intensité normalisée du photocourant en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie pour un échantillon de **référence** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (14 nm)/ $\text{BaTiO}_3$  (23 nm) et un échantillon dopé  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/ $\text{N}:\text{BaTiO}_3$  (23 nm) **condition 1**.

de photocourant. Afin d'établir cette valeur expérimentalement, la dérivée de chacune des courbes est tracée et on en déduit que la valeur du gap pour l'échantillon d'oxyde de  $\text{BaTiO}_3$  de **référence** est de **3.25 eV** en accord les valeurs déjà obtenues par des études précédentes [173]. De plus, celle pour l'oxynitride  $\text{N}:\text{BaTiO}_3$  en **condition 1** ainsi obtenue est de **3.37 eV**. Ainsi, on en conclut que l'on a un écart d'environ 0.1 eV pour la valeur du gap optique entre les deux échantillons. L'augmentation du gap dans l'échantillon dopé est en accord avec le décalage à plus haute énergie du seuil d'absorption mesuré précédemment en **sous-section 5.2.1** et avec les données publiées par Tyunina *et al.* [93], qui indiquait une valeur de gap de 3.12 eV pour du  $\text{BaTiO}_3$  et 3.62 eV pour du titanate de baryum dopé en azote.

Il est intéressant d'observer que pour l'échantillon dopé en azote, il n'y a pas vraiment de photocourant lié à l'absorption qui avait été mesurée dans le visible vers 430 nm de longueur d'onde. Cela semble indiquer que les niveaux dans le gap sont peuplés par des électrons mais que ces derniers y restent piégés. Ils n'atteignent pas la bande de conduction et donc ne semblent pas participer au transport électrique dans la couche. Ceci explique pourquoi il n'y a pas de photocourant induit particulièrement visible dans cette gamme de longueur d'onde.

Enfin, on s'aperçoit qu'à plus haute énergie de photons, la valeur du photocourant baisse rapidement au delà de 3.39 eV pour le cas de l'échantillon de **référence**, alors qu'elle reste à son maximum sur une plage allant de 360 à 342 nm en longueur d'onde (soit de 3.45 à 3.62 eV en énergie) pour l'échantillon dopé en **condition 1**. Cela est en accord avec une valeur du gap optique de l'échantillon dopé localisé à une énergie plus importante que pour l'échantillon d'oxyde.



## CONCLUSION

### 5.2 Propriétés optiques et électriques en fonction de la longueur d'onde

Dans un premier temps, les **mesures d'absorbance** ont permis de caractériser les propriétés optiques des films minces d'étude. Ces premières mesures indiquent une différence évidente d'absorbance entre l'échantillon de **référence** non dopé en azote et les oxynitrures N:BaTiO<sub>3</sub> qui présentent des états dans le gap. Ces derniers ne semblent cependant pas générer de photocourant comme cela est suggéré par les mesures de photocourant effectuées sur une large plage de longueur d'onde dans un second temps. L'analyse de ces mesures a permis de déterminer la **valeur du gap optique** et donc de visualiser le **décalage** de gap entre l'échantillon de **référence** d'oxyde non dopé (3.25 eV) et celui dopé en azote selon la **condition 1** d'élaboration (3.37 eV). Pour l'oxynitride la valeur en énergie de la bande interdite est plus importante que pour l'oxyde, le dopage en azote entraîne donc un décalage vers les plus faibles longueurs d'onde, on parle de « blueshift ».

### 5.3 . Propriétés photovoltaïques sous éclairement Ultra-Violet (UV)

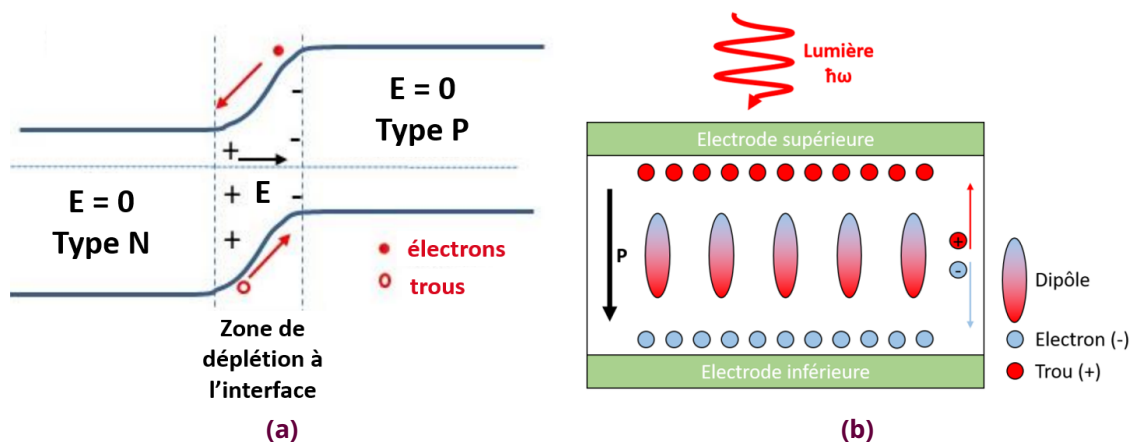
Les couches minces étudiées sont bien ferroélectriques et leur réponse optique (absorption optique et photocourant) sont modifiées par le dopage en azote dans les couches. Cette partie présente maintenant les résultats des mesures réalisées au C2N à une **longueur d'onde fixe d'excitation** (dans la gamme UV à une longueur d'onde de **365 nm** soit 3.40 eV, ce qui correspond à une énergie de photons supérieure au gap optique des couches). L'objectif est de réaliser une étude détaillée des **propriétés photovoltaïques** des différentes couches d'oxydes et d'oxynitrures. Avant de présenter les différents résultats, une présentation de l'effet photovoltaïque dans un ferroélectrique est faite en première partie.

#### 5.3.1 . Présentation de l'effet photovoltaïque dans un ferroélectrique

L'**effet photovoltaïque dans les matériaux ferroélectriques** comme le titanate de baryum a été découvert dans les années 1980 [174]. Dans ces matériaux, la ferroélectricité entraîne une séparation des charges photo-excitées provoquées par l'absorption de la lumière, ce qui permet une génération de hautes tensions photovoltaïques.

Dans les cellules solaires à base de silicium, le mécanisme photovoltaïque classique repose sur des **jonctions P-N** formées en dopant le même semi-conducteur avec des impuretés pour créer à la fois des zones riches en trou (type P) et riches en électrons (type N). À l'équilibre, on a la formation d'une jonction de déplétion étroite schématisé en **figure 5.17a**. Lorsque des photons avec des énergies supérieures à la valeur de la bande interdite sont absorbés, des charges libres sont générées. Ces charges photogénérées sont séparées par le champ électrique interne, qui est induit par la barrière d'énergie à l'interface. Ainsi, le mécanisme photovoltaïque dans la jonction P-N est lié à l'interface et il donne lieu à un courant de court-circuit  $I_{sc}$  et à une tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ . La tension photoinduite ne peut jamais dépasser la hauteur de la barrière d'énergie de la jonction. De ce fait, il existe une limite théorique de l'efficacité maximale pour les cellules photovoltaïques utilisant une seule jonction P-N. Cette barrière théorique d'environ 32 % est appelée la limite de Shockley-Queisser [175].

Les matériaux ferroélectriques ne sont quant à eux pas soumis à la limitation de Shockley-Queisser et on peut avoir des tensions engendrées par une excitation lumineuse qui peuvent être bien au-delà de leur bande d'énergie interdite. Ces matériaux sont donc particulièrement intéressants pour des applications photovoltaïques. Lorsqu'un **ferroélectrique** est soumis à une excitation lumineuse dont l'énergie est supérieure à l'énergie de sa bande interdite, les photons sont absorbés et produisent des paires électrons-trous. Les porteurs de charge ainsi générés par la lumière incidente sont entraînés dans des directions opposées, en raison de la brisure de symétrie d'inversion spatiale liée à la ferroélectricité des matériaux. Cette séparation spontanée dans le matériau vient endiguer la recombinaison naturelle et permet la production d'un photocourant au sein du ferroélectrique. Ce mécanisme lié à l'ensemble de la couche ferroélectrique et non uniquement aux interfaces est complètement différent du mécanisme photovoltaïque classique d'une jonction PN et il est schématisé en **figure 5.17b**.

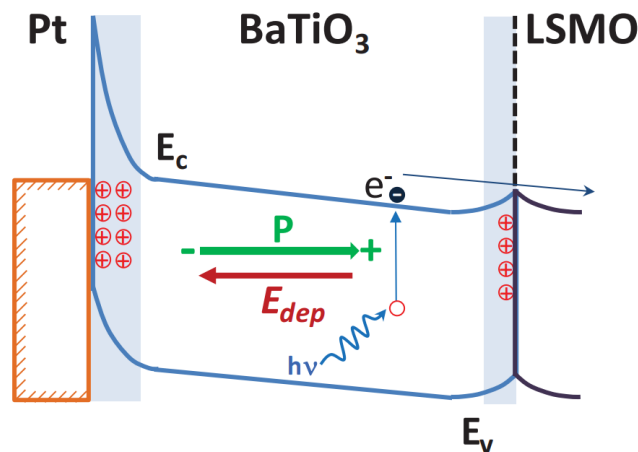


**Figure 5.17** – Schéma de l'effet photovoltaïque (a) dans une jonction P-N. (b) dans un ferroélectrique adapté d'après [176, 177].

Les structures étudiées dans ce manuscrit contiennent des électrodes localisées de part et d'autres de la couche ferroélectrique. L'ensemble forme ainsi un **condensateur**. De ce fait, la réponse photovoltaïque d'une couche mince ferroélectrique peut faire intervenir différents mécanismes simultanément qu'on peut séparer en deux catégories : le **mécanisme photovoltaïque classique** lié à la barrière de potentiel aux **interfaces** ferroélectrique/électrode, et le **mécanisme photovoltaïque particulier** lié au matériau **ferroélectrique**. Ces deux types de mécanismes sont décrits plus en détails dans les deux paragraphes suivants.

**Mécanisme d'interface** : Dans la structure étudiée, il existe des **barrières Schottky** au niveau des interfaces entre le ferroélectrique, considéré comme un semi-conducteur à grand gap, et l'électrode, considéré comme un métal. De façon analogue aux barrières de potentiel dans le cas des jonctions P-N, les barrières de potentiel Schottky peuvent participer à la séparation des porteurs de charges photogénérés. De plus, la hauteur et la largeur de la barrière peuvent être modulées par la polarisation ferroélectrique. La situation correspondante à l'étude menée dans ce manuscrit est schématisée en **figure 5.18** d'après [163]. Ces travaux de Liu *et al.* portent sur le même système d'étude que le nôtre. Lorsque le ferroélectrique, ici le titanate de baryum est placé entre deux électrodes métalliques, ayant de hautes fonctions de travail, sous forme de deux contacts Schottky dos à dos, un champ électrique est généré au niveau des interfaces. Ce champ électrique peut agir sur la séparation des charges photoexcitées. Cet effet

est particulièrement visible dans les ferroélectriques en couches minces à cause de la similitude de l'épaisseur du film et de la largeur de la couche d'appauvrissement. Lorsque les interfaces sont asymétriques comme c'est le cas ici avec du platine et de la manganite de lanthane dopé au strontium, la contribution de la barrière Schottky à l'effet photovoltaïque est particulièrement importante. En effet, les interfaces déterminent à la fois la direction et la valeur de la réponse photovoltaïque. Si le système était symétrique les réponses s'annuleraient car elles seraient dans des directions opposées.



**Figure 5.18** – Schéma du diagramme de bande en énergie de BaTiO<sub>3</sub> dans le cas d'une jonction asymétrique avec du Pt à la surface et du La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> comme électrode basse d'après [163]. Les régions ombrées correspondent aux régions de charge d'espace à chaque interface. Les flèches indiquent la trajectoire d'un électron photogénéré dans la couche qui migre selon le champ dépolarisant et doit traverser la barrière de potentiel à l'interface pour être mesuré dans le circuit.

**Mécanisme dans l'épaisseur du ferroélectrique :** En plus des effets des barrières de potentiel aux interfaces, les porteurs de charges photogénérés peuvent aussi être séparés dans le matériau massif, sans besoin d'une jonction, lorsque ce matériau est ferroélectrique. Il y a deux mécanismes physiques qui peuvent coexister : le mécanisme photovoltaïque dit « bulk » et le mécanisme d'écrantage du champ dépolarisant. Sans entrer dans les détails, le **mécanisme photovoltaïque « bulk »** est intrinsèque à tout matériau non centro-symétrique et le photocourant s'exprime de façon tensorielle en fonction de la direction de la polarisation de la lumière (les composantes du tenseur photovoltaïque dépendant de la structure cristalline du matériau). D'un autre côté, le **mécanisme d'écrantage** du champ dépolarisant va quant à lui dépendre de la surface du matériau. Dans le cas d'un ferroélectrique entre deux électrodes, on a un écrantage de la polarisation spontanée qui se produit à l'interface entre le métal et le ferroélectrique. Les charges de surface liées à la polarisation sont partiellement compensées par les porteurs de charge libres des électrodes métalliques, ce qui entraîne un écrantage incomplet. De ce fait, un champ électrique opposé à la polarisation est induit. Il est appelé **champ dépolarisant** et réduit l'amplitude de la polarisation [178]. Comme le champ dépolarisant est inversement proportionnel à la distance entre les surfaces chargées, son effet est plus important dans les films minces (d'épaisseur typiquement inférieure à 100 nm) que dans les matériaux massifs [179]. Sous illumination, les porteurs de charges photogénérés peuvent donc migrer selon le champ dépolarisant, qui peut donc avoir un effet important sur les propriétés photovoltaïques des ferroélectriques en couches minces.

Ainsi, les mécanismes et les paramètres impactant l'effet photovoltaïque sont multiples dans un ferroélectrique en couche mince. La **polarisation ferroélectrique** est un paramètre crucial qui peut être commutée sous application d'un champ électrique. La direction de la polarisation ferroélectrique peut ainsi contrôler le signe du photocourant dans un film mince ferroélectrique *via* l'effet photovoltaïque « bulk » et/ou l'effet du champ dépolarisant. La polarisation peut aussi moduler les barrières de potentiel aux interfaces et affecter le mécanisme photovoltaïque d'interface. L'emploi des ferroélectriques est d'ailleurs intéressant de ce point de vue par rapport aux semi-conducteurs.

Au **niveau de la couche mince**, son **épaisseur** joue aussi un rôle important comme détaillé dans la suite. De plus, il peut y avoir des **défauts** dans la couche mince ferroélectrique qui n'est alors plus tout à fait homogène. Par exemple, des lacunes d'oxygène peuvent générer des champs électriques internes qui perturbent l'effet photovoltaïque ou encore induire des courants de fuite.

De plus, la présence des **électrodes** modifie l'effet photovoltaïque. D'une part, les charges non compensées aux interfaces avec les électrodes donnent lieu à un **champ dépolarisant**. D'autre part, les interfaces avec les électrodes sont caractérisées par des **barrières Schottky**. Il est possible d'ajuster le choix de l'électrode afin de remanier à son profit la fonction de travail pour améliorer l'effet photovoltaïque.

En 1974, Glass *et al.* proposent une première théorie de l'effet photovoltaïque dans les matériaux ferroélectriques [180]. Ils décrivent le courant photoinduit dans  $\text{LiNbO}_3$  et postulent une relation directe entre le photocourant  $I_{sc}$  (lié à la densité de courant notée  $J_{sc}$ ) et l'intensité de la lumière notée  $I_{lum}$  en W :

$$I_{sc} = S J_{sc} = k \alpha I_{lum} \quad (5.4)$$

avec  $S$  la surface de l'électrode supérieure,  $k$  la constante de Glass (en A.cm/W) et  $\alpha$  le coefficient d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le courant photoinduit noté  $I_{sc}$  (en A) est lié à l'épaisseur du film mince ferroélectrique notée  $d$  (en cm) d'après la relation suivante [181] :

$$I_{sc} = S J_{sc} \simeq A \alpha \Phi e^{-\alpha d} \quad (5.5)$$

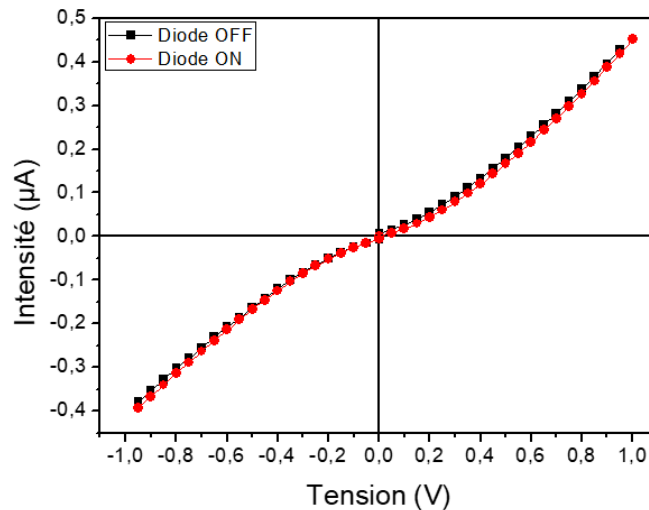
avec  $\Phi$  la densité de flux des photons incidents (en  $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et  $A$  une constante dépendant de nombreux paramètres dont le champ électrique interne, la durée de vie des porteurs de charge, leur mobilité, leur charge, la température ou encore l'efficacité quantique. Le courant augmente si l'épaisseur diminue, ainsi l'usage de couche mince est plus adaptée dans le but d'accroître l'efficacité photovoltaïque.

Dans la suite, nous présentons les mesures photovoltaïques réalisées sur chacun des échantillons, sous illumination par une diode à 365 nm de longueur d'onde et une puissance incidente de 41 mW/mm<sup>2</sup>, ce qui correspond à un courant d'alimentation de 400 mA.

### 5.3.2 . Effet de la pré-polarisation

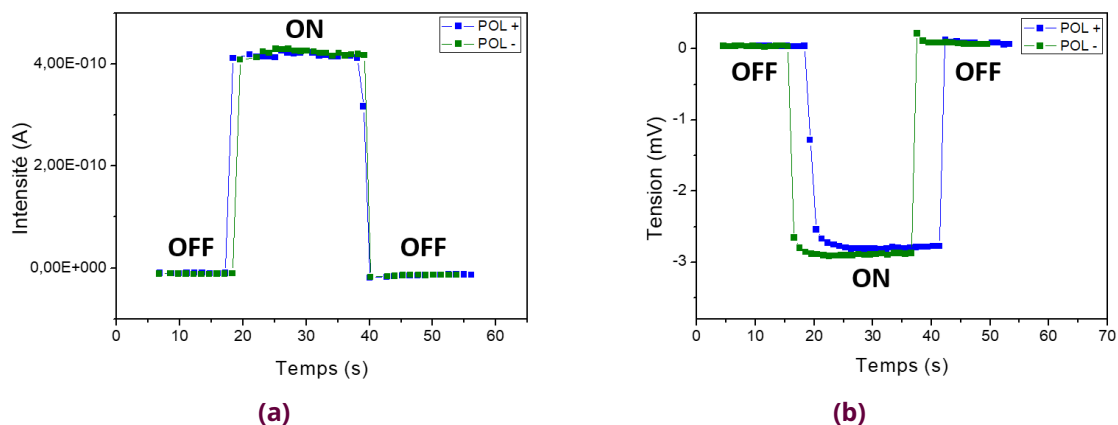
Tout d'abord, les caractéristiques courant-tension ont été mesurées dans le noir et sous illumination afin d'étudier la réponse photovoltaïque des couches. Un exemple est ici présenté pour l'échantillon de **référence** de  $\text{BaTiO}_3$  (23 nm) déposé sur  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (14 nm). Les mesures I-V ont été faites sur le plot **B1\_30\_g** (plot de taille 30 x 30  $\mu\text{m}^2$ ).

La mesure de la caractéristique I(V) avec la diode OFF et ON est fournie en **figure 5.19**. On s'aperçoit que l'écart entre les courbes ON et OFF est très faible. La différence de photoconductivité est donc difficilement mesurable.



**Figure 5.19** – Courbe I(V) avec la diode ON et OFF pour un échantillon de référence de BaTiO<sub>3</sub> (23 nm) déposé sur SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(14 nm).

Nous avons décidé de visualiser la réponse photovoltaïque, non pas sur les caractéristiques I(V), mais par une mesure directe du **courant en court-circuit** appelé  $I_{sc}$  et de la **tension en circuit ouvert** nommée  $V_{oc}$ . Pour cela, le dispositif a été polarisé positivement en appliquant une tension de 0 à +1 V (appelé **POL +**), puis négativement en appliquant une tension de 0 à -1 V (appelé **POL -**). Ceci devrait permettre de modifier l'état de polarisation. En effet, d'après les caractéristiques C(V), le retournement de polarisation se fait à une tension bien inférieure à 1 V. La **figure 5.20** présente les mesures  $I_{sc}(t)$  et  $V_{oc}(t)$  réalisées pour le plot **B1\_30\_g** de l'échantillon de référence de BaTiO<sub>3</sub>. Au cours du temps, la diode est allumée (passage de OFF à ON) puis éteinte (passage de ON à OFF).

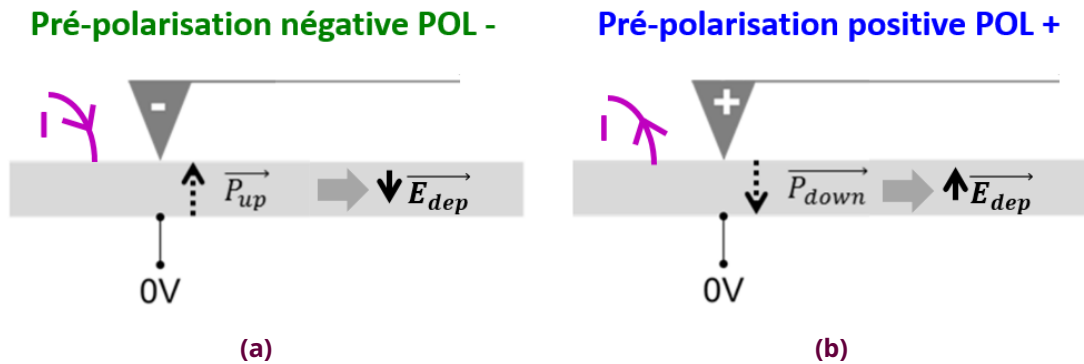


**Figure 5.20** – Mesures après pré-polarisation positive (POL +) et négative (POL -) avec la diode OFF, puis ON et enfin OFF pour le plot B1\_30\_g de l'échantillon de référence de BaTiO<sub>3</sub> (23 nm) déposé sur SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(14 nm) **(a)** Courbes  $I_{sc}(t)$ . **(b)** Courbes  $V_{oc}(t)$ .

Tout d'abord, on constate que les valeurs de  $I_{sc}$  et  $V_{oc}$  sont bien nulles lorsqu'il n'y a pas d'éclairement (condition OFF). Sous éclairage, le courant et la tension atteignent une valeur stable :  $4 \times 10^{-10}$  A pour  $I_{sc}$  (d'après la **figure 5.20a**) et  $-2.8 \times 10^{-3}$  V pour  $V_{oc}$  (d'après la **figure 5.20b**). Ces mesures sont réalisées dans les deux états de pré-polarisation. On constate que  $I_{sc}$  et  $V_{oc}$  sont de signe opposé, comme attendu. Toutefois, l'effet de la pré-polarisation est très faible.

Dans notre référence de branchement, un courant positif correspond à un courant qui circule à travers la couche de l'électrode haute de Pt vers l'électrode basse de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , selon un champ électrique orienté vers le bas.

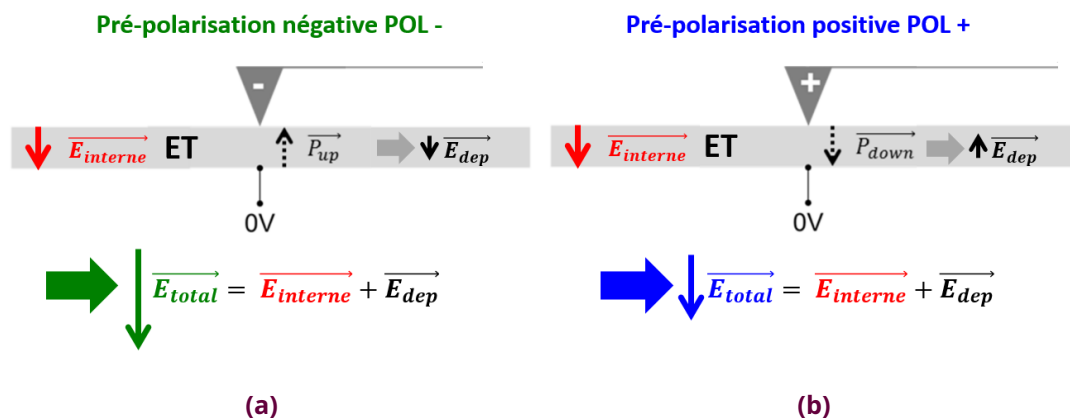
Dans le cas où le **photocourant est contrôlé par le champ dépolarisant**, on s'attendrait à un photocourant positif pour un champ dépolarisant « down » (c'est-à-dire pour une polarisation « up », obtenue pour une pré-polarisation POL - illustré en **figure 5.21a**). À l'inverse, un photocourant négatif serait attendu pour un champ dépolarisant « up » (c'est-à-dire pour une polarisation « down », obtenue pour une pré-polarisation POL + schématisé en **figure 5.21b**).



**Figure 5.21** - Schémas explicatifs de l'orientation du champ électrique présent dans l'échantillon **(a)** après une pré-polarisation négative. **(b)** après une pré-polarisation positive. Le sens du photocourant attendu est indiqué dans chaque cas (il est positif en **(a)** et négatif en **(b)**).

Comme on peut le voir sur la **figure 5.20** la différence de valeurs  $I_{sc}$  et  $V_{oc}$  entre les deux états de polarisation est très faible. La pré-polarisation ne module donc presque pas le champ électrique interne dans la couche. Celui-ci induit un photocourant positif et une phototension négative quelque soit l'état de polarisation ferroélectrique. Le champ électrique interne dans la couche est donc globalement orienté vers le bas. Supposons que ce champ interne soit indépendant de l'état de polarisation et notons le  $E_{interne}$ . Dans l'ensemble des cas et pour tous les échantillons qu'ils soient dopés ou non, on constate toujours que le courant  $I_{sc}$  est plus faible pour la polarisation positive par rapport à la polarisation négative; tout comme pour la tension. Ceci montre certainement une contribution du champ dépolarisant à la réponse photovoltaïque.

Le champ dépolarisant  $E_{dep}$  pointe dans la direction inverse de la polarisation, dont le sens dépend du signe de la tension appliquée au niveau de l'électrode supérieure lors de la pré-polarisation. Les deux états de pré-polarisation avec les champs  $E_{dep}$  respectifs, dans le cas d'un champ interne  $E_{interne}$  vers le bas, sont schématisés en **figure 5.22a** pour POL - et en **figure 5.22b** pour POL +. Lorsque la pré-polarisation est négative (cas POL -), la polarisation pointe vers le haut donc le champ dépolarisant pointe vers le bas dans le même sens que le champ interne. Ainsi on a la combinaison de deux champs pointant vers le bas, d'où une valeur de photocourant plus importante. Tandis que dans le cas d'une pré-polarisation positive (cas POL +), la polarisation pointe vers le bas et le champ dépolarisant résultant pointe vers le haut, dans le sens inverse à  $E_{interne}$ . Il en résulte un champ vers le bas d'amplitude plus faible que dans le cas POL -, ce qui donne donc un photocourant toujours positif mais d'amplitude plus faible.



**Figure 5.22** – Schémas explicatifs du champ électrique présent dans l'échantillon avec un champ dépolarisant et un champ interne **(a)** pour une pré-polarisation négative. **(b)** pour une pré-polarisation positive.

L'**effet de la pré-polarisation** est donc présent mais très faible. Cela pourrait s'expliquer par une polarisation ferroélectrique stable uniquement dans l'état  $P_{up}$ . Une pré-polarisation dans le sens opposé (POL +) ne modifierait que très faiblement la valeur de la polarisation rémanente. Il ne serait ainsi pas possible de retourner la polarisation ferroélectrique vers le bas de façon stable. Cela semble toutefois étonnant car les mesures au microscope PFM indiquent qu'il est possible de retourner la polarisation des couches de façon permanente. Pour clarifier cela, il faudrait faire des mesures de rétention de polarisation. Cela n'a toutefois pas été possible dans nos échantillons en raison de la présence de courants de fuite empêchant les mesures de polarisation.

La faible modulation du photocourant par pré-polarisation semble indiquer l'existence d'un fort champ électrique interne fixe vers le bas, dont l'effet serait prépondérant par rapport à celui de la pré-polarisation ferroélectrique. En effet, que l'on parvienne ou non à pré-polariser les échantillons, ce champ interne fixe n'est modulé que très faiblement suite à la pré-polarisation. Ce fort champ, qui est habituellement appelé *imprint*, n'est toutefois pas visible sur les caractéristiques  $C(V)$  qui sont parfaitement symétriques. L'existence d'un champ interne dans une couche peut provenir d'un gradient de charges selon l'épaisseur (gradients de lacunes chargées par exemple) et/ou de la présence de barrières de potentiel aux interfaces oxide/électrode. Dans les travaux de Liu *et al.* [163], un fort champ d'*imprint* était observé dans leurs couches  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3(150 \text{ nm})/\text{Pt}$ . Ce champ orienté du  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  vers le Pt, donc vers le haut, produisait un renversement de la polarisation vers le haut dans les deux états de pré-polarisation. Un photocourant positif (du Pt vers le  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  dans la couche) était mesuré dans les deux cas, sous l'effet du champ dépolarisant vers le bas.

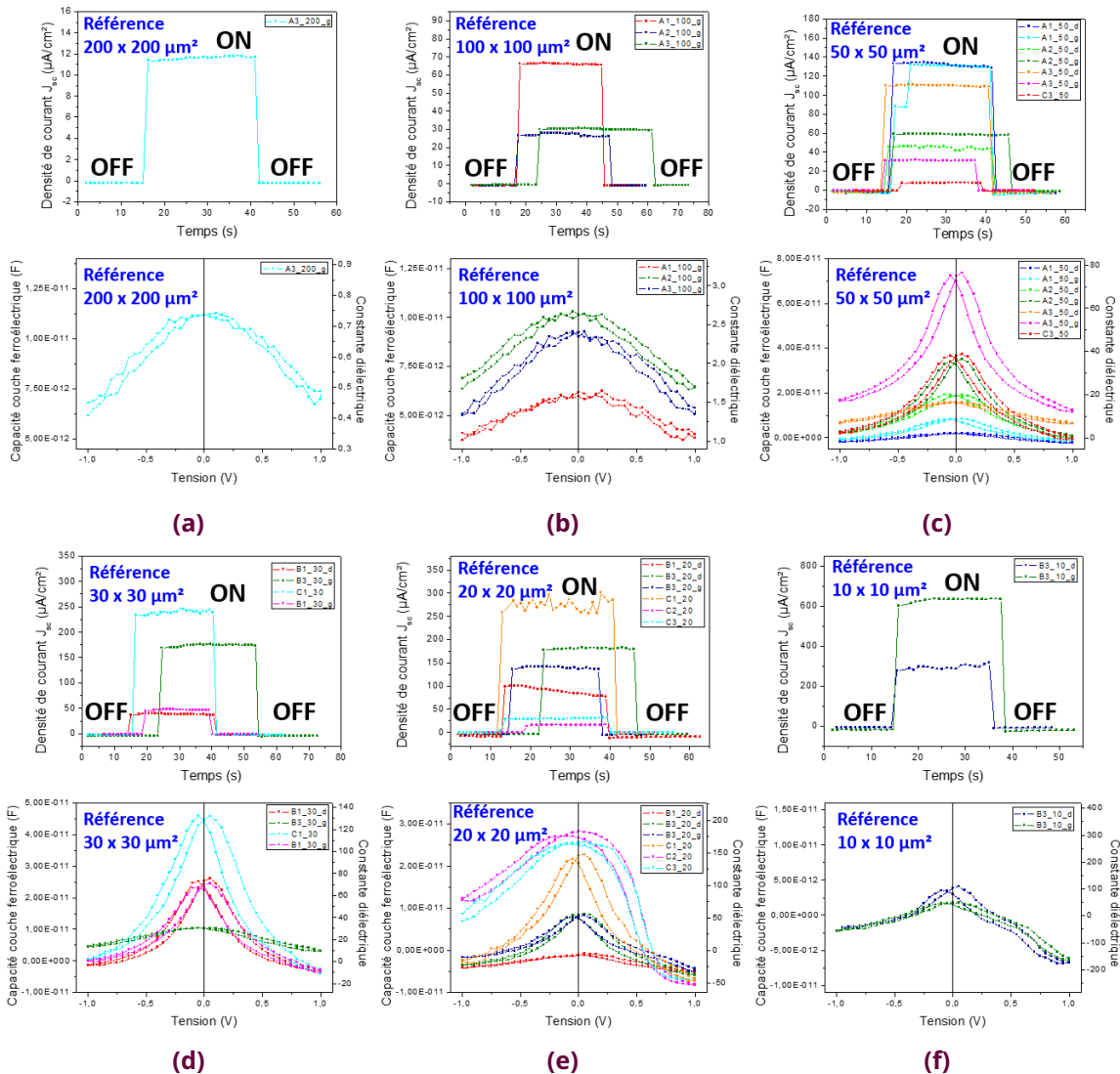
Il est possible que le champ électrique vers le bas qui induit un photocourant positif dans nos couches soit le champ électrique dépolarisant associé à la polarisation up stable. Toutefois, il n'est pas possible d'en être sûr. Nos couches étant beaucoup plus fines, l'effet des interfaces pourrait être plus important. Ainsi, même dans le cas où deux états de polarisation seraient stables, l'asymétrie entre les deux interfaces pourrait induire un sens préférentiel pour le photocourant. Pour comprendre cette faible modulation du photocourant avec la pré-polarisation, il serait utile de faire des études en changeant l'épaisseur des couches et de déterminer les valeurs des barrières de potentiel aux interfaces.

La suite des résultats qui sont présentés ont été obtenus par des mesures après pré-polarisation négative (POL -).



### 5.3.3 . Relation entre photocourant et conductivité électrique

L'objectif de cette partie est de présenter l'ensemble des mesures de photocourant sur l'échantillon de **référence** et de comparer les réponses des différents plots avec leur caractéristique électrique précédemment déterminée par les mesures C(V) et I(V). Dans le cadre de cette étude, les courbes de l'évolution de la densité de courant au cours du temps sont représentées en parallèle des mesures de capacité pour les mêmes plots considérés. Le fait de représenter les densités de courant de court-circuit  $J_{sc}$  et non directement l'intensité du photocourant  $I_{sc}$  permet d'effectuer des comparaisons entre les différentes tailles de plot. Les mesures sont présentées pour l'échantillon de **référence** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (14 nm)/ $\text{BaTiO}_3$ (23 nm) en **figure 5.23**.

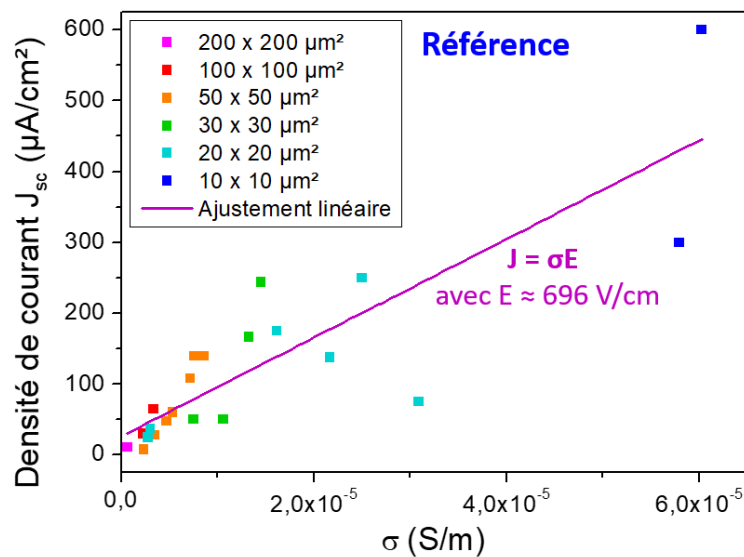


**Figure 5.23** – Évolution de la densité de courant en court-circuit  $J_{sc}$  sous éclaircissement (avec la diode OFF, puis ON et enfin OFF) et mesures de la capacité de la couche ferroélectrique  $C_{ferroV}$  et de la constante diélectrique en fonction de la tension appliquée V pour un échantillon de **référence** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (14 nm)/ $\text{BaTiO}_3$ (23 nm) sur des plots de taille **(a)**  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . **(b)**  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . **(c)**  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . **(d)**  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . **(e)**  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . **(f)**  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

On constate que plus la taille de plot est grande, plus la valeur de densité de courant en court-circuit est faible. Cela pourrait s'expliquer par une quantité de défauts plus importantes,

réduisant l' « efficacité » de l'effet photovoltaïque, par exemple en favorisant la recombinaison des porteurs photogénérés. Pour des plots de même taille, il y a une grande **variabilité** sur les valeurs de densités de photocourant. Pour les tailles de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ,  $J_{sc}$  va de 10 à  $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , soit plus d'un ordre de grandeur de différence. Aucune corrélation ne semble apparaître avec la réponse diélectrique. Les plots C3\_50 (en rouge) et A2\_50\_g (en vert) ont par exemple des réponses diélectriques très proches mais des photocourants très différents (d'un facteur 5).

Les valeurs de photocourant vont maintenant être étudiées au regard de la résistivité électrique des différents plots. À partir des mesures  $I(V)$  réalisées sous éclairage, on peut évaluer la valeur de la résistance proche de  $V = 0$ . Lorsque la caractéristique courant-tension est linéaire, la valeur de résistance est obtenue par calcul à partir du coefficient directeur de la droite. Dans le cas de caractéristiques non linéaires, pour une gamme de tension proche de  $V = 0$  où la courbe est assimilable à une droite, on détermine le coefficient directeur, qui correspond à l'inverse de la valeur de la résistance. On peut ainsi calculer les valeurs de **conductivité**  $\sigma = \frac{RS}{l}$  avec  $l$  l'épaisseur de la couche ferroélectrique de 23 nm dans notre cas. Pour toutes les mesures effectuées sur les différents plots de tailles variées on peut tracer l'évolution de  $J_{sc}$  en fonction de  $\sigma$ . Cela est représenté en **figure 5.24**. Il est très intéressant de constater que le photocourant dépend linéairement de la photoconductivité. Alors qu'on avait une très grande variabilité entre les valeurs de photocourant pour les différents plots, ces valeurs dépendent directement de la conductivité des couches. La variabilité de résistance électrique entre plots avait déjà été mise en évidence précédemment (**sous-section 5.1.1**) et implique par conséquent une variabilité sur les valeurs de photocourant. Le coefficient directeur de  $J_{sc}$  en fonction de  $\sigma$  peut être relié à un **champ électrique global E** dans la couche par la relation  $J_{sc} = \sigma E$ . D'après nos mesures, il vaut **696 V/cm** dans le cas de l'échantillon de **référence**. Cela correspond à une **tension électrique équivalente de 1.6 mV**. Ce champ électrique interne, responsable de la migration des porteurs de charge photogénérés dans la couche mince, est donc très faible. S'il s'agit d'un champ d'imprint, il est trop faible pour pouvoir être visualisé sur les caractéristiques  $C(V)$ . Cette faible valeur de champ pourrait aussi expliquer pourquoi les valeurs de  $V_{oc}$  sont si faibles (inférieures à 10 mV pour tous les plots).



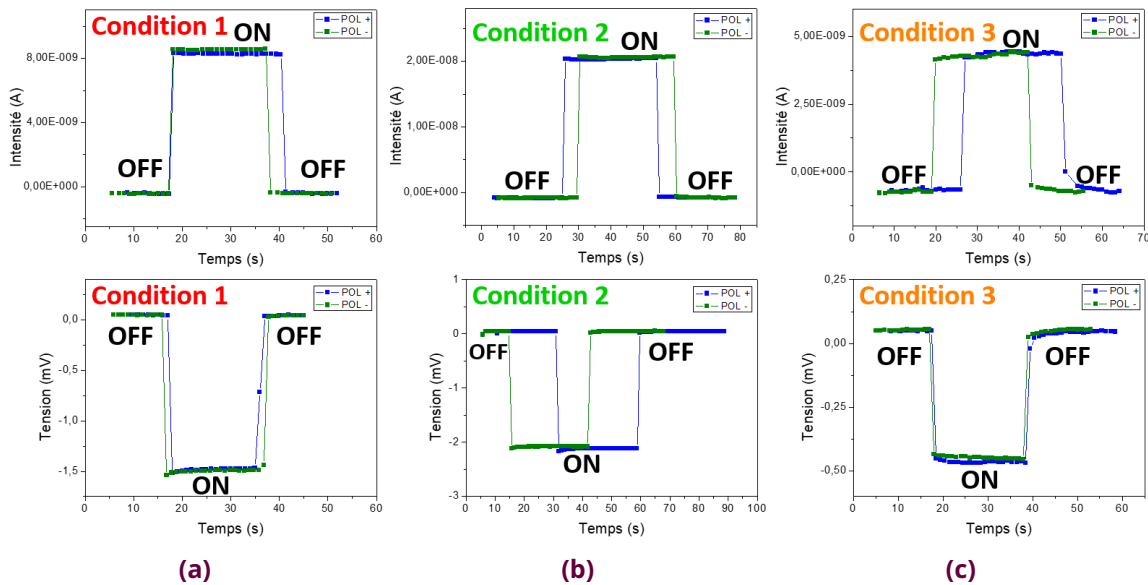
**Figure 5.24** – Tracé de la densité de photocourant  $J_{sc}$  en fonction de la photoconductivité  $\sigma$  pour les différentes tailles de plots pour un échantillon de **référence** de  $\text{BaTiO}_3$  (23 nm) déposé sur  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (14 nm).

### 5.3.4 . Effet du dopage en azote

Les mêmes mesures ont été effectuées pour les échantillons d'oxy-nitrures élaborés avec différentes conditions d'introduction d'azote. Les différents échantillons ont été **pré-polarisés** comme précédemment. Puis les mesures de **photocourant** avec la diode à 365 nm ont été effectuées et étudiées au regard des analyses de conductivités électriques.

#### Effet de la pré-polarisation

Les mesures de courant en court-circuit  $I_{sc}(t)$  et de tension en circuit-ouvert  $V_{oc}(t)$  sont fournies en **figure 5.25a** (plot B1\_30\_g), **figure 5.25b** (plot C3\_30) et **figure 5.25c** (plot B1\_30\_d) pour les **conditions 1, 2 et 3** respectivement.



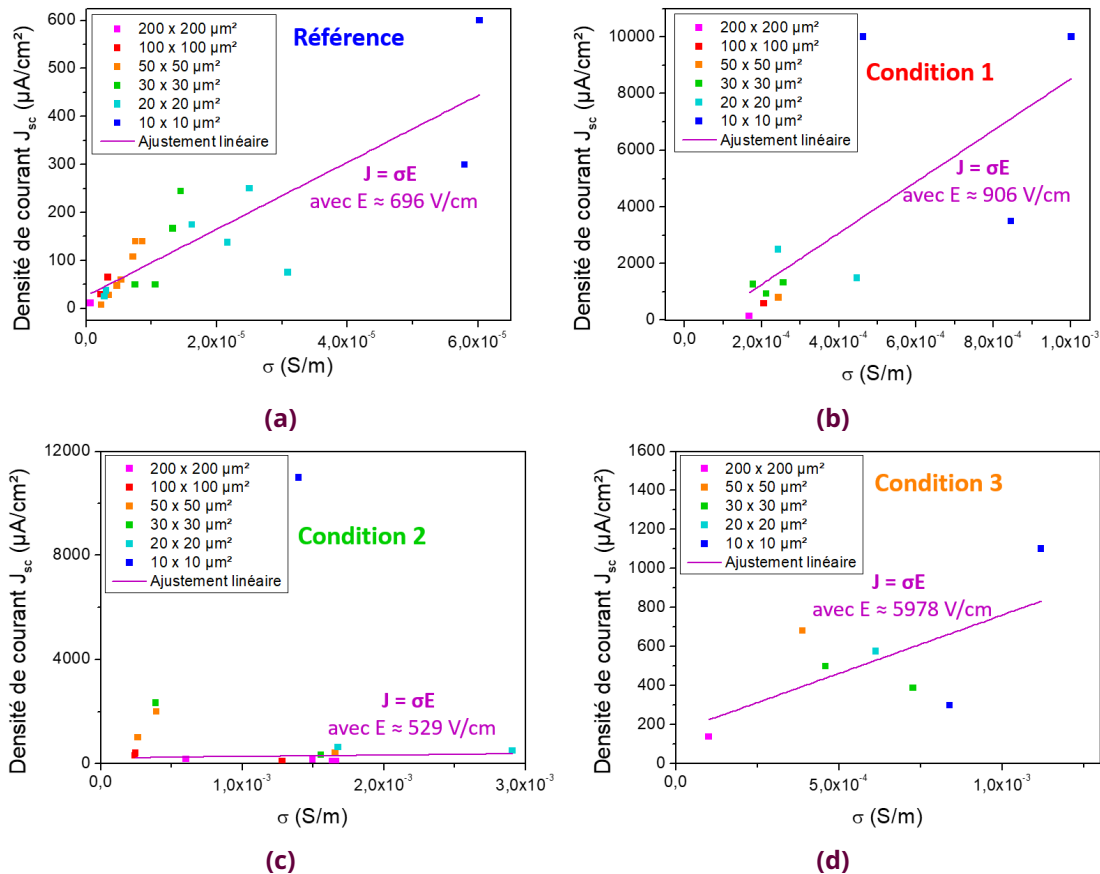
**Figure 5.25** – Courbes  $I_{sc}(t)$  et  $V_{oc}(t)$  en POL + et en POL - avec la diode OFF, puis ON et enfin OFF pour les échantillons d'oxy-nitruure  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(9 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  **(a)** en **condition 1** pour le plot B1\_30\_g. **(b)** en **condition 2** pour le plot C3\_30. **(c)** en **condition 3** pour le plot B1\_30\_d.

À nouveau, on constate que l'effet de la pré-polarisation est **très faible**. Sous éclairage, les valeurs de courant et de tension sont stables et similaires pour la POL + et la POL -. De plus, l'intensité du photocourant est mesurée positive pour tous les échantillons, tandis que la tension est négative dans chaque cas.

#### Relation entre photocourant et conductivité électrique

Pour les **conditions 1, 2 et 3**, les résultats des mesures de photocourant sont présentés en **ANNEXES** en **figure 7**, **figure 8** et **figure 9** respectivement, au regard des caractéristiques C(V). Aucune relation entre la valeur du photocourant et la réponse diélectrique n'est visible, comme cela était le cas pour l'échantillon de référence non dopé.

À nouveau, comme représenté en **figure 5.26** on peut tracer  $J_{sc}$  en fonction de  $\sigma$  pour les différentes tailles de plots, afin d'estimer une valeur équivalente de champ électrique induisant le photocourant pour chaque échantillon, comme cela a été détaillé précédemment pour l'oxyde de **référence**. Pour l'échantillon dopé en **condition 2**, il n'a pas été tenu compte d'une des valeurs (point bleu d'un plot  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) car trop éloigné des autres points de données.



**Figure 5.26** – Tracé de  $J_{sc}$  en fonction de  $\sigma$  pour les différentes tailles de plots (a) pour un échantillon de référence  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(14 \text{ nm})/\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  et des échantillons d'oxynitride de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(9 \text{ nm})/\text{N}:\text{BaTiO}_3(23 \text{ nm})$  élaboré en (b) condition 1. (c) condition 2. (d) condition 3.

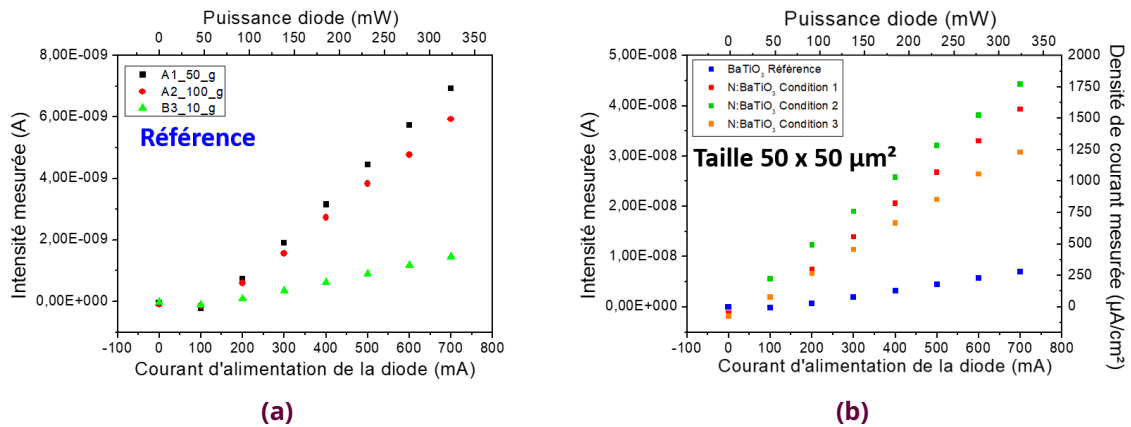
Comme obtenu lors des caractérisations électriques, on remarque que les plots des échantillons dopés sont globalement plus conducteurs que l'échantillon de référence. Concernant l'amplitude du champ  $E$ , elle semble significativement plus grande pour la condition de dopage 3.

### 5.3.5 . Dépendance du photocourant avec la puissance lumineuse

Une autre façon de comparer la réponse photovoltaïque en fonction du dopage, est d'étudier la dépendance du photocourant avec la puissance lumineuse de la diode. Cela a été fait pour l'ensemble des échantillons (référence d'oxyde et oxynitrides élaborés selon différentes conditions d'insertion d'azote).

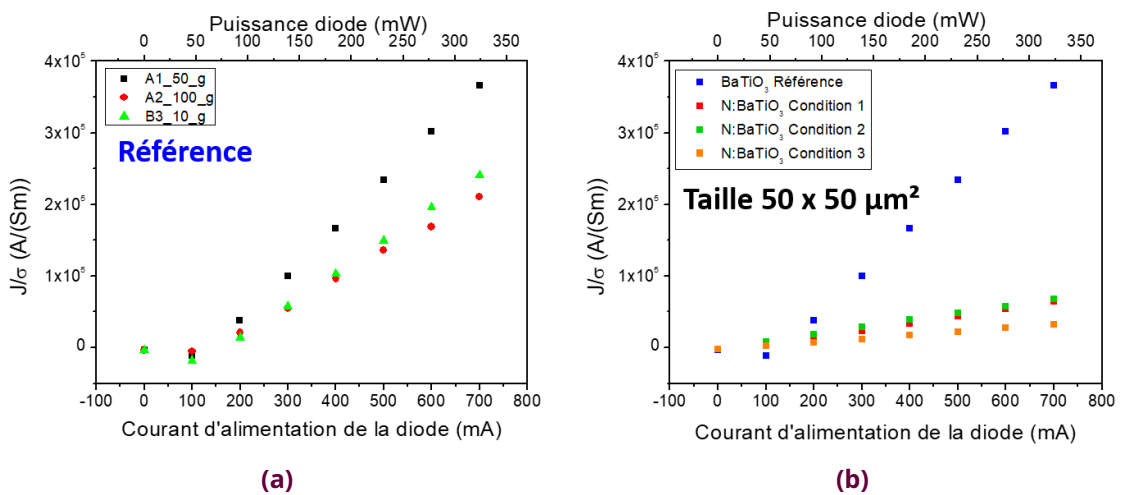
L'évolution du photocourant en fonction de la puissance de la diode est fournie en figure 5.27a pour des plots de taille différente de l'échantillon de référence. En effet, l'intensité est mesurée pour différents courants d'alimentation de la diode et on connaît la relation entre le courant d'alimentation et la puissance de la diode détaillée en figure 2.24 au chapitre 2. On constate que l'intensité mesurée est proportionnelle à la puissance de la diode pour les différents cas comme cela s'explique par la relation équation 5.4.

La figure 5.27b permet de comparer les valeurs d'intensité de photocourant mesurée en fonction de la puissance de la lampe pour une taille de plot de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  pour les différents types d'échantillons. On constate que les valeurs d'intensité sont également proportionnelles dans tous les cas à la puissance de la diode. De plus, pour les oxynitrides les valeurs d'intensité sont entre 3 et 4.5 fois plus grande que celles de l'échantillon de référence.



**Figure 5.27** – Évolution de l'intensité et de la densité de photocourant mesurées en fonction du courant d'alimentation et de la puissance de la diode **(a)** mesures pour différentes tailles de plot pour l'échantillon de **référence** de SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(14 nm)/BaTiO<sub>3</sub>(23 nm). **(b)** mesures pour une même taille de plot de 50 x 50 μm<sup>2</sup> pour l'échantillon de **référence** ainsi que pour les oxynitrures SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) en **conditions (1, 2 et 3)**.

En **figure 5.28**, on représente l'évolution de  $J/\sigma$  pour les mêmes dispositifs que ceux fournis en **figure 5.27**. Pour pouvoir effectuer des comparaisons, on émet l'hypothèse que  $\sigma$  évolue peu avec la puissance de la diode. On avait en effet observé sur les caractéristiques  $I(V)$  (**figure 5.19**) une très faible différence entre la conductivité électrique dans le noir et la photoconductivité. Notons que la valeur de  $\sigma$  déterminée précédemment est propre à chaque dispositif, c'est-à-dire à chaque plot pour chaque échantillon.



**Figure 5.28** – Évolution de  $J/\sigma$  en fonction du courant d'alimentation et de la puissance de la diode **(a)** mesures pour différentes tailles de plot pour l'échantillon de **référence** de SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(14 nm)/BaTiO<sub>3</sub>(23 nm). **(b)** mesures pour une même taille de plot de 50 x 50 μm<sup>2</sup> pour l'échantillon de **référence** ainsi que pour les oxynitrures SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) en **conditions (1, 2 et 3)**.

D'après les mesures en **figure 5.27b**, on observe que la densité de photocourant est proportionnelle à la puissance. Avec ces autres tracés en **figure 5.28**, on constate que  $J/\sigma$  est aussi proportionnel à la puissance de la diode. Pour l'échantillon de **référence** en **figure 5.28a**, on voit que l'efficacité de génération de photocourant est plus importante pour un des plots (A1\_50\_g dans ce cas). Cela peut peut-être s'expliquer par le fait qu'il s'agit parmi les trois

dispositifs présentés de celui pour lequel la valeur de  $\sigma$  est la plus faible. Par ailleurs, la **figure 5.28b** présente les résultats obtenus sur les divers échantillons pour une même taille de plot. On constate qu'il y a une différence notable entre l'échantillon d'oxyde non dopé et les échantillons d'oxynitride (dopés en azote). En effet, les différentes **conditions de dopage (1, 2 et 3)** mènent à des valeurs de  $J/\sigma$  proches les unes des autres et inférieures à  $10^5$  pour toute la plage de puissance accessible avec la diode; tandis que pour la **référence**  $J/\sigma$  augmente davantage lorsque la puissance de la lampe augmente. Au final, les valeurs globalement plus élevées du photocourant dans les échantillons dopés semblent liées à une augmentation de la conductivité électrique des couches. Pour  $\sigma$  indépendant de la puissance lumineuse (ce qui semble valide dans notre cas), on pourrait considérer que  $J_{sc}$  dépend à un facteur près (noté F) de la photoconductivité et de la puissance lumineuse selon  $J_{sc} = F \sigma I_{lum}$ . Le facteur F, intrinsèque à la couche, pourrait dépendre en particulier du champ électrique interne, de la durée de vie des porteurs et de l'efficacité quantique. Les tracés de  $J/\sigma$  en fonction de la puissance lumineuse nous donnent donc une indication sur la valeur de ce coefficient, qui semble plus grand dans le cas de l'échantillon de BaTiO<sub>3</sub> de **référence**. La présence de défauts dans les **échantillons dopés** (visualisés d'ailleurs par la présence d'états dans le gap) pourrait être responsable d'une plus faible efficacité de génération de photocourant (à photoconductivité équivalente).

## CONCLUSION

### 5.3 Propriétés photovoltaïques sous éclairement Ultra-Violet (UV)

Dans cette partie, le **principe de l'effet photovoltaïque** a d'abord été présenté pour les matériaux ferroélectriques, afin de définir les différents mécanismes qui sont présents dans les films minces de BaTiO<sub>3</sub> et N:BaTiO<sub>3</sub> étudiés. Ensuite, les **mesures expérimentales** ont été détaillées en commençant par l'effet de la pré-polarisation. Les différents dispositifs ont été pré-polarisés avec une polarisation positive et une polarisation négative, puis une mesure du courant en court-circuit  $I_{sc}$  ainsi que de la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  a été réalisée. On s'aperçoit que pour l'ensemble des échantillons dopés ou non en azote l'**effet de la pré-polarisation est très faible**. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'un **champ électrique interne** présent dans le matériau qui pointe vers le bas. Son origine reste incertaine (champ dépolarisant associé à une polarisation rémanente  $P_{up}$  plus stable, champ d'imprint, champ d'interface). On constate une **variation des valeurs de densité de courant en court-circuit** en particulier pour des tailles de plots identiques, qui a pu être corrélée à la conductivité électrique de chaque dispositif. Ceci est le cas pour tous les échantillons, ceux d'oxyde comme ceux d'oxynitrides. Cette étude a permis de **déterminer une valeur de champ électrique global dans la couche ferroélectrique** pour les différents échantillons. Enfin, les mesures en fonction de la puissance ont montré que le **photocourant est bien proportionnel à la puissance de la diode** comme cela est attendu d'après la théorie.

## 6 - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce dernier chapitre présente les conclusions de l'ensemble des résultats obtenus durant cette thèse. Cette synthèse est fournie dans un ordre différent de celui avec lequel les résultats ont été présentés précédemment. En effet, l'objectif de cette étude a été d'intégrer une **couche ferroélectrique**, dopée en azote en vue de modifier les propriétés optiques, au sein d'une **hétérostructure multiferroïque** afin de mettre au point un nouveau type de matériau adapté à l'opto-spintronique. Ces conclusions sont accompagnées de perspectives de travail à court terme. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre des perspectives à long terme sont développées avec la présentation d'**autres classes de matériaux prometteurs** pouvant répondre aux mêmes problématiques, c'est-à-dire des matériaux couplant les ordres électriques et magnétiques et dont le gap optique peut être modifié.

### 6.1 . Effets du dopage en azote de la couche ferroélectrique de BaTiO<sub>3</sub>

D'abord, l'intérêt s'est porté sur la **couche ferroélectrique de BaTiO<sub>3</sub> qui a été dopée en azote**. L'étude s'est concentrée sur les propriétés optiques, ferroélectriques et photovoltaïques. La croissance par MBE assistée par plasma atomique d'azote a permis d'introduire environ 1 % d'azote dans les films minces de titanate de baryum. L'objectif a été d'étudier l'influence du dopage sur l'absorption optique tout en évaluant la réponse ferroélectrique des couches dopées.

#### 6.1.1 . Propriétés optiques

Par des mesures d'**absorbance** en fonction de la longueur d'onde, on s'est aperçu que l'introduction d'azote dans les films minces de BaTiO<sub>3</sub> a pour conséquence de modifier les propriétés optiques. En effet, ces mesures indiquent la présence d'états dans le gap pour les échantillons d'oxynitrides, ce qui les distingue de l'échantillon de référence d'oxyde. De plus, on constate une différence visuelle de couleur entre les échantillons de N:BaTiO<sub>3</sub> qui sont plus foncés que celui de BaTiO<sub>3</sub>, ce qui est en accord avec des études précédentes [70]. Les mesures de **photocourant** effectuées selon la longueur d'onde ont quant à elle permis de déterminer la valeur du gap optique des films minces élaborés. Pour N:BaTiO<sub>3</sub>, la valeur mesurée est de 3.37 eV par rapport à 3.25 eV pour l'oxyde de référence non dopé. Ces observations témoignent du fait que le dopage en azote a conduit à un décalage du gap optique vers les plus hautes énergies, c'est-à-dire vers les plus faibles longueurs d'onde. Cette modification appelée « blueshift » a aussi été observé dans une autre étude portant sur des films minces plus épais (200 nm) de BaTiO<sub>3</sub> dopé ou non en azote [93].

Pour poursuivre ce travail, il serait intéressant de compléter la caractérisation optique des films minces en évaluant les valeurs des **indices optiques**, incluant partie réelle et partie imaginaire (déterminant le coefficient d'absorption) [68]. La détermination de ces grandeurs optiques peut se faire par des mesures d'ellipsométrie, comme cela a déjà été fait pour des films minces de SiN<sub>x</sub> [182]. Il serait possible d'envisager des analyses par ellipsométrie pour les films d'oxynitrides N:BaTiO<sub>3</sub>.



### 6.1.2 . Propriétés ferroélectriques

Tout comme pour le BaTiO<sub>3</sub> de référence (non dopé), les mesures électriques réalisées pendant cette thèse ont montré que les films minces d'oxynitrides sont également **ferroélectriques**. L'insertion d'azote dans la maille pérovskite permet donc bien de conserver cette propriété essentielle de l'oxyde. Les mesures de capacité ont également permis d'évaluer la valeur de la constante diélectrique des films minces de l'ordre de 100, ce qui est en accord avec les valeurs attendues pour de telles couches minces. À l'aide des mesures de caractéristiques courant-tension, on a pu conclure que le dopage en azote réduit la résistivité électrique des couches. On a cependant noté une variabilité assez importante concernant la réponse électrique en fonction des plots sur lesquels les mesures ont été réalisées, ce qui a rendu difficile les comparaisons entre échantillons.

Avec les films minces dont nous disposons il n'a pas été possible de mesurer la **polarisation ferroélectrique** des couches, ni de caractériser sa rémanence. Pour la suite, afin de réaliser des mesures de cycles de la polarisation en fonction de la tension électrique appliquée, il faudrait augmenter la résistivité des couches minces. Dans le cas des oxynitrides, cela ne sera pas évident car l'on a constaté qu'ils sont déjà moins résistifs que les films d'oxyde de référence, comme attendu en raison du dopage en azote. Il serait intéressant d'étudier comment la résistivité électrique varie avec l'épaisseur des couches minces dopées. Des couches plus épaisses permettraient peut-être de mesurer plus facilement la polarisation ferroélectrique. De plus dans une perspective à court terme, il est possible de faire des mesures de **microscopie électronique à transmission** en haute résolution pour imager localement la polarisation ferroélectrique des couches *via* les décalages de cations dans la maille. Par ailleurs, il serait ensuite intéressant d'effectuer des mesures d'holographies électroniques en utilisant un microscope électronique en transmission. Cette technique permettrait d'obtenir des cartographies quantitatives du potentiel électrique en fonction de la tension appliquée comme cela a été réalisé pour des couches diélectriques de SiO<sub>2</sub> par Gatel *et al.* [183].

### 6.1.3 . Propriétés photovoltaïques

Les mesures des caractéristiques courant-tension sous illumination UV à longueur d'onde fixe ont permis de sonder les propriétés photovoltaïques. Les dispositifs ont été pré-polarisés négativement et positivement avant les mesures et il a été constaté que cela n'entraînait pas de changement majeur sur les valeurs du courant en court-circuit et de la tension en circuit ouvert. La présence d'un **champ électrique interne** pointant vers le bas pourrait expliquer ces résultats. À nouveau, une grande variabilité a été observée sur les valeurs de densité de courant en court-circuit même pour des tailles de plots identiques. Il a été montré que la densité de photocourant est proportionnelle à la conductivité électrique des dispositifs. L'analyse de cette dépendance a permis d'extraire une valeur de champ électrique équivalent à l'origine de la génération de photocourant dans les couches. Enfin, comme attendu théoriquement, le photocourant mesuré est bien proportionnel à la puissance de la diode. Finalement, le dopage en azote permet d'obtenir des valeurs de photocourant plus élevées dans les couches de N:BaTiO<sub>3</sub> par rapport à la couche de référence non dopée.

Pour de futures expériences, il est envisageable de réaliser le même type de mesures avec une diode émettant à une **autre valeur de longueur d'onde**, de façon à caractériser finement l'effet du dopage sur les propriétés photovoltaïques dans une gamme spectrale étendue.

#### 6.1.4 . Croissance

La croissance des films minces a été réalisée par épitaxie par jets moléculaires assistée par un plasma atomique d'oxygène pour l'oxyde de référence et d'azote pour les oxynitrures. Les analyses structurales de ces films réalisées grâce au rayonnement synchrotron ont mis en évidence la bonne qualité cristalline. L'**insertion d'azote** présent en faible quantité dans les couches d'oxynitrures, environ 1 %, n'a pas détérioré la structure des films minces qui sont bien relaxés pour des épaisseurs de l'ordre de 20 nm.

Pour la suite, on peut s'interroger sur la **quantité** d'azote qu'il est possible d'introduire dans ces films tout en conservant une bonne qualité cristalline. Si l'on cherche à modifier davantage les propriétés optiques, il peut être intéressant d'insérer davantage d'azote. Pour ce faire, il est possible de tester d'autres conditions d'utilisations de la source plasma d'azote en modifiant les tensions de l'anode et de l'extracteur ou encore la pression dans la chambre ultravide.

Par ailleurs, dans le but d'augmenter la résistivité des films minces pour effectuer des mesures de cycles de polarisation ferroélectrique, il serait intéressant d'étudier des films **plus épais**. Cependant, pour la croissance des films d'oxynitrures, il n'y a pas d'oxygène introduit durant l'élaboration et l'oxygène présent dans la couche ferroélectrique provient du substrat de  $\text{SrTiO}_3$  qui le cède facilement. Or si l'on augmente l'épaisseur de la couche d'oxynitride de façon conséquente, il n'est pas forcément acquis que tout l'oxygène nécessaire puisse être pompé au substrat. Il faut alors envisager le fait que conserver une croissance épitaxiale de couches suffisamment oxydées soit complexe au delà d'une certaine épaisseur. On pourrait alors effectuer des dépôts dans la chambre MBE en co-évaporant à la fois de l'oxygène et de l'azote avec les deux sources plasmas, tout en gardant une pression relativement faible durant la croissance. Une telle stratégie pourrait être mise en œuvre avec la machine d'épitaxie actuelle.

Au cours de cette thèse, l'étude s'est focalisée sur  $\text{N:BaTiO}_3$  car nous disposons de ces éléments dans la chambre de dépôt par MBE. On a observé un décalage du gap optique vers des énergies plus hautes, il s'agit d'un décalage de type « blueshift ». Pour élaborer des **matériaux photo-sensibles**, il est plus intéressant d'avoir un décalage du gap optique vers des énergies plus faibles, c'est-à-dire sensible au visible. Pour cela il peut être judicieux de s'intéresser à un autre type d'oxynitride qu'il serait possible d'élaborer à court terme avec la MBE du laboratoire qui dispose depuis peu d'une source de lanthane La. En effet, un décalage du gap optique a été observé pour des films minces élaborés en PLD de 330 à 560 nm d'épaisseur de  $\text{LaTiO}_{3-x}\text{N}_x$  pour  $x$  entre 0.4 et 0.8 avec une valeur d'énergie de la bande interdite comprise entre 2.4 et 2.9 eV qui se situe donc dans le spectre visible [184]. Le décalage dans ce cas est dit « redshift » car l'oxyde de référence  $\text{LaTiO}_3$  a un gap optique de l'ordre de 4 eV.

### 6.2 . L'hétérostructure multiferroïque $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{N:BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

La couche ferroélectrique d'oxynitride  $\text{N:BaTiO}_3$  ayant été élaborée et caractérisée, l'intérêt s'est porté sur **son intégration au sein de l'hétérostructure**  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{N:BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposée sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3(001)$ . Le but a alors été d'étudier en détail ce nouveau type de matériau couplant ferroélectricité et ferrimagnétisme.

#### 6.2.1 . Propriétés magnétiques

C'est la couche de ferrite de cobalt qui permet d'apporter les propriétés **ferrimagnétiques** à l'hétérostructure. Le magnétisme de cette couche a été confirmé par des mesures de spectroscopie d'absorption XAS et de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X aux seuils du fer et du cobalt à 300 K et à 4 K effectuées sur rayonnement synchrotron. On a pu en déduire que le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est de structure spinelle inverse avec un paramètre d'inversion de

l'ordre de 80 %. Les mesures de cycles d'hystérésis par cette technique ont permis de mettre en évidence l'axe de facile aimantation qui a été identifié dans le plan, tandis que des mesures par magnétométrie VSM avaient déjà confirmées un magnétisme à l'échelle macroscopique.

Afin d'améliorer les propriétés magnétiques de ces films de ferrite, il est possible d'agir sur l'**oxydation** des couches durant la croissance. En effet, pendant toute la durée de la thèse, la source de plasma atomique d'oxygène ne permettait pas d'avoir une oxydation optimale des films minces de ferrite. Depuis peu, l'installation d'une nouvelle source plasma d'oxygène devrait permettre d'avoir des films mieux oxydés *in situ*.

Par ailleurs, la multistructure contient également une couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  qui assure le rôle d'électrode basse. Mais ce matériau présente aussi des propriétés magnétiques, d'autant plus importantes que la température est faible. Il a été choisi car dans l'enceinte de PLD du laboratoire nous disposons d'une cible de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Si l'on souhaite s'affranchir de cette contribution magnétique supplémentaire, il est possible pour de futurs échantillons de remplacer cette couche de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  par du ruthénate de strontium  $\text{SrRuO}_3$  un oxyde conducteur qui pourrait jouer le rôle d'électrode tout en étant amagnétique. Il faudrait donc placer une cible de  $\text{SrRuO}_3$  dans la PLD et optimiser sa croissance, qui devrait être épitaxiée sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  grâce au faible désaccord de paramètre de maille.

### 6.2.2 . Couplage magnéto-électrique

Avec les mesures XAS et XMCD, le couplage magnéto-électrique du système  $\text{N:BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  n'a pas pu être mis en évidence. En effet, lors de ces mesures préliminaires, on ne repère pas de variations significatives du magnétisme lorsque la tension électrique appliquée à l'échantillon évolue.

L'une des pistes pour caractériser le couplage magnéto-électrique, consiste à déposer des plots de taille micrométrique à la surface de l'échantillon pouvant être contacté à l'électrode basse de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , afin de limiter la quantité de défauts et d'assurer le passage du champ dans la couche ferroélectrique. Cela nécessiterait des mesures plus complexes, soit en réalisant les mesures XAS et XMCD à ces échelles micrométriques, soit en gravant le matériau autour afin de garantir des mesures sur le volume d'oxyde soumis au champ électrique.

En outre, pour mesurer un couplage magnéto-électrique direct [159], il faudrait avoir une des couches plus épaisse. C'est ce qui a été fait avec l'hétérostructure  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3(20 \text{ nm})/\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3(250 \text{ nm})$  par Vaz *et al.* [158] où des différences significatives du XAS en fonction du champ électrique appliqué ont été relevées. La valeur du coefficient magnéto-électrique qui peut s'exprimer par la relation  $\alpha_{ME} = \delta E / \delta H$  vaut entre 76 et 214 mV/(cmOe) pour une multicouche  $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  de 360 nm [161]. Par ailleurs, il est aussi envisageable de déposer une fine couche ferrimagnétique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (environ 10 nm) sur un monocristal de  $\text{BaTiO}_3$  et de mesurer par une méthode directe le couplage magnéto-électrique, comme cela a été fait pour une couche mince magnétique de  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  sur une céramique de PZT [162]. Pour réaliser ce type de mesures directes, il faudrait ainsi adapter les échantillons afin de mettre en évidence le couplage entre ferroélectricité et ferrimagnétisme dans l'hétérostructure  $\text{N:BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

### 6.3 . D'autres matériaux pour l'opto-spintronique

Dans le cadre de l'opto-spintronique, deux objectifs principaux sont essentiels : la **modification du gap optique**, dans le but d'élaborer des matériaux photo-sensibles dans le visible, et le **couplage magnéto-électrique**. Pour évoluer vers cette voie, diverses possibilités en terme de matériaux sont envisageables avec d'autres catégories de matériaux émergents ces dernières années comme par exemple l'élaboration de multicouches ou encore les matériaux bidimensionnels (2D).

#### 6.3.1 . Modification des propriétés optiques

Pour modifier les propriétés optiques il est possible de réaliser des **dopages** d'oxyde avec de l'azote comme cela a été fait dans le cadre de cette thèse. Les composés formés sont alors des oxynitrures. Mais il y a aussi **d'autres moyens de modifier le gap optique** d'un matériau ainsi que différentes catégories de matériaux aux propriétés optiques intéressantes. Dans la suite, quelques pistes de recherche sont présentées, basées sur différentes structurations des matériaux, pour introduire des méthodes différentes des procédés classiques par dopage ou ingénierie de la composition chimique dans des solutions solides.

D'abord, la **taille des particules** peut avoir un effet sur la valeur de la bande interdite. En effet, une étude s'est intéressée à l'influence de la taille des nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$  sur la valeur de la bande interdite [185]. Les échantillons sont préparés par dépôt chimique en phase vapeur par plasma radio fréquence. Il a été observé que pour des particules de 6.7 nm, la valeur de la bande interdite est de 3.47 eV ce qui est supérieur de 0.27 eV par rapport à la valeur pour le  $\text{BaTiO}_3$  massif. Dans ce cas, on a donc un décalage vers les longueurs d'onde plus faibles, on parle de « blueshift ». Pour des particules de taille supérieure à 15 nm, on retrouve des valeurs de bande interdite proche de la valeur attendue pour l'oxyde massif.

Par ailleurs, on observe des décalages de gap optique dans des composés de type **multicouches**. C'est par exemple le cas de l'hétérostructure  $\text{InGaAs}/\text{Ge}/\text{InGaAs}$  dans laquelle la contrainte biaxiale entraîne un décalage du gap optique à 0.48 eV vers les énergies plus faibles, par rapport au germanium dont le gap optique vaut 0.66 eV; il s'agit d'un « redshift » [186]. D'autres recherches se sont également penchées sur l'étude de matériaux dont une couche est intégrée entre deux films minces de ZnO, ce dernier étant prometteur pour des applications en opto-électronique. Ji *et al.* se sont intéressés à la multicouche  $\text{ZnO}/\text{In}/\text{ZnO}$  avec 50 nm pour les couches de ZnO et des épaisseurs de In de quelques nanomètres [187]. Ils en ont conclu un décalage du gap optique de ZnO allant de 3.26 eV pour une couche simple à 3.13 eV lors de l'ajout de 8 nm d'indium. Le décalage du gap est d'autant plus important que l'épaisseur de In augmente. Le même type de conclusion a été établie récemment dans une multicouche  $\text{ZnO}/\text{Ni}/\text{ZnO}$  avec un gap optique de 3.12 eV pour 5 nm de nickel et 15 nm pour le ZnO [188]. De plus, cette même étude s'est intéressée aux propriétés magnétiques avec un champ coercitif de l'ordre de 1000 Oe pour la structure déposée sur un substrat de Si. Ainsi, la mise au point de matériaux sous forme de multicouche est une voie possible dans la recherche de composés pour lesquels une modification des propriétés optiques est recherchée.

Enfin, ces dernières années une partie de la communauté scientifique étudie des composés sous forme de **nanoplots** (nanodots). Ito *et al.* ont analysés les propriétés optiques de SiGe élaborés selon des multicouches  $\text{Si}/\text{SiGe}/\text{Si}$  où SiGe est soit sous forme de couche mince, soit de nanoplots alignés verticalement, soit de nanoplots décalés [189]. L'intérêt de ces types de matériaux est que l'on peut jouer sur la contrainte, plus importante pour les nanoplots. Comme précédemment, lorsque le matériau est sous forme de multicouche, on a un « redshift » par rapport au matériau massif.

### 6.3.2 . Matériaux ferroélectriques

Actuellement les recherches dans le domaine des matériaux ferroélectriques se portent de plus en plus sur des **matériaux 2D** [190]. Il s'agit de matériaux bidimensionnels constitués de feuillets monoatomiques ayant des interactions faibles entre eux. Ces derniers présentent l'avantage d'être ultra compacts et moins énergivores. Après de premières études théoriques prometteuses, les analyses expérimentales témoignant des propriétés ferroélectriques dans les matériaux 2D ont été présentées uniquement ces dernières années.

Une famille de matériaux appelée thiophosphate de métal de transition (TMTP) connaît un essor particulier avec par exemple le composé **CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>** dont une preuve expérimentale de la ferroélectricité a déjà été fournie. En 2016, Liu *et al.* ont mis en évidence la ferroélectricité de CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> à température ambiante pour une épaisseur de 4 nm [191]. L'association de ce matériau avec une couche de silicium promet des applications dans le domaine des mémoires non-volatiles.

Un autre matériau bidimensionnel intéressant pour sa ferroélectricité est **In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**. Une analyse structurale effectuée en 1990 a émis l'idée que ce matériau soit ferroélectrique. C'est en 2017 qu'une étude de Zhou *et al.* a mis expérimentalement cet effet en évidence en visualisant les domaines ferroélectriques par PFM dans une couche mince de 10 nm de  $\alpha$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [192].

De plus, il est possible de **combiner des matériaux 2D et 3D** sous forme de structure hétérogène, afin de contrôler le temps de relaxation du matériau ferroélectrique polarisé, sans modifier ni sa structure, ni sa polarisation maximale. C'est ce qui a été développé très récemment par Han *et al.* avec une couche de BaTiO<sub>3</sub> de 30 nm intégré entre deux couches d'un matériau 2D comme le graphène, MoS<sub>2</sub> ou h-BN [193]. Dans cette structure dédiée au stockage d'énergie, c'est grâce aux différences de propriétés électriques entre la membrane ferroélectrique et les matériaux 2D, que la polarisation rémanente est réduite tout en préservant la polarisation maximale du matériau.

### 6.3.3 . Matériaux multiferroïques

Les **matériaux bidimensionnels** possèdent un fort potentiel pour la ferroélectricité que l'on pourrait combiner avec des matériaux magnétiques, mais il existe aussi des matériaux 2D multiferroïques. Par ailleurs, pour coupler les ordres électrique et magnétique, de nouveaux types de matériaux sous forme de **nanoplots** sont élaborés. De plus, il est possible de **jouer sur la contrainte** au sein d'un multiferroïque artificiel afin d'améliorer le couplage magnéto-électrique. Enfin certains systèmes ont été mis au point dans le but de **combiner les aspects optiques et magnéto-électriques**.

Encouragé par les évolutions dans le domaine des ferroélectriques, une voie en plein essor relative au développement de nouveaux matériaux multiferroïques repose sur les **matériaux bidimensionnels**. À ce stade, il s'agit essentiellement de prédictions théoriques motivantes en terme de perspectives à long terme. Les multiferroïques artificiels 2D intrinsèques possédant un fort couplage magnéto-électrique étant particulièrement rares, les chercheurs se tournent vers des matériaux artificiels comme détaillé dans l'étude de Lu *et al.* [194]. Pour leurs simulations, ils se sont intéressés au système composé d'une bicouche de CrI<sub>3</sub> ferromagnétique et d'une monocouche ferroélectrique de Sc<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>. Des calculs théoriques prédisent un changement d'ordre magnétique de ferromagnétique à antiferromagnétique pour CrI<sub>3</sub> lorsque la polarisation électrique passe de « up » à « down » dans la couche de Sc<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>. Ce type d'étude rend envisageable à long terme la réalisation de nanodispositifs multifonctionnels à base d'hétérostructures composées de matériaux 2D.

Parmi les matériaux multiferroïques incontournables, on trouve la ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$ , la recherche d'amélioration de ses propriétés a conduit très récemment Ozawa *et al.* à élaborer des **nanoplots** de  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  par PLD sur des substrats de  $\text{Nb:SrTiO}_3$  [195]. Dans cette structure certains atomes de fers sont substitués par des atomes de cobalt. Il a été constaté par des mesures PFM et MFM (microscopie à force magnétique) que pour les nanoplots de 60 nm de diamètre et 10 nm d'épaisseur, les domaines ferroélectriques et ferromagnétiques sont présents sous forme de domaines uniques. Ce nouveau type de matériau possède un potentiel certain pour la création de dispositifs de mémoires magnétiques à des énergies électriques réduites pour les opérations d'écriture et de lecture.

Lorsque l'on étudie le couplage magnéto-électrique, il faut aussi prendre en compte le **rôle des contraintes** qui peut jouer sur les valeurs du coefficient de couplage. Une étude de Garten *et al.* a porté sur des multicouches de  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{Ag}$  déposées sur un cristal de PIN-PMN-PT [196]. Des contraintes sont induites en contrôlant les paramètres de dépôts durant la croissance, mais aussi de façon extrinsèque au cours des mesures magnétiques. Ces effets ont permis de maximiser le coefficient de couplage magnéto-électrique.

Des avancées très récentes en opto-spintronique ont mis en lumière l'effet de l'**application d'un signal lumineux dans le domaine visible sur les propriétés magnéto-électriques** de structures multiferroïques. C'est notamment le cas de l'étude menée par Bagri *et al.* sur le système  $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}(40 \text{ nm})$  avec  $\text{BaTiO}_3$  sous forme de monocristal [197]. L'objectif est d'agir sur le système multiferroïque par une perturbation externe, ici la lumière visible qui permet de manipuler les domaines ferromagnétiques par les mouvements des domaines dans le substrat ferroélectrique. Avec ce système, il est envisageable d'imaginer des applications pour les mémoires vives magnétiques à température ambiante. En outre, Ochoa *et al.* ont étudié le système multiferroïque  $\text{BaTiO}_3(001)/\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}(50 \text{ nm})$  à température ambiante [198]. Il a été observé une modulation réversible du magnétisme suite à l'application de lumière visible de faible intensité. En effet dans  $\text{BaTiO}_3$ , il y a des parois de domaines chargées électriquement et fortement orientées qui sont contraintes par compression suite à l'action de la lumière visible, ce qui entraîne ensuite une réorientation de l'axe de facile aimantation. Ces changements sur le magnétisme de la structure peuvent être contrôlés par l'intensité de la lumière appliquée, ce qui ouvre une nouvelle voie pour le développement d'applications en microélectronique à faible consommation énergétique.

Enfin, une étude de Pei *et al.* s'est penchée sur l'effet magnéto-électrique optique dans des échantillons de 95 nm de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$  déposés sur des substrats de LSAT avec différentes orientations [199]. Après vérification des propriétés ferroélectriques et magnétiques du système, il a été conclu que l'effet magnéto-électrique optique dans le domaine proche Infra-Rouge est plus important dans le cas des substrats orientés selon (111) par rapport à l'orientation (100).

Les résultats obtenus lors de ce travail de thèse constituent une avancée dans le cadre de l'introduction de couches d'oxynitrures dans une structure multiferroïque en couches minces élaborées par MBE. L'intégration de telles couches dans les hétérostructures multiferroïques est une nouveauté pour l'équipe. Les films minces d'oxynitrures  $\text{N:BaTiO}_3$  conservent bien une réponse ferroélectrique, comme pour l'oxyde de référence, tout en présentant une modification de leurs propriétés optiques. Une multistructure, parfaitement épitaxiée et de haute qualité cristalline, a été réalisée en combinant une couche de  $\text{N:BaTiO}_3$  et une couche magnétique de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Des travaux futurs pourront être envisagés concernant la mise en évidence expérimentale directe du couplage magnéto-électrique dans cette hétérostructure, ainsi que pour renforcer la modification des propriétés optiques des matériaux.



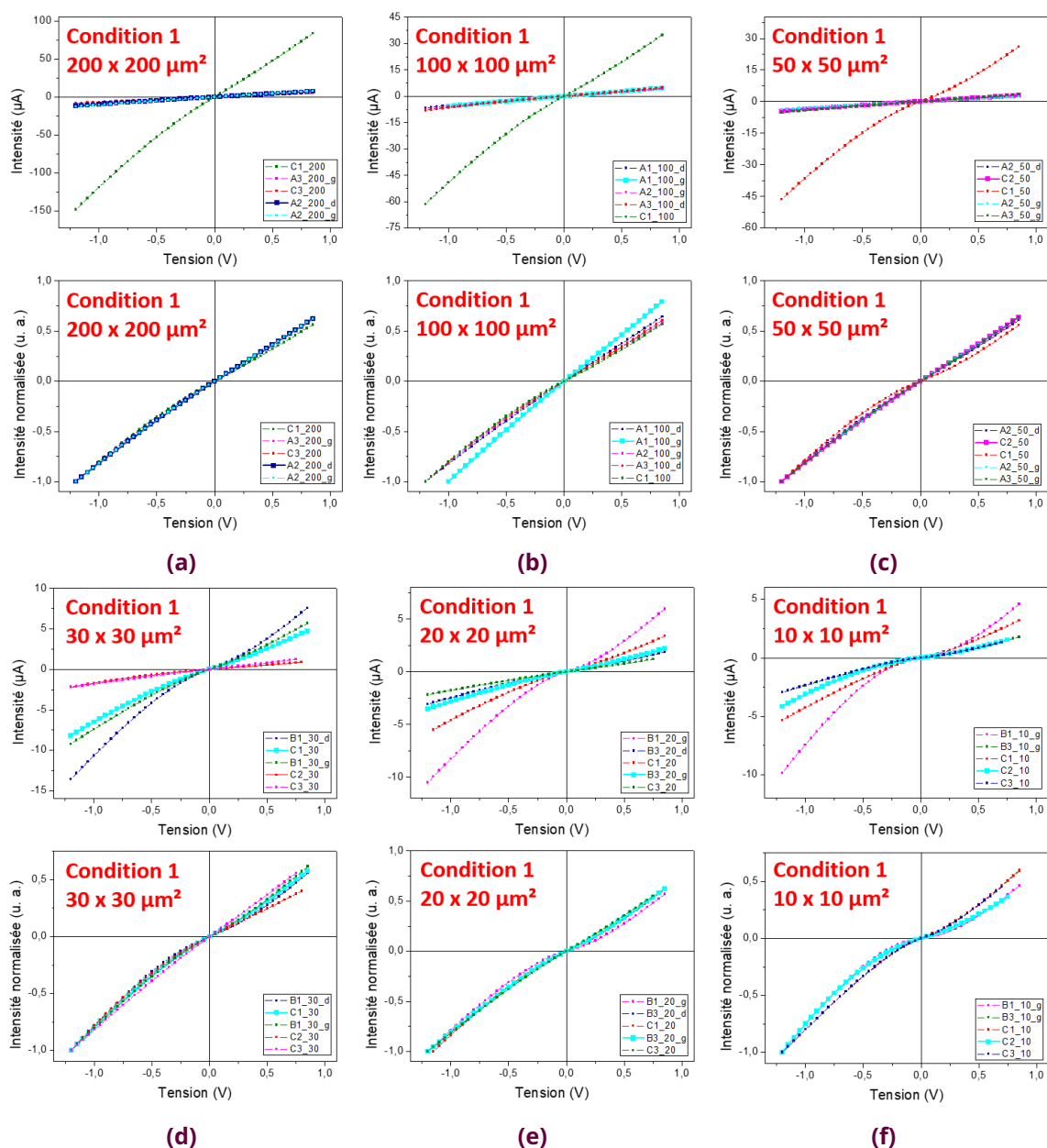


# ANNEXES

## CHAPITRE 5

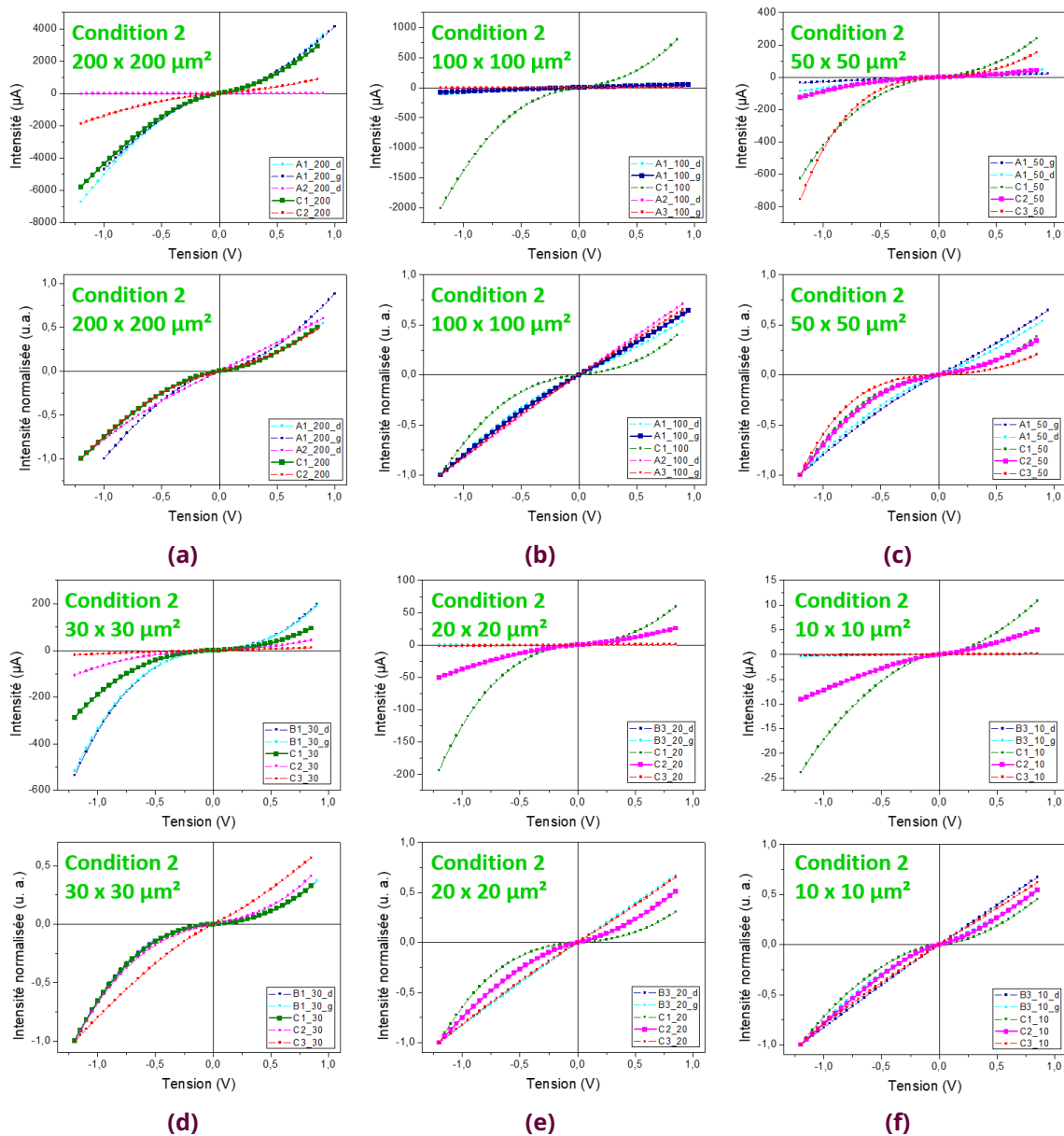
Les **courbes courant-tension I(V)** pour les échantillons d'oxy-nitru-re. On a toujours considéré 5 courbes pour chaque taille de plot.

La **figure 1** présente les caractéristiques courant-tension brutes et normalisées pour les différentes tailles de plot correspondant à l'oxy-nitru-re en **condition 1**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm).



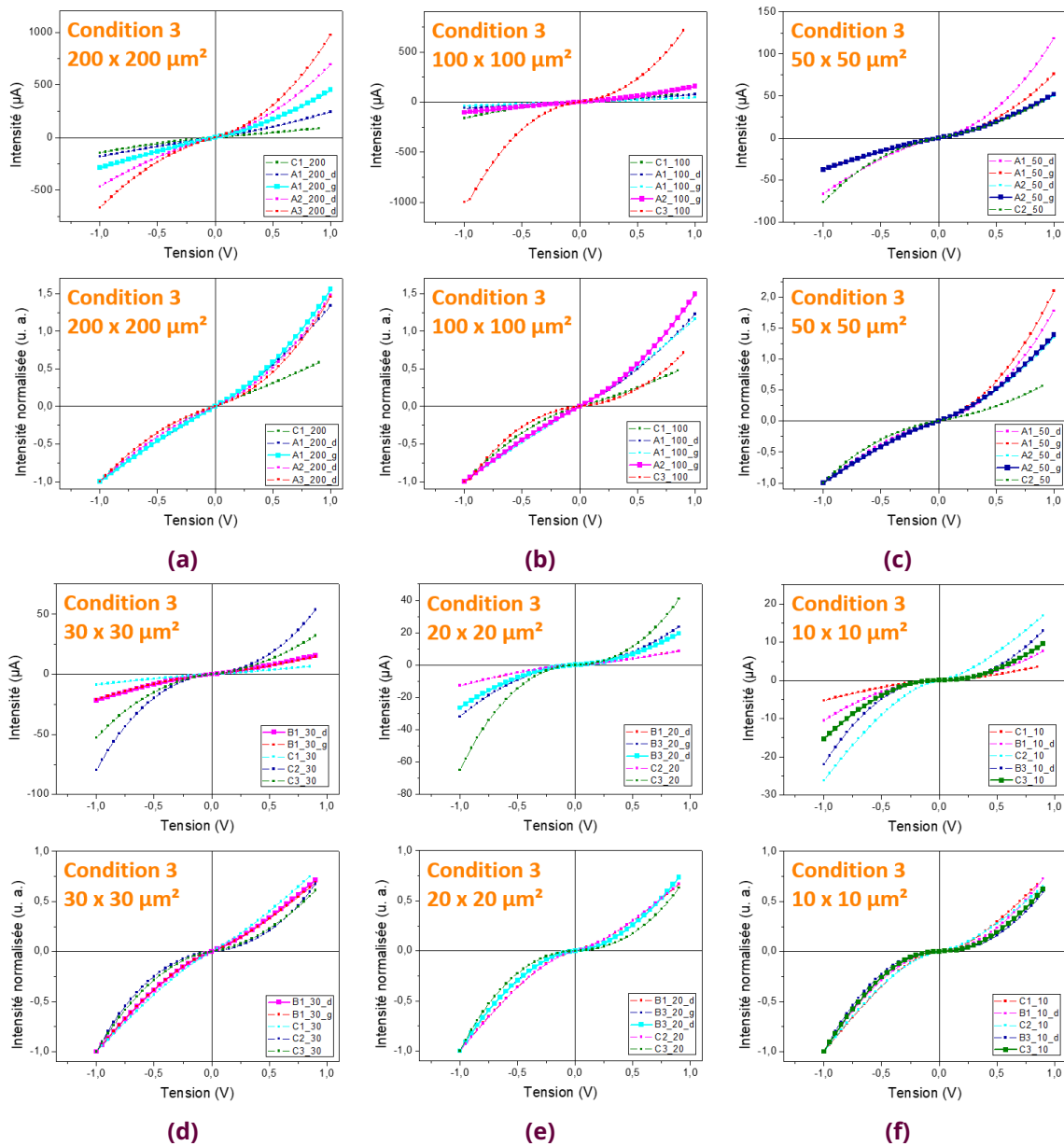
**Figure 1** – Caractéristiques courant-tension I(V) brutes et normalisées d'un échantillon d'oxy-nitru-re en **condition 1** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) mesurés sur des plots de taille (a) 200 x 200  $\mu\text{m}^2$ . (b) 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ . (c) 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ . (d) 30 x 30  $\mu\text{m}^2$ . (e) 20 x 20  $\mu\text{m}^2$ . (f) 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ .

La **figure 2** présente les caractéristiques courant-tension brutes et normalisées pour les différentes tailles de plot correspondant à l'oxy-nitruure en **condition 2**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm).



**Figure 2** – Caractéristiques courant-tension  $I(V)$  brutes et normalisées d'un échantillon d'oxy-nitruure en **condition 2** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) mesurés sur des plots de taille (a) 200 x 200  $\mu\text{m}^2$ . (b) 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ . (c) 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ . (d) 30 x 30  $\mu\text{m}^2$ . (e) 20 x 20  $\mu\text{m}^2$ . (f) 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ .

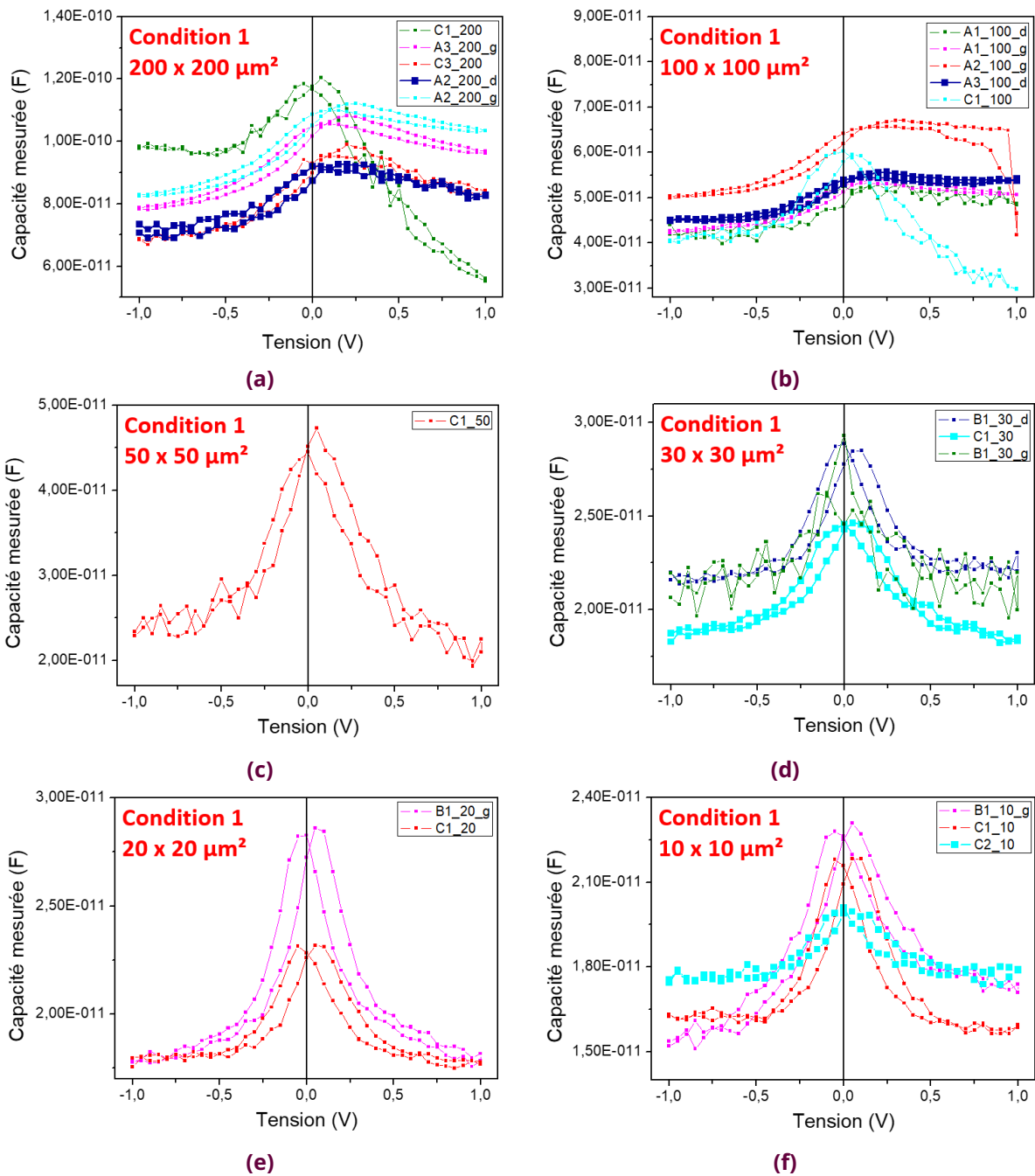
La **figure 3** présente les caractéristiques courant-tension brutes et normalisées pour les différentes tailles de plot correspondant à l'oxy-nitruure en **condition 3**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm).



**Figure 3** – Caractéristiques courant-tension I(V) brutes et normalisées d'un échantillon d'oxy-nitruure en **condition 3** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) mesurés sur des plots de taille **(a)** 200 x 200 μm<sup>2</sup>. **(b)** 100 x 100 μm<sup>2</sup>. **(c)** 50 x 50 μm<sup>2</sup>. **(d)** 30 x 30 μm<sup>2</sup>. **(e)** 20 x 20 μm<sup>2</sup>. **(f)** 10 x 10 μm<sup>2</sup>.

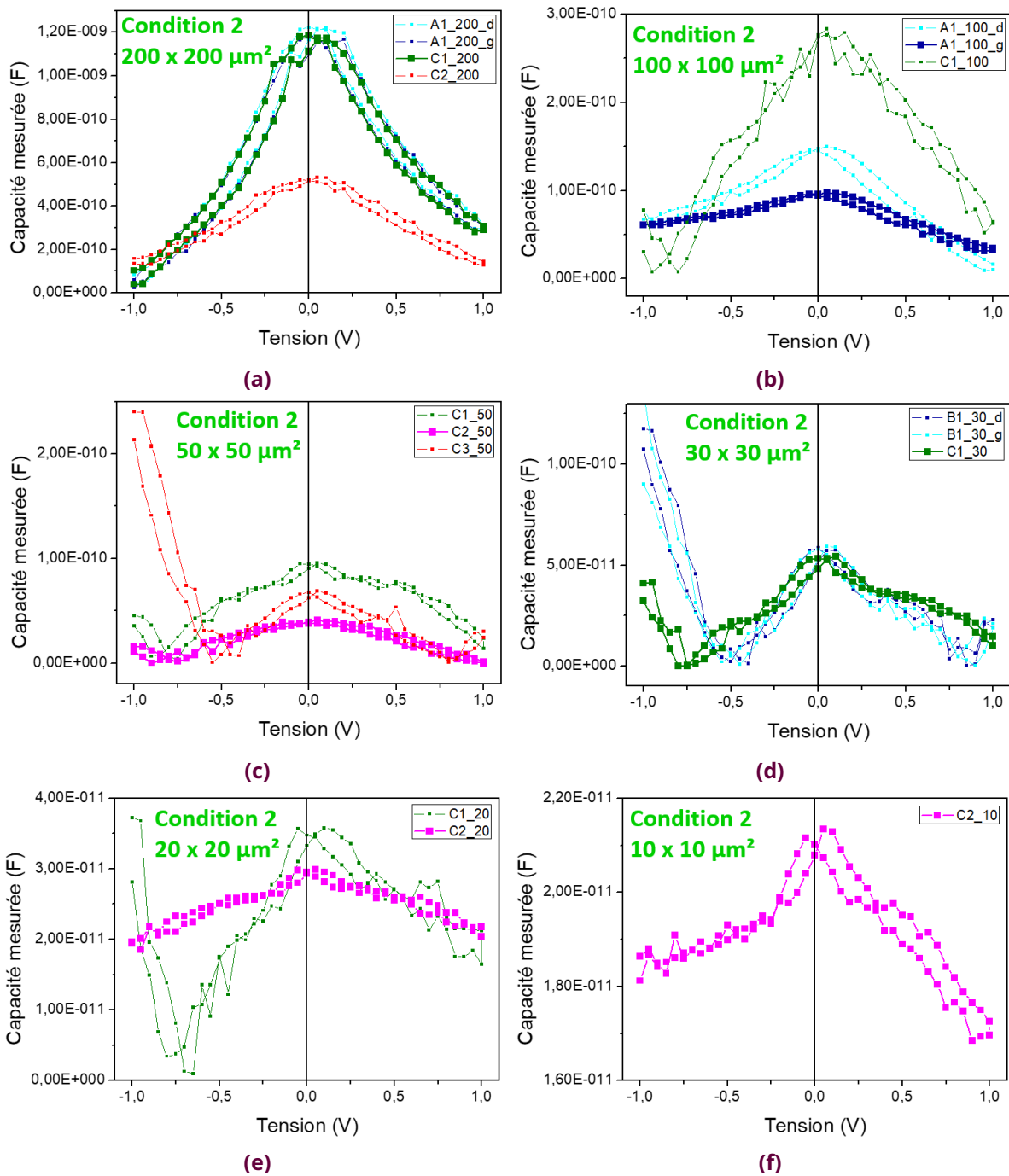
Les **mesures brutes de capacité**  $C_{mesurée}$  pour les échantillons d'oxynitrides.

La **figure 4** correspond à l'oxynitride en **condition 1**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm).



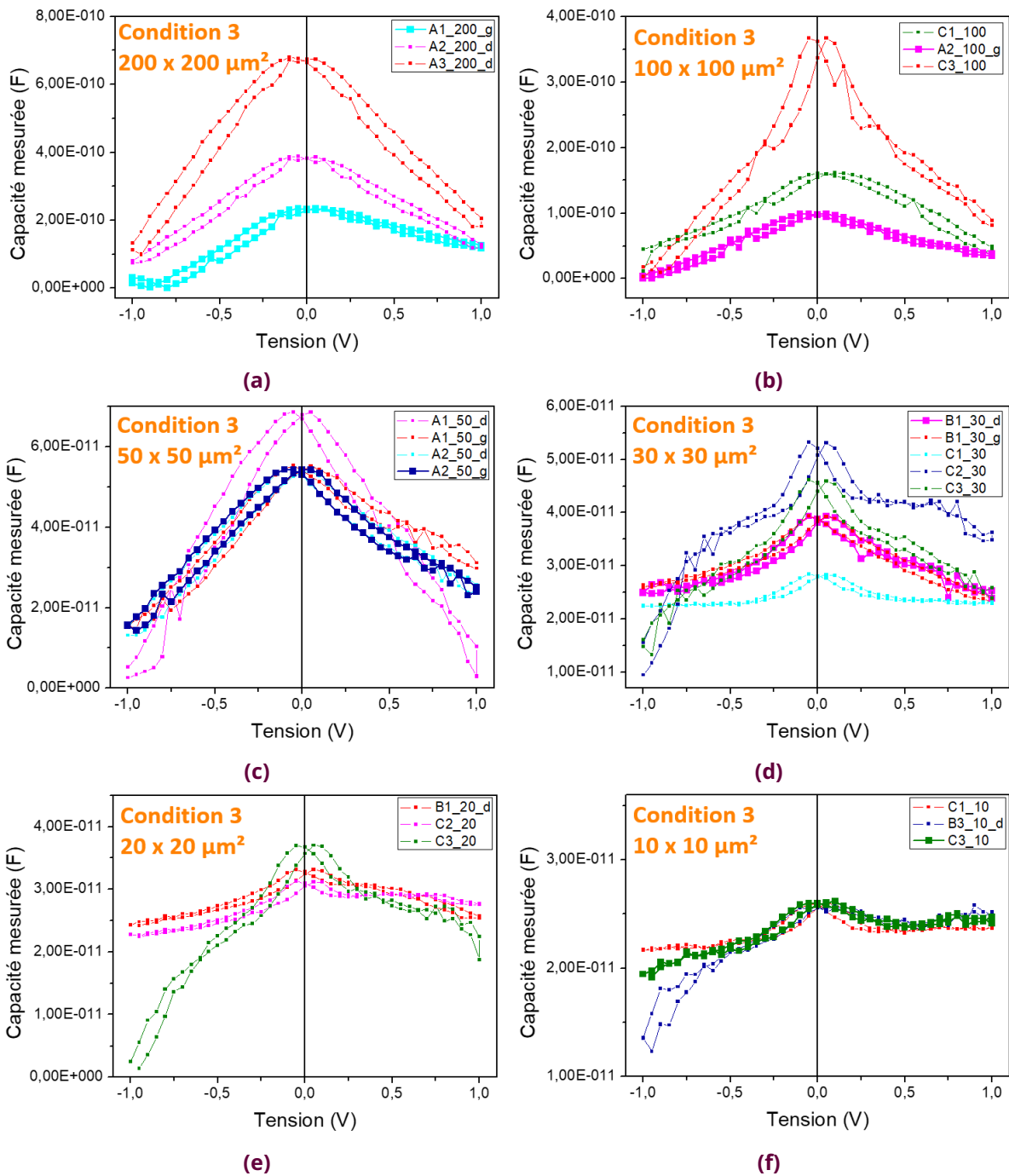
**Figure 4** – Mesure brute de la capacité  $C_{mesurée}$  en fonction de la tension appliquée V d'un échantillon d'oxynitride de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) élaboré en **condition 1** mesuré sur des plots de taille (a)  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . (b)  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . (c)  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . (d)  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . (e)  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . (f)  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

La **figure 5** correspond à l'oxy-nitruure en **condition 2**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm).



**Figure 5** – Mesure brute de la capacité  $C_{mesurée}$  en fonction de la tension appliquée V d'un échantillon d'oxy-nitruure de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) élaboré en **condition 2** mesuré sur des plots de taille **(a)** 200 x 200  $\mu\text{m}^2$ . **(b)** 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ . **(c)** 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ . **(d)** 30 x 30  $\mu\text{m}^2$ . **(e)** 20 x 20  $\mu\text{m}^2$ . **(f)** 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ .

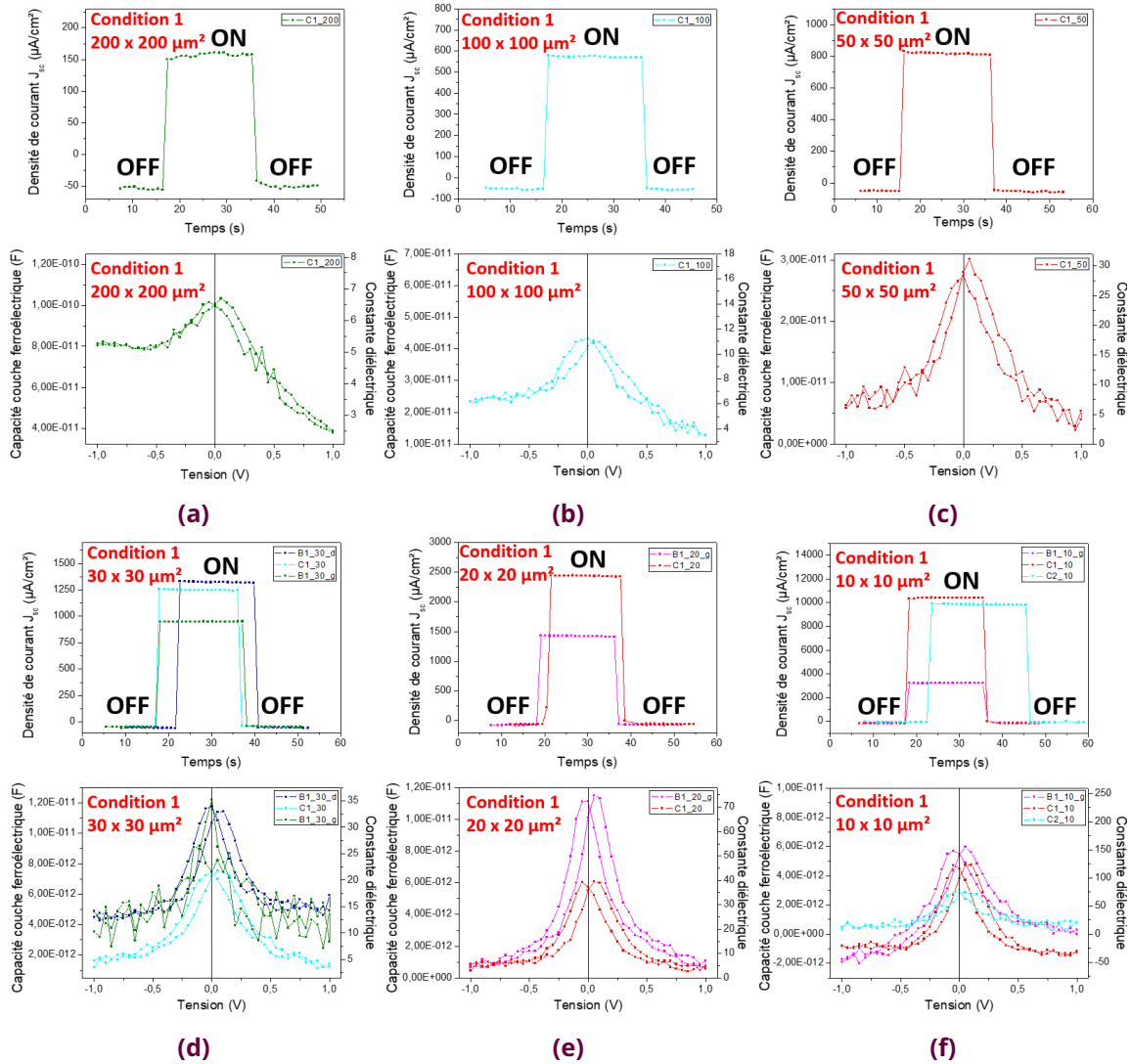
La **figure 6** correspond à l'oxy-nitrure en **condition 3**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm).



**Figure 6** – Mesure brute de la capacité  $C_{mesurée}$  en fonction de la tension appliquée V d'un échantillon d'oxy-nitrure de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) élaboré en **condition 3** mesuré sur des plots de taille **(a)**  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . **(b)**  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . **(c)**  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . **(d)**  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . **(e)**  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . **(f)**  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

Les courbes de l'évolution de la **densité de courant de court-circuit**  $J_{sc}$  en fonction du temps sont tracés en parallèle des mesures de capacité pour les mêmes plots considérés pour les échantillons d'oxynitrides.

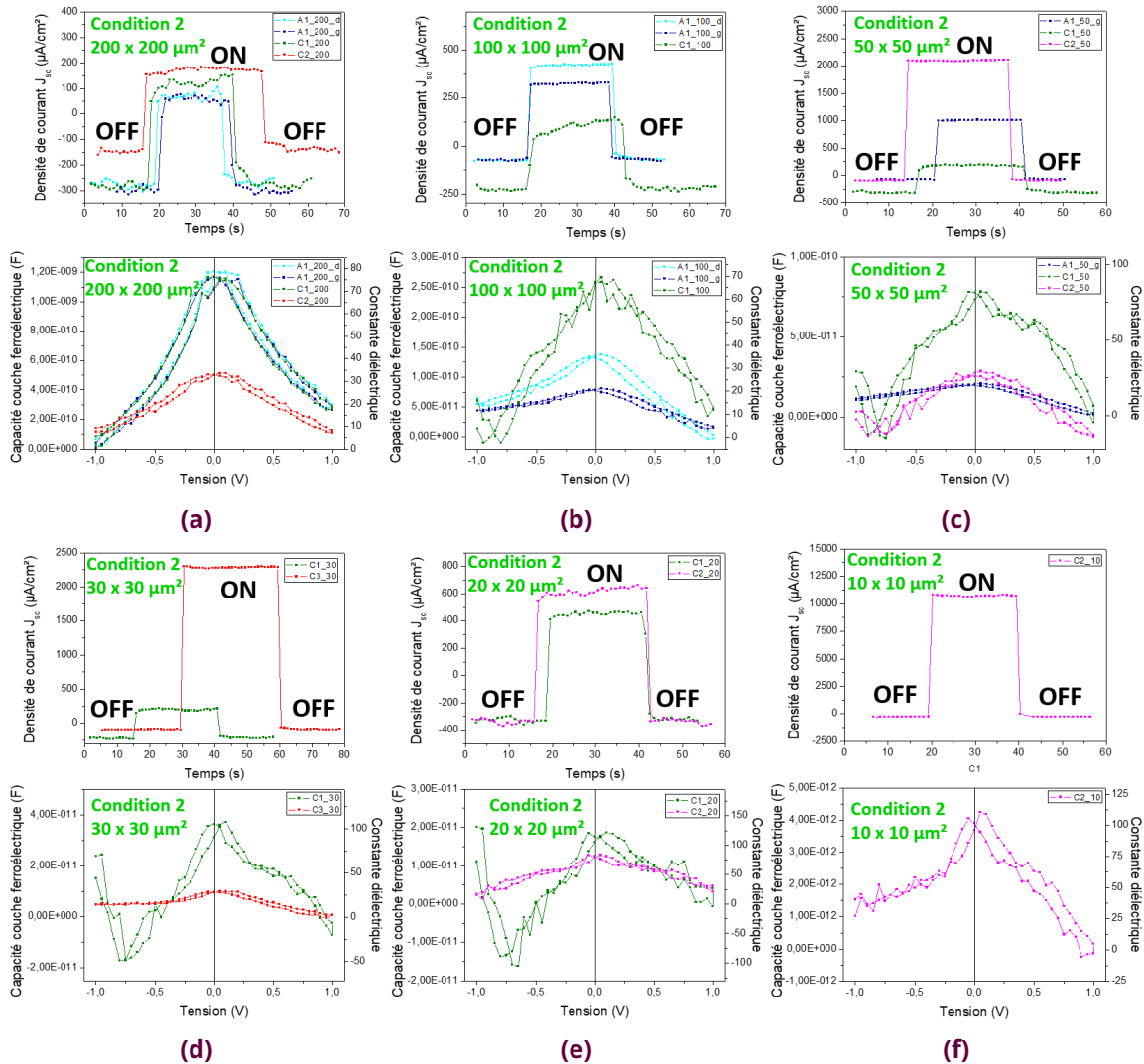
La **figure 7** correspond à l'oxynitride en **condition 1**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm).



**Figure 7** – Évolution de la densité de courant en court-circuit  $J_{sc}$  sous éclairciment (avec la diode OFF, puis ON et enfin OFF) et mesures de la capacité de la couche ferroélectrique  $C_{ferroV}$  et de la constante diélectrique en fonction de la tension appliquée  $V$  pour un échantillon d'oxynitride en **condition 1** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) mesurés sur des plots de taille **(a)**  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ . **(b)**  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . **(c)**  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . **(d)**  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . **(e)**  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . **(f)**  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

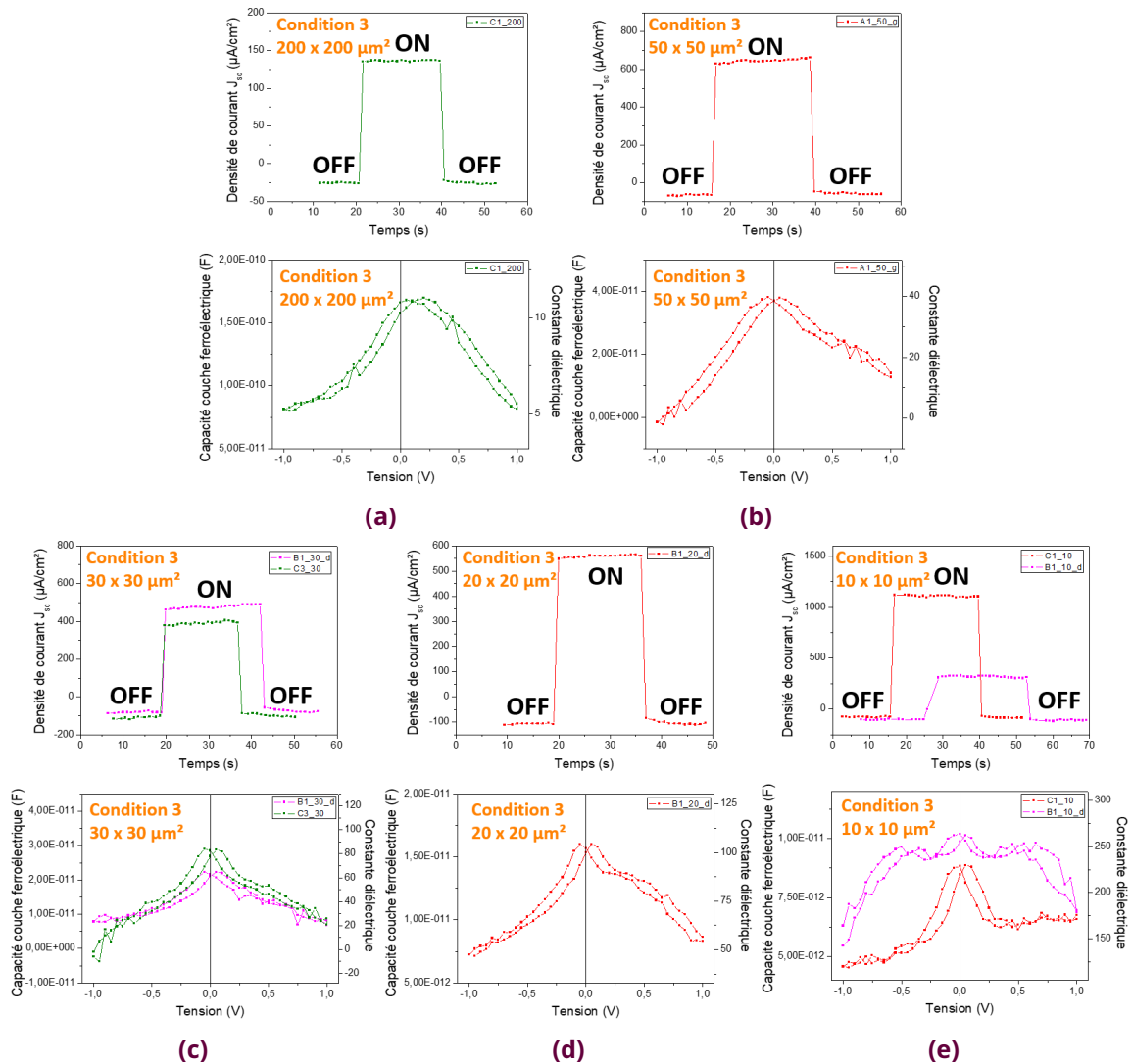


La **figure 8** correspond à l'oxy-nitru-re en **condition 2** SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm).



**Figure 8** – Évolution de la densité de courant en court-circuit  $J_{sc}$  sous éclaircment (avec la diode OFF, puis ON et enfin OFF) et mesures de la capacité de la couche ferroélectrique  $C_{ferroV}$  et de la constante diélectrique en fonction de la tension appliquée  $V$  pour un échantillon d'oxy-nitru-re en **condition 2** de SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) mesurés sur des plots de taille **(a)** 200 x 200  $\mu\text{m}^2$ . **(b)** 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ . **(c)** 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ . **(d)** 30 x 30  $\mu\text{m}^2$ . **(e)** 20 x 20  $\mu\text{m}^2$ . **(f)** 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ .

La **figure 9** correspond à l'oxy-nitru-re en **condition 3**  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm).



**Figure 9** – Évolution de la densité de courant en court-circuit  $J_{sc}$  sous éclairage (avec la diode OFF, puis ON et enfin OFF) et mesures de la capacité de la couche ferroélectrique  $C_{ferroV}$  et de la constante diélectrique en fonction de la tension appliquée  $V$  pour un échantillon d'oxy-nitru-re en **condition 3** de  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (9 nm)/N:BaTiO<sub>3</sub>(23 nm) mesurés sur des plots de taille **(a)** 200 x 200  $\mu\text{m}^2$ . **(b)** 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ . **(c)** 30 x 30  $\mu\text{m}^2$ . **(d)** 20 x 20  $\mu\text{m}^2$ . **(e)** 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ .



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Thomas Aghavnian. "Couplages magnéto-électriques dans le système multiferroïque artificiel : BaTiO<sub>3</sub> / CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>". Theses. Université Paris Saclay (COMUE), oct. 2016. url : <https://theses.hal.science/tel-01392953>.
- [2] A. Barbier et al. "Surface composition of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) films grown by atomic oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy". In : *Journal of Applied Physics* 112.11 (déc. 2012), p. 114116. issn : 0021-8979. doi : [10.1063/1.4768469](https://doi.org/10.1063/1.4768469). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.4768469/15098537/114116\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.4768469/15098537/114116_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.4768469>.
- [3] M.E. Lines et A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. International series of monographs on physics. OUP Oxford, 2001. isbn : 9780198507789. url : <https://books.google.fr/books?id=p6ruJH8C84kC>.
- [4] J. Valasek. "Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt". In : *Phys. Rev.* 17 (4 1921), p. 475-481. doi : [10.1103/PhysRev.17.475](https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.475). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.17.475>.
- [5] Arne Lüker. "A Short History of Ferroelectricity". In : 2010. url : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:46404709>.
- [6] Peter Debye. "Einige resultate einer kinetischen theorie der isolatoren". In : *Physik Z.* 13 (1912), p. 97.
- [7] E Schrödinger. "Aus sen sitzungsberichten der kaiserl. akademie der wissenschaften in wien., studien über kinetik der dielektrika, dam schmelzpunkt, pyround und piezoelektrizität. Mathem". In : *Naturw. Klasse, Bd. CXXI, Abt. IIA* (1912).
- [8] Hans Mueller. "Properties of Rochelle Salt". In : *Phys. Rev.* 47 (2 1935), p. 175-191. doi : [10.1103/PhysRev.47.175](https://doi.org/10.1103/PhysRev.47.175). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.47.175>.
- [9] G Busch et P Scherrer. "Eine neue seignette-elektrische Substanz". In : *Naturwissenschaften* 23.43 (1935), p. 737-737.
- [10] E Wainer et AN Salomon. "Titanium alloy manufacturing Co. Rapport n°8 Sep. 1942 et n°9 Jan 1943." In : *Electr. Rep* (1942-1943).
- [11] T Ogawa et S Waku. "On barium titanate ceramics". In : *Busseiron Kenkyu* 6.1 (1947), p. 27.
- [12] B Wul et JM Goldman. "CR Acad". In : *Sci URSS* 46 (1945), p. 139.
- [13] B. T. Matthias. "New Ferroelectric Crystals". In : *Phys. Rev.* 75 (11 1949), p. 1771-1771. doi : [10.1103/PhysRev.75.1771](https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.1771). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.75.1771>.
- [14] B. T. Matthias et J. P. Remeika. "Ferroelectricity in the Ilmenite Structure". In : *Phys. Rev.* 76 (12 1949), p. 1886-1887. doi : [10.1103/PhysRev.76.1886.2](https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.1886.2). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.76.1886.2>.

- [15] Gen Shirane, Sadao Hoshino et Kazuo Suzuki. "Crystal Structure of Lead Titanate and of Lead-Barium Titanate". In : *Journal of the Physical Society of Japan* 5.6 (1950), p. 453-455. doi : [10.1143/JPSJ.5.453](https://doi.org/10.1143/JPSJ.5.453). url : <https://doi.org/10.1143/JPSJ.5.453>.
- [16] Emmanuel Defay. "Dielectricity, Piezoelectricity, Pyroelectricity and Ferroelectricity". In : *Integration of Ferroelectric and Piezoelectric Thin Films*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. Chap. 1, p. 1-24. isbn : 9781118616635. doi : <https://doi.org/10.1002/9781118616635.ch1>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118616635.ch1>. url : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118616635.ch1>.
- [17] Kwi Young Yun et al. "Giant Ferroelectric Polarization Beyond 150  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  in BiFeO<sub>3</sub> Thin Film". In : *Japanese Journal of Applied Physics* 43.5A (2004), p. L647. doi : [10.1143/JJAP.43.L647](https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L647). url : <https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.43.L647>.
- [18] D Sando, A Barthélémy et M Bibes. "BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films and devices : past, present and future". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 26.47 (2014), p. 473201. doi : [10.1088/0953-8984/26/47/473201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/473201). url : <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/473201>.
- [19] Hari Singh Nalwa. *Ferroelectric polymers : chemistry : physics, and applications*. CRC Press, 1995.
- [20] Yanda Jiang et al. "Ferroelectric polymers and their nanocomposites for dielectric energy storage applications". In : *APL Materials* 9.2 (fév. 2021), p. 020905. issn : 2166-532X. doi : [10.1063/5.0039126](https://doi.org/10.1063/5.0039126). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/apm/article-pdf/doi/10.1063/5.0039126/13781569/020905\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/apm/article-pdf/doi/10.1063/5.0039126/13781569/020905_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/5.0039126>.
- [21] Kai Song et al. "Conjuncted Pyro-Piezoelectric Effect for Self-Powered Simultaneous Temperature and Pressure Sensing". In : *Advanced Materials* 31.36 (2019), p. 1902831. doi : <https://doi.org/10.1002/adma.201902831>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201902831>. url : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201902831>.
- [22] Bapi Debnath et R. Kumar. "Single-axis low acceleration sensing using an enhanced piezoelectric vibration energy harvester". In : *Microsyst. Technol.* 27.8 (2021), 3171–3181. issn : 0946-7076. doi : [10.1007/s00542-020-05130-y](https://doi.org/10.1007/s00542-020-05130-y). url : <https://doi.org/10.1007/s00542-020-05130-y>.
- [23] P Muralt. "Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators : a review". In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 10.2 (2000), p. 136. doi : [10.1088/0960-1317/10/2/307](https://doi.org/10.1088/0960-1317/10/2/307). url : <https://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/10/2/307>.
- [24] Kenji Uchino. *Ferroelectric devices*. CRC press, 2018.
- [25] Jason Hoffman et al. "Ferroelectric Field Effect Transistors for Memory Applications". In : *Advanced Materials* 22.26-27 (2010), p. 2957-2961. doi : <https://doi.org/10.1002/adma.200904327>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200904327>. url : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200904327>.

- [26] Hiroshi Ishiwara, Masanori Okuyama et Yoshihiro Arimoto. *Ferroelectric random access memories : fundamentals and applications*. T. 93. Springer Science & Business Media, 2004.
- [27] A. von Hippel. "Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate". In : *Rev. Mod. Phys.* 22 (3 1950), p. 221-237. doi : [10.1103/RevModPhys.22.221](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.22.221). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.22.221>.
- [28] Jean Daujat et Gaston Bachelard. *Origines et formation de la théorie des phénomènes électriques et magnétiques*. 1945.
- [29] William Gilbert. *De Magnete Magneticisque Corporibus et de Magno Magnete Tellure*. 1600.
- [30] J. Clerk Maxwell. "A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field". In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 155 (1865), p. 459-512. issn : 02610523. url : <http://www.jstor.org/stable/108892> (visité le 26/02/2024).
- [31] O. Heaviside. *Electrical Papers*. Electrical Papers vol. 2. Macmillan et Company, 1892.
- [32] Christopher Donaghy-Spargo. "On Heaviside's contributions to transmission line theory : waves, diffusion and energy flux". In : *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 376 (2018). url : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:53113642>.
- [33] Emil Warburg. "Magnetische untersuchungen". In : *Annalen der Physik* 249.5 (1881), p. 141-164.
- [34] Pierre Curie. *Propriétés magnétiques des corps a diverses températures*. 4. Gauthier-Villars et fils, 1895.
- [35] Pierre Weiss. "L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique". In : *J. Phys. Theor. Appl.* 6.1 (1907), p. 661-690. doi : [10.1051/jphystap:019070060066100](https://doi.org/10.1051/jphystap:019070060066100). url : <https://doi.org/10.1051/jphystap:019070060066100>.
- [36] William Fuller Brown. "Theory of the Approach to Magnetic Saturation". In : *Phys. Rev.* 58 (8 1940), p. 736-743. doi : [10.1103/PhysRev.58.736](https://doi.org/10.1103/PhysRev.58.736). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.58.736>.
- [37] G. Hu et al. "Structural tuning of the magnetic behavior in spinel-structure ferrite thin films". In : *Phys. Rev. B* 62 (2 2000), R779-R782. doi : [10.1103/PhysRevB.62.R779](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R779). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.R779>.
- [38] Y. Suzuki et al. "Magnetic anisotropy of epitaxial cobalt ferrite thin films". In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 191.1 (1999), p. 1-8. issn : 0304-8853. doi : [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00364-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00364-3). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885398003643>.
- [39] M. N. Baibich et al. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices". In : *Phys. Rev. Lett.* 61 (21 1988), p. 2472-2475. doi : [10.1103/PhysRevLett.61.2472](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2472>.

- [40] G. Binasch et al. "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". In : *Phys. Rev. B* 39 (7 1989), p. 4828-4830. doi : [10.1103/PhysRevB.39.4828](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.4828>.
- [41] Jeffrey R. Childress et Robert E. Fontana. "Magnetic recording read head sensor technology". In : *Comptes Rendus Physique* 6.9 (2005). Spintronics, p. 997-1012. issn : 1631-0705. doi : <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2005.11.001>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631070505001684>.
- [42] Hans Schmid. "Multi-ferroic magnetoelectrics". In : *Ferroelectrics* 162.1 (1994), p. 317-338. doi : [10.1080/00150199408245120](https://doi.org/10.1080/00150199408245120). eprint : <https://doi.org/10.1080/00150199408245120>. url : <https://doi.org/10.1080/00150199408245120>.
- [43] W. Eerenstein, N. D. Mathur et J. F. Scott. "Multiferroic and magnetoelectric materials". In : *Nature* 442.7104 (2006), p. 759-765. doi : [10.1038/nature05023](https://doi.org/10.1038/nature05023). url : [https://ideas.repec.org/a/nat/nature/v442y2006i7104d10.1038\\_nature05023.html](https://ideas.repec.org/a/nat/nature/v442y2006i7104d10.1038_nature05023.html).
- [44] Nicola A. Spaldin et Manfred Fiebig. "The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics". In : *Science* 309.5733 (2005), p. 391-392. doi : [10.1126/science.1113357](https://doi.org/10.1126/science.1113357). eprint : <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1113357>. url : <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1113357>.
- [45] Martin Gajek et al. "Tunnel Junctions with Multiferroic Barriers". In : *Nature materials* 6 (mai 2007), p. 296-302. doi : [10.1038/nmat1860](https://doi.org/10.1038/nmat1860).
- [46] Nicola A. Hill. "Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?" In : *The Journal of Physical Chemistry B* 104.29 (2000), p. 6694-6709. doi : [10.1021/jp000114x](https://doi.org/10.1021/jp000114x). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp000114x>. url : <https://doi.org/10.1021/jp000114x>.
- [47] GA Smolensky, AI Agranovskaya et VA Isupov. "New ferroelectrics of complex compound". In : *Sov. Phys. Solid State* 1 (1959), p. 149-150.
- [48] Edgar Ascher et al. "Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>". In : *Journal of Applied Physics* 37.3 (1966), p. 1404-1405.
- [49] D. Lebeugle et al. "Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO<sub>3</sub> single crystals". In : *Phys. Rev. B* 76 (2 2007), p. 024116. doi : [10.1103/PhysRevB.76.024116](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024116). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.024116>.
- [50] H. Béa et al. "Crystallographic, magnetic, and ferroelectric structures of bulklike BiFeO<sub>3</sub> thin films". In : *Applied Physics Letters* 93.7 (août 2008), p. 072901. issn : 0003-6951. doi : [10.1063/1.2940327](https://doi.org/10.1063/1.2940327). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.2940327/13710955/072901\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.2940327/13710955/072901_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.2940327>.
- [51] H. Zheng et al. "Multiferroic BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures". In : *Science* 303.5658 (2004), p. 661-663. doi : [10.1126/science.1094207](https://doi.org/10.1126/science.1094207). eprint : <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1094207>. url : <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1094207>.



- [52] Carlos A. F. Vaz et al. "Magnetoelectric Coupling Effects in Multiferroic Complex Oxide Composite Structures". In : *Advanced Materials* 22.26-27 (2010), p. 2900-2918. doi : <https://doi.org/10.1002/adma.200904326>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200904326>. url : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200904326>.
- [53] N Ortega et al. "Multifunctional magnetoelectric materials for device applications". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 27.50 (2015), p. 504002. doi : [10.1088/0953-8984/27/50/504002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/50/504002). url : <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/50/504002>.
- [54] NA Spaldin et R Ramesh. "Advances in magnetoelectric multiferroics". In : *Nature materials* 18.3 (2019), 203—212. issn : 1476-1122. doi : [10.1038/s41563-018-0275-2](https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2). url : <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2>.
- [55] Mangamma Geramilla et al. "Nanoscale studies of magnetoelectric coupling in multiferroic BTO-CFO composite". In : *Applied Physics A* 125 (déc. 2018). doi : [10.1007/s00339-018-2333-7](https://doi.org/10.1007/s00339-018-2333-7).
- [56] Mateusz Scigaj et al. "Monolithic integration of room-temperature multifunctional BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> epitaxial heterostructures on Si (001)". In : *Scientific Reports* 6.1 (2016), p. 31870.
- [57] Nathalie Jedrecy et al. "Cross-Correlation between Strain, Ferroelectricity, and Ferromagnetism in Epitaxial Multiferroic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> Heterostructures". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.33 (2018). PMID : 30085643, p. 28003-28014. doi : [10.1021/acsami.8b09499](https://doi.org/10.1021/acsami.8b09499). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09499>. url : <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09499>.
- [58] LB Hao et al. "Influence of ferroelectric-electrode interfaces on the electrical properties of BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetoelectric composites". In : *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 24 (2013), p. 2351-2356.
- [59] Hongfang Zhang et Chee-Leung Mak. "Impedance spectroscopic characterization of fine-grained magnetoelectric Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>-(Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic composites". In : *Journal of Alloys and Compounds* 513 (2012), p. 165-171. issn : 0925-8388. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.013>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811019670>.
- [60] B Vilquin et al. "Effect of in situ Pt bottom electrode deposition and of Pt top electrode preparation on PZT thin films properties". In : *Applied Surface Science* 195.1 (2002), p. 63-73. issn : 0169-4332. doi : [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00554-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00554-8). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433202005548>.
- [61] N. Dix et al. "Large out-of-plane ferroelectric polarization in flat epitaxial BaTiO<sub>3</sub> on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterostructures". In : *Applied Physics Letters* 102.17 (mai 2013), p. 172907. issn : 0003-6951. doi : [10.1063/1.4803943](https://doi.org/10.1063/1.4803943). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.4803943/14271440/172907\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.4803943/14271440/172907_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.4803943>.

- [62] Stefan G. Ebbinghaus et al. "Perovskite-related oxynitrides – Recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties". In : *Progress in Solid State Chemistry* 37.2 (2009). Ionic Solid Solutions – Mixing in the Solid State, p. 173-205. issn : 0079-6786. doi : <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2009.11.003>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678609000144>.
- [63] P. Antoine et al. "On the electrical properties of the perovskites LnWO<sub>x</sub>N<sub>3-x</sub>". In : *Materials Research Bulletin* 23.7 (1988), p. 953-957. issn : 0025-5408. doi : [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90049-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90049-9). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540888900499>.
- [64] Yosuke Moriya, Tsuyoshi Takata et Kazunari Domen. "Recent progress in the development of (oxy)nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation". In : *Coordination Chemistry Reviews* 257.13 (2013). Chemistry and Applications of Metal Nitrides, p. 1957-1969. issn : 0010-8545. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.01.021>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854513000209>.
- [65] J. Grins et G. Svensson. "Synthesis of oxynitride perovskites [AZrxTa<sub>1-x</sub>O<sub>2+xN1-x</sub>, A = Ca, Sr, Ba and 0 ≤ x ≤ 1]". In : *Materials Research Bulletin* 29.7 (1994), p. 801-809. issn : 0025-5408. doi : [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90206-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90206-2). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540894902062>.
- [66] Amparo Fuertes. "Synthetic approaches in oxynitride chemistry". In : *Progress in Solid State Chemistry* 51 (2018). International Symposium on Nitrides 2017, p. 63-70. issn : 0079-6786. doi : <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2017.11.001>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678617300274>.
- [67] Yoji Kobayashi, Yoshihiro Tsujimoto et Hiroshi Kageyama. "Property Engineering in Perovskites via Modification of Anion Chemistry". In : *Annual Review of Materials Research* 48.1 (2018), p. 303-326. doi : [10.1146/annurev-matsci-070317-124415](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070317-124415). eprint : <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070317-124415>. url : <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070317-124415>.
- [68] Rong-Jun Xie et Hubertus T. (Bert) Hintzen. "Optical Properties of (Oxy)Nitride Materials : A Review". In : *Journal of the American Ceramic Society* 96.3 (2013), p. 665-687. doi : <https://doi.org/10.1111/jace.12197>. eprint : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/jace.12197>. url : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.12197>.
- [69] Amparo Fuertes. "Metal oxynitrides as emerging materials with photocatalytic and electronic properties". In : *Mater. Horiz.* 2 (5 2015), p. 453-461. doi : [10.1039/C5MH00046G](https://doi.org/10.1039/C5MH00046G). url : <http://dx.doi.org/10.1039/C5MH00046G>.
- [70] Takeshi Yajima et al. "A labile hydride strategy for the synthesis of heavily nitrized BaTiO<sub>3</sub>". In : *Nature chemistry* 7.12 (2015), 1017–1023. issn : 1755-4330. doi : [10.1038/nchem.2370](https://doi.org/10.1038/nchem.2370). url : <https://doi.org/10.1038/nchem.2370>.

- [71] Martin Zeuner, Sandro Pagano et Wolfgang Schnick. "Nitridosilicates and Oxonitridosilicates : From Ceramic Materials to Structural and Functional Diversity". In : *Angewandte Chemie International Edition* 50.34 (2011), p. 7754-7775. doi : <https://doi.org/10.1002/anie.201005755>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201005755>. url : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201005755>.
- [72] Yuki Setsuda et al. "Low-temperature Synthesis of BaTaO<sub>2</sub>N via the Flux Method Using NaNH<sub>2</sub>". In : *Chemistry Letters* 46.7 (avr. 2017), p. 987-989. issn : 0366-7022. doi : [10.1246/cl.170267](https://doi.org/10.1246/cl.170267). eprint : <https://academic.oup.com/chemlett/article-pdf/46/7/987/54810686/cl.170267.pdf>. url : <https://doi.org/10.1246/cl.170267>.
- [73] Laurent Le Gendre et al. "Lanthanum titanium oxynitride thin films". In : *Silicates Industriels* 69.5-6 (mai 2004), p. 165-171. url : <https://hal.science/hal-00783526>.
- [74] Rosiana Aguiar et al. "Physical properties of (La,Sr)Ti(O,N)<sub>3</sub> thin films grown by pulsed laser deposition". In : *Materials Research Bulletin* 43.6 (2008), p. 1376-1383. issn : 0025-5408. doi : <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.06.049>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540807002930>.
- [75] I Marozau et al. "One-step preparation of N-doped strontium titanate films by pulsed laser deposition". In : *Applied Physics A* 89 (2007), p. 933-940.
- [76] Max Kraut et al. "Band Gap Control and Properties of Indium-Zinc Oxynitride Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 126.4 (2022), p. 2070-2077. doi : [10.1021/acs.jpcc.1c08630](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08630). eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08630>. url : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08630>.
- [77] Kazuhiko Maeda et Kazunari Domen. "Oxynitride materials for solar water splitting". In : *MRS Bulletin* 36 (2011), p. 25-31. url : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:97475910>.
- [78] Simone Pokrant et al. "Perovskite-related Oxynitrides in Photocatalysis". In : *CHIMIA* 67.3 (2013), p. 162. doi : [10.2533/chimia.2013.162](https://doi.org/10.2533/chimia.2013.162). url : [https://www.chimia.ch/chimia/article/view/2013\\_162](https://www.chimia.ch/chimia/article/view/2013_162).
- [79] R. Asahi et al. "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides". In : *Science (New York, N.Y.)* 293 (août 2001), p. 269-71. doi : [10.1126/science.1061051](https://doi.org/10.1126/science.1061051).
- [80] Wang-Jae Chun et al. "Conduction and Valence Band Positions of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON, and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> by UPS and Electrochemical Methods". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 107.8 (2003), p. 1798-1803. doi : [10.1021/jp027593f](https://doi.org/10.1021/jp027593f). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp027593f>. url : <https://doi.org/10.1021/jp027593f>.
- [81] Roger Marchand, F. Pors et Yves Saint Laurent. "Préparation et caractérisation de nouveaux oxynitrides à structure perovskite". In : 1986. url : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:99472096>.
- [82] Young-Il Kim. "Syntheses, crystal structures, and dielectric property of oxynitride perovskites". Thèse de doct. 2005.

- [83] M. Tyunina et al. "Dielectric behaviour of nitrogen doped perovskite  $\text{SrTiO}_{3-\delta}\text{N}_\delta$  films". In : *J. Mater. Chem. C* 11 (47 2023), p. 16689-16698. doi : [10.1039/D3TC03757F](https://doi.org/10.1039/D3TC03757F). url : <http://dx.doi.org/10.1039/D3TC03757F>.
- [84] T Onishi. "The Theoretical Study on the Bandgap Change in the Nitrogen-Doped Perovskite-Type Titanium Oxide of  $\text{SrTiO}_3$ ". In : *Topics in Catalysis* 53 (2010), p. 566-570.
- [85] Alexandra Maegli et al. "Perovskite-type  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x(\text{O}, \text{N})_3$  compounds : Synthesis, crystal structure and optical properties". In : *Journal of Solid State Chemistry* 184.4 (2011), p. 929-936.
- [86] C M Liu et al. "Optical properties and microstructure of nitrogen-doped  $\text{SrTiO}_3$ ". In : *Canadian Journal of Physics* 86.11 (2008), p. 1345-1348. doi : [10.1139/p08-082](https://doi.org/10.1139/p08-082). eprint : <https://doi.org/10.1139/p08-082>. url : <https://doi.org/10.1139/p08-082>.
- [87] Young-Il Kim et al. "Characterization of the Structural, Optical, and Dielectric Properties of Oxynitride Perovskites  $\text{AMO}_2\text{N}$  (A = Ba, Sr, Ca; M = Ta, Nb)". In : *Chemistry of Materials* 16.7 (2004), p. 1267-1276. doi : [10.1021/cm034756j](https://doi.org/10.1021/cm034756j). eprint : <https://doi.org/10.1021/cm034756j>. url : <https://doi.org/10.1021/cm034756j>.
- [88] Bhavin Siritanaratkul et al. "Synthesis and Photocatalytic Activity of Perovskite Niobium Oxynitrides with Wide Visible-Light Absorption Bands". In : *ChemSusChem* 4.1 (2011), p. 74-78. doi : <https://doi.org/10.1002/cssc.201000207>. eprint : <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.201000207>. url : <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201000207>.
- [89] Thomas Bräuniger et al. "Study of Oxygen-Nitrogen Replacement in  $\text{BaTiO}_3$  by  $^{14}\text{N}$  Solid-State Nuclear Magnetic Resonance". In : *Chemistry of Materials CHEM MATER* 17 (août 2005), p. 4114-4117. doi : [10.1021/cm050411k](https://doi.org/10.1021/cm050411k).
- [90] Jiafeng Cao et al. "Synthesis and enhancement of visible light activities of nitrogen-doped  $\text{BaTiO}_3$ ". en. In : *Journal of Alloys and Compounds* 615 (déc. 2014), p. 243-248. issn : 0925-8388. doi : [10.1016/j.jallcom.2014.07.008](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.008). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814015874> (visité le 26/01/2022).
- [91] Naoya Masuda et al. "Hydride in  $\text{BaTiO}_{2.5}\text{H}_{0.5}$  : A Labile Ligand in Solid State Chemistry". In : *Journal of the American Chemical Society* 137.48 (2015). PMID : 26575595, p. 15315-15321. doi : [10.1021/jacs.5b10255](https://doi.org/10.1021/jacs.5b10255). eprint : <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10255>. url : <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10255>.
- [92] Hua Guo et al. "Barium Titanium Oxynitride from Ammonia-Free Nitridation of Reduced  $\text{BaTiO}_3$ ". In : *Inorganics* 9.8 (2021). issn : 2304-6740. doi : [10.3390/inorganics9080062](https://doi.org/10.3390/inorganics9080062). url : <https://www.mdpi.com/2304-6740/9/8/62>.
- [93] M. Tyunina et al. "Multiple optical impacts of anion doping in epitaxial barium titanate films". In : *APL Materials* 8.7 (juill. 2020), p. 071107. issn : 2166-532X. doi : [10.1063/5.0007209](https://doi.org/10.1063/5.0007209). url : <https://doi.org/10.1063/5.0007209> (visité le 21/09/2023).

- [94] Miaomiao Wang et al. "Hybrid density functional theory description of non-metal doping in perovskite BaTiO<sub>3</sub> for visible-light photocatalysis". In : *Journal of Solid State Chemistry* 280 (2019), p. 121018. issn : 0022-4596. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121018>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459619305237>.
- [95] S. H. Wemple. "Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO<sub>3</sub>". In : *Phys. Rev. B* 2 (7 1970), p. 2679-2689. doi : [10.1103/PhysRevB.2.2679](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2679). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.2.2679>.
- [96] Robert F. Berger, Craig J. Fennie et Jeffrey B. Neaton. "Band Gap and Edge Engineering via Ferroic Distortion and Anisotropic Strain : The Case of SrTiO<sub>3</sub>". In : *Phys. Rev. Lett.* 107 (14 2011), p. 146804. doi : [10.1103/PhysRevLett.107.146804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.146804). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.146804>.
- [97] M. Tyunina et al. "In situ anion-doped epitaxial strontium titanate films". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (42 2020), p. 24796-24800. doi : [10.1039/D0CP03644G](https://doi.org/10.1039/D0CP03644G). url : <http://dx.doi.org/10.1039/D0CP03644G>.
- [98] Germany SPECS Surface Nano Analysis GmbH Berlin. *SPECS User Manual, MPS-ECR Plasma Cracker Source, Version 2.0*. 2013.
- [99] Andriy Zakutayev. "Design of nitride semiconductors for solar energy conversion". In : *J. Mater. Chem. A* 4 (18 2016), p. 6742-6754. doi : [10.1039/C5TA09446A](https://doi.org/10.1039/C5TA09446A). url : <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA09446A>.
- [100] H Wilman. "The Interpretation and Application of Electron-Diffraction 'Kikuchi-Line' Patterns - Part I. The Determination of the Crystal Unit Cell, its Orientation and the Crystal Symmetry". In : *Proceedings of the Physical Society* 60.4 (1948), p. 341. doi : [10.1088/0959-5309/60/4/304](https://doi.org/10.1088/0959-5309/60/4/304). url : <https://dx.doi.org/10.1088/0959-5309/60/4/304>.
- [101] Caroline A Schneider, Wayne S Rasband et Kevin W Eliceiri. "NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis". In : *Nature Methods* 9.7 (juill. 2012), p. 671-675. issn : 1548-7105. doi : [10.1038/nmeth.2089](https://doi.org/10.1038/nmeth.2089). url : <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [102] *Synchrotron SOLEIL - Ligne de lumière SIXS*. url : <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/sixs> (visité le 02/11/2023).
- [103] Cristian Mocuta, Philippe Ohresser et Antoine Barbier. "Artificial laminar oxide multiferroic magnetoelectric thin film structures". In : *"Perovskites and other Framework Structure Crystalline Materials"*. T. 5. Open Access Journal Materials and Devices 2. Collaborating Academics, 2020. doi : [10.23647/ca.md20202604](https://doi.org/10.23647/ca.md20202604). url : <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-03043148> (visité le 25/01/2022).
- [104] A. Gibaud et G. Vignaud. "Specular Reflectivity from Smooth and Rough Surfaces". en. In : *X-ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications*. Sous la dir. de Jean Daillant et Alain Gibaud. Lecture Notes in Physics. Berlin, Heidelberg : Springer, 2009, p. 85-131. isbn : 978-3-540-88588-7. doi : [10.1007/978-3-540-88588-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-540-88588-7_3). url : [https://doi.org/10.1007/978-3-540-88588-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-540-88588-7_3) (visité le 28/01/2022).
- [105] *Gwyddion software*. url : <http://gwyddion.net/> (visité le 09/11/2023).

- [106] M. P. Seah et W. A. Dench. "Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids". en. In : *Surface and Interface Analysis* 1.1 (1979). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sia.740010103>, p. 2-11. issn : 1096-9918. doi : [10.1002/sia.740010103](https://doi.org/10.1002/sia.740010103). url : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.740010103> (visité le 07/02/2022).
- [107] CA Randall, RE Newnham et LE Cross. "History of the first ferroelectric oxide, BaTiO<sub>3</sub>". In : *Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pa, USA* 1 (2004).
- [108] Roger Proksch et Sergei Kalinin. "Piezoresponse Force Microscopy". In : *Microscopy Today* 17.6 (2009), p. 10-15.
- [109] Dana Stanescu et al. "Electrostriction, Electroresistance, and Electromigration in Epitaxial BaTiO<sub>3</sub>-Based Heterostructures : Role of Interfaces and Electric Poling". In : *ACS Applied Nano Materials* 2.6 (juin 2019). Publisher : American Chemical Society, p. 3556-3569. doi : [10.1021/acsnm.9b00517](https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00517). url : <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00517> (visité le 09/02/2022).
- [110] Loïc Guillemot. "Dynamique et ingénierie de la photostriction dans des microdispositifs à base de films minces épitaxiés d'oxydes ferroélectriques". Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay (ComUE), déc. 2018. url : <http://www.theses.fr/2018SACL5492> (visité le 28/01/2022).
- [111] Matzen Sylvia. "Films ultraminces épitaxiés de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour le filtrage de spin à température ambiante". Theses. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, sept. 2011. url : <https://theses.hal.science/tel-00644352>.
- [112] *Synchrotron SOLEIL - Ligne de lumière TEMPO*. url : <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/deimos> (visité le 04/11/2023).
- [113] P. Ohresser et al. "DEIMOS : A beamline dedicated to dichroism measurements in the 350–2500 eV energy range". In : *Review of Scientific Instruments* 85.1 (jan. 2014), p. 013106. issn : 0034-6748. doi : [10.1063/1.4861191](https://doi.org/10.1063/1.4861191). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/rsi/article-pdf/doi/10.1063/1.4861191/14775435/013106\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/rsi/article-pdf/doi/10.1063/1.4861191/14775435/013106_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.4861191>.
- [114] *Synchrotron SOLEIL - Ligne de lumière TEMPO*. url : <https://www.esrf.fr/ID32> (visité le 04/11/2023).
- [115] B. T. Thole et al. "3d x-ray-absorption lines and the  $3d^9 4f^{n+1}$  multiplets of the lanthanides". In : *Phys. Rev. B* 32 (8 1985), p. 5107-5118. doi : [10.1103/PhysRevB.32.5107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.5107). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.32.5107>.
- [116] Sandrine Brice-Profeta. "Etude de l'ordre chimique et magnétique d'oxydes spinelles de taille nanométrique par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X". Thèse de doctorat dirigée par Saintavit, Philippe Sciences des matériaux Paris 6 2004. Thèse de doct. 2004, 1 vol., 204 p. url : <http://www.theses.fr/2004PA066519>.
- [117] Claire Carvallo et al. "Biogenic vs. abiogenic magnetite nanoparticles : A XMCD study". In : *American Mineralogist* 93.5-6 (2008), p. 880-885.



- [118] G. van der Laan et al. "Natural linear dichroism at the Fe 2p absorption edge of gillespite". In : *Chemical Physics Letters* 252.3 (1996), p. 272-276. issn : 0009-2614. doi : [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00118-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00118-2). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261496001182>.
- [119] J. Stöhr. "X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films". In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 75 (1995). Future Perspectives for Electron Spectroscopy with Synchrotron Radiation, p. 253-272. issn : 0368-2048. doi : [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(95\)02537-5](https://doi.org/10.1016/0368-2048(95)02537-5). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0368204895025375>.
- [120] Tobias Funk et al. "X-ray magnetic circular dichroism—a high energy probe of magnetic properties". In : *Coordination Chemistry Reviews* 249.1 (2005). Synchrotron Radiation in Inorganic and Bioinorganic Chemistry, p. 3-30. issn : 0010-8545. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.017>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854504001353>.
- [121] F.M.F. de Groot. "X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds". In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 67.4 (1994), p. 529-622. issn : 0368-2048. doi : [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(93\)02041-J](https://doi.org/10.1016/0368-2048(93)02041-J). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036820489302041J>.
- [122] J. Stöhr et Y. Wu. "X-Ray Magnetic Circular Dichroism : Basic Concepts and Theory for 3D Transition Metal Atoms". In : *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*. Sous la dir. d'A. S. Schlachter et F. J. Wuilleumier. Dordrecht : Springer Netherlands, 1994, p. 221-250. isbn : 978-94-011-0868-3. doi : [10.1007/978-94-011-0868-3\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0868-3_9). url : [https://doi.org/10.1007/978-94-011-0868-3\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0868-3_9).
- [123] Joachim Stöhr et al. "Principles of X-ray magnetic dichroism spectromicroscopy". In : *Surface Review and Letters* 5 (1998), p. 1297-1308. url : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:31165907>.
- [124] J. G. Connell et al. "Preparation of atomically flat SrTiO<sub>3</sub> surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure". In : *Applied Physics Letters* 101.25 (déc. 2012), p. 251607. issn : 0003-6951. doi : [10.1063/1.4773052](https://doi.org/10.1063/1.4773052). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.4773052/14260092/251607\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.4773052/14260092/251607_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.4773052>.
- [125] R. Bachelet et al. "Atomically flat SrO-terminated SrTiO<sub>3</sub>(001) substrate". In : *Applied Physics Letters* 95.14 (oct. 2009), p. 141915. issn : 0003-6951. doi : [10.1063/1.3240869](https://doi.org/10.1063/1.3240869). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.3240869/14419277/141915\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.3240869/14419277/141915_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.3240869>.
- [126] R. Bachelet et al. "Step formation, faceting, and bunching in atomically flat SrTiO<sub>3</sub> (110) surfaces". In : *Applied Physics Letters* 91.25 (déc. 2007), p. 251904. issn : 0003-6951. doi : [10.1063/1.2825586](https://doi.org/10.1063/1.2825586). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.2825586/14385649/251904\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.2825586/14385649/251904_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.2825586>.



- [127] D. Kobayashi et al. "Sr surface segregation and water cleaning for atomically controlled SrTiO<sub>3</sub> (001) substrates studied by photoemission spectroscopy". In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 144-147 (2005). Proceeding of the Fourteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, p. 443-446. issn : 0368-2048. doi : <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.01.167>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204805002008>.
- [128] Marianna Španková et al. "Characterization of Epitaxial LSMO Films Grown on STO Substrates". In : *Acta Physica Polonica A* 131 (avr. 2017), p. 848-850. doi : [10.12693/APhysPolA.131.848](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.848).
- [129] A. Barbier et al. "Surface composition of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) films grown by atomic oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy". In : *Journal of Applied Physics* 112 (déc. 2012). Publisher : American Institute of Physics, p. 114116. issn : 0021-8979. doi : [10.1063/1.4768469](https://doi.org/10.1063/1.4768469). url : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4768469> (visité le 25/01/2022).
- [130] Yoshikazu Shirai et al. "Crystal structure and thermal expansion behavior of oxygen stoichiometric lanthanum strontium manganite at high temperature". en. In : *Solid State Ionics* 256 (mars 2014), p. 83-88. issn : 0167-2738. doi : [10.1016/j.ssi.2013.12.042](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.042). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273814000022> (visité le 01/02/2022).
- [131] Kashinath A. Bogle et al. "Enhanced nonvolatile resistive switching in dilutely cobalt doped TiO<sub>2</sub>". In : *Applied Physics Letters* 95.20 (nov. 2009). Publisher : American Institute of Physics, p. 203502. issn : 0003-6951. doi : [10.1063/1.3263713](https://doi.org/10.1063/1.3263713). url : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3263713> (visité le 01/02/2022).
- [132] Shuhei Hashimoto et al. "Effects of final annealing in oxygen on characteristics of BaTiO<sub>3</sub> thin films for resistance random access memory". en. In : *Japanese Journal of Applied Physics* 54.10S (sept. 2015). Publisher : IOP Publishing, 10NA12. issn : 1347-4065. doi : [10.7567/JJAP.54.10NA12](https://doi.org/10.7567/JJAP.54.10NA12). url : <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.54.10NA12/meta> (visité le 01/02/2022).
- [133] Hicham Idriss. "On the wrong assignment of the XPS O1s signal at 531–532 eV attributed to oxygen vacancies in photo- and electro-catalysts for water splitting and other materials applications". In : *Surface Science* 712 (oct. 2021), p. 121894. issn : 0039-6028. doi : [10.1016/j.susc.2021.121894](https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121894). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602821000984>.
- [134] James Alexander Dawson. "Dynamical Insights into Oxygen Diffusion in BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>". en. In : *physica status solidi (b)* 257.1 (2020). \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.201900422>, p. 1900422. issn : 1521-3951. doi : [10.1002/pssb.201900422](https://doi.org/10.1002/pssb.201900422). url : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.201900422> (visité le 25/01/2022).
- [135] Pierre-Marie Deleuze et al. "Nature of the Ba 4d Splitting in BaTiO<sub>3</sub> Unraveled by a Combined Experimental and Theoretical Study". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 126.37 (sept. 2022). Publisher : American Chemical Society, p. 15899-15906. issn : 1932-7447. doi : [10.1021/acs.jpcc.2c02510](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02510). url : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02510>.

- [136] R. Sanjinés et al. "Electronic structure of anatase TiO<sub>2</sub> oxide". In : *Journal of Applied Physics* 75.6 (mars 1994), p. 2945-2951. issn : 0021-8979. doi : [10.1063/1.356190](https://doi.org/10.1063/1.356190). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/75/6/2945/8037422/2945\1\1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/75/6/2945/8037422/2945\1\1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.356190>.
- [137] Xiaogang Liu, Guiru Du et Meng Li. "True Photoreactivity Origin of Ti<sup>3+</sup>-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Crystals with Respectively Dominated Exposed 001, 101, and 100 Facets". In : *ACS Omega* 4.12 (2019). PMID : 31552330, p. 14902-14912. doi : [10.1021/acsomega.9b01648](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01648). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01648>. url : <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01648>.
- [138] Junyan Kuang et al. "Ti<sup>3+</sup> self-doped rutile/anatase/TiO<sub>2</sub> (B) mixed-crystal tri-phase heterojunctions as effective visible-light-driven photocatalysts". In : *Arabian Journal of Chemistry* 13.1 (2020), p. 2568-2578.
- [139] N. Delegan et al. "Bandgap tailoring of in-situ nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> sputtered films intended for electrophotocatalytic applications under solar light". In : *Journal of Applied Physics* 116.15 (oct. 2014), p. 153510. issn : 0021-8979. doi : [10.1063/1.4898589](https://doi.org/10.1063/1.4898589). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.4898589/15147700/153510\1\1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.4898589/15147700/153510\1\1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.4898589>.
- [140] Naresh C. Saha et Harland G. Tompkins. "Titanium nitride oxidation chemistry : An x-ray photoelectron spectroscopy study". In : *Journal of Applied Physics* 72.7 (oct. 1992), p. 3072-3079. issn : 0021-8979. doi : [10.1063/1.351465](https://doi.org/10.1063/1.351465). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/72/7/3072/8028163/3072\1\1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/72/7/3072/8028163/3072\1\1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.351465>.
- [141] Masaaki Kitano et al. "Preparation of Nitrogen-Substituted TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity under Visible Light Irradiation". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.50 (2006). PMID : 17165971, p. 25266-25272. doi : [10.1021/jp064893e](https://doi.org/10.1021/jp064893e). eprint : <https://doi.org/10.1021/jp064893e>. url : <https://doi.org/10.1021/jp064893e>.
- [142] Kevin S. Robinson et Peter M. A. Sherwood. "X-Ray photoelectron spectroscopic studies of the surface of sputter ion plated films". In : *Surface and Interface Analysis* 6.6 (1984), p. 261-266. doi : <https://doi.org/10.1002/sia.740060603>. eprint : <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sia.740060603>. url : <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.740060603>.
- [143] Cristiana Di Valentin et al. "N-doped TiO<sub>2</sub> : Theory and experiment". In : *Chemical Physics* 339.1 (2007). Doping and Functionalization of Photoactive Semiconducting Metal Oxides, p. 44-56. issn : 0301-0104. doi : <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010407002893>.
- [144] Julián A. Rengifo-Herrera, Paula Osorio-Vargas et C. Pulgarin. "A critical review on N-modified TiO<sub>2</sub> limits to treat chemical and biological contaminants in water. Evidence that enhanced visible light absorption does not lead to higher degradation rates under whole solar light". In : *Journal of Hazardous Materials* 425 (2022), p. 127979. issn : 0304-3894. doi : <https://doi.org/10.1016/>

- j. jhazmat. 2021. 127979. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389421029484>.
- [145] Z.H. Bi, J.H. Zhu et J.L. Batey. "CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel protection coating thermally converted from the electroplated Co-Fe alloy for solid oxide fuel cell interconnect application". In : *Journal of Power Sources* 195.11 (2010), p. 3605-3611. issn : 0378-7753. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.011>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309022186>.
- [146] T. Aghavonian et al. "Determination of the cation site distribution of the spinel in multiferroic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> layers by X-ray photoelectron spectroscopy". In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 202 (fév. 2015). doi : [10.1016/j.elspec.2015.02.006](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.02.006).
- [147] Zhongpo Zhou et al. "Electronic structure studies of the spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by X-ray photoelectron spectroscopy". In : *Applied Surface Science* 254 (août 2008), p. 6972-6975. doi : [10.1016/j.apsusc.2008.05.067](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.067).
- [148] W. P. Wang et al. "XPS and Magnetic Properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by a Polyacrylamide Gel Route". In : *MATERIALS TRANSACTIONS* 53.9 (2012), p. 1586-1589. doi : [10.2320/matertrans.M2012151](https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012151).
- [149] C.R Brundle, T.J Chuang et K Wandelt. "Core and valence level photoemission studies of iron oxide surfaces and the oxidation of iron". In : *Surface Science* 68 (1977), p. 459-468. issn : 0039-6028. doi : [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90239-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90239-4). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602877902394>.
- [150] S.A. Chambers et al. "Molecular beam epitaxial growth and properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on MgO(001)". In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 246.1 (2002), p. 124-139. issn : 0304-8853. doi : [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00039-2). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885302000392>.
- [151] J.F Hocheplé, Ph Sainctavit et M.P Pileni. "X-ray absorption spectra and X-ray magnetic circular dichroism studies at Fe and Co L<sub>2,3</sub> edges of mixed cobalt-zinc ferrite nanoparticles : cationic repartition, magnetic structure and hysteresis cycles". In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 231.2 (2001), p. 315-322. issn : 0304-8853. doi : [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00182-2). url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885301001822>.
- [152] Pâmella Vasconcelos Borges Pinho. "Experimental and theoretical study on Fe-Cr-O thin films : from fine structure to macroscopic behavior". Thèse de doct. Université Paris Saclay, 2022. url : <http://www.theses.fr/2022UPASP028>.
- [153] Z. Szotek et al. "Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles". In : *Phys. Rev. B* 74 (17 2006), p. 174431. doi : [10.1103/PhysRevB.74.174431](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.174431). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.174431>.
- [154] Richard AD Pattrick et al. "Cation site occupancy in spinel ferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism : developing a method for mineralogists". In : *Eur. J. Mineral.* 14 (2002), p. 1095.

- [155] Juan de la Figuera et al. "Mössbauer and magnetic properties of coherently mixed magnetite-cobalt ferrite grown by infrared pulsed-laser deposition". In : *Croatia Chemica Acta* 88.4 (2015), p. 453-460. doi : [10.5562/cca2752](https://doi.org/10.5562/cca2752).
- [156] C. Gatel et al. "Magnetism of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrathin films on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> driven by epitaxial strain". In : *Applied Physics Letters* 103.9 (août 2013), p. 092405. issn : 0003-6951. doi : [10.1063/1.4819178](https://doi.org/10.1063/1.4819178). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.4819178/14290752/092405\1\1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.4819178/14290752/092405\1\1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.4819178>.
- [157] W. Huang et al. "Epitaxial growth of the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> film on SrTiO<sub>3</sub> and its characterization". In : *Journal of Crystal Growth* 300.2 (2007), p. 426-430. issn : 0022-0248. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2007.01.004>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024807000619>.
- [158] C. A. F. Vaz et al. "Origin of the Magnetoelectric Coupling Effect in Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>/La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> Multiferroic Heterostructures". In : *Phys. Rev. Lett.* 104 (12 2010), p. 127202. doi : [10.1103/PhysRevLett.104.127202](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.127202). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.127202>.
- [159] M. Mercier. "Étude d'un appareillage destiné à la mesure de l'effet magnéto-électrique entre 1, 8° K et 330° K". In : *Revue de Physique Appliquée* 2.2 (1967), p. 109-113.
- [160] M. M. Vopson et al. "Measurement Techniques of the Magneto-Electric Coupling in Multiferroics". In : *Materials* 10.8 (2017). issn : 1996-1944. doi : [10.3390/ma10080963](https://doi.org/10.3390/ma10080963). url : <https://www.mdpi.com/1996-1944/10/8/963>.
- [161] Venkata Sreenivas (Narayanabhatla) Puli et al. "Magnetoelectric multiferroic properties of BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> tri-layer thin films fabricated by pulsed laser deposition". In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 583 (2023), p. 171061. issn : 0304-8853. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171061>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885323007114>.
- [162] N. Moutis, D. Suarez-Sandoval et D. Niarchos. "Voltage-induced modification in magnetic coercivity of patterned Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> thin film on piezoelectric substrate". In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320.6 (2008), p. 1050-1055. issn : 0304-8853. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.10.018>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307009407>.
- [163] Fanmao Liu et al. "Selecting Steady and Transient Photocurrent Response in BaTiO<sub>3</sub> Films". In : *Advanced Electronic Materials* 1.9 (2015), p. 1500171. doi : <https://doi.org/10.1002/aelm.201500171>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aelm.201500171>. url : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.201500171>.
- [164] Nicolas Galopin. "Modélisation et caractérisation de matériaux actifs pour la conception de dispositifs magnéto-électriques". In : 2007. url : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:128012675>.

- [165] G. Niu et al. "Molecular beam epitaxy growth of BaTiO<sub>3</sub> thin films and crucial impact of oxygen content conditions on the electrical characteristics". In : *Thin Solid Films* 520.14 (2012). Proceedings of the EMRS 2011 Spring Meeting Symposium D : Synthesis, Processing and Characterization of Nanoscale Multi Functional Oxide Films III, p. 4595-4599. issn : 0040-6090. doi : <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.182>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011019237>.
- [166] D. J. Kim et al. "Polarization Relaxation Induced by a Depolarization Field in Ultrathin Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> Capacitors". In : *Phys. Rev. Lett.* 95 (23 2005), p. 237602. doi : [10.1103/PhysRevLett.95.237602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.237602). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.237602>.
- [167] Limin Huang et al. "Barium titanate nanocrystals and nanocrystal thin films : Synthesis, ferroelectricity, and dielectric properties". In : *Journal of Applied Physics* 100.3 (août 2006), p. 034316. issn : 0021-8979. doi : [10.1063/1.2218765](https://doi.org/10.1063/1.2218765). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.2218765/14976709/034316\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.2218765/14976709/034316_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.2218765>.
- [168] Aidoud, Amina et al. "Tuning the growth and strain relaxation of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> thin films on SrRuO<sub>3</sub> electrode : influence on electrical properties". In : *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 80.3 (2017), p. 30303. doi : [10.1051/epjap/2017170314](https://doi.org/10.1051/epjap/2017170314). url : <https://doi.org/10.1051/epjap/2017170314>.
- [169] B. Jaffe, W.R. Cook et H.L. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Non-metallic solids. Academic Press, 1971. isbn : 9780123795502. url : <https://books.google.fr/books?id=ZApTAAAAMAAJ>.
- [170] Chiara Ricca et al. "Conversion of La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> to LaTiO<sub>2</sub>N via ammonolysis : a first-principles investigation". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (30 2023), p. 20575-20584. doi : [10.1039/D3CP02159A](https://doi.org/10.1039/D3CP02159A). url : <http://dx.doi.org/10.1039/D3CP02159A>.
- [171] S. Sanna et al. "Barium titanate ground- and excited-state properties from first-principles calculations". In : *Phys. Rev. B* 83 (5 2011), p. 054112. doi : [10.1103/PhysRevB.83.054112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.054112). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.054112>.
- [172] S. Dahbi et al. "Electronic, optical, and thermoelectric properties of perovskite BaTiO<sub>3</sub> compound under the effect of compressive strain". In : *Chemical Physics* 544 (2021), p. 111105. issn : 0301-0104. doi : <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111105>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010421000161>.
- [173] M. Maraj et al. "Taming the optical response via (Ca :Zr) co-doped impurity in c-BaTiO<sub>3</sub> : A comprehensive computational insight". In : *Materials Science in Semiconductor Processing* 144 (2022), p. 106573. issn : 1369-8001. doi : <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106573>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800122001184>.
- [174] Ralph von Baltz et Wolfgang Kraut. "Theory of the bulk photovoltaic effect in pure crystals". In : *Phys. Rev. B* 23 (10 1981), p. 5590-5596. doi : [10.1103/PhysRevB.23.5590](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5590). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5590>.



- [175] William Shockley et Hans J. Queisser. "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells". In : *Journal of Applied Physics* 32.3 (mars 1961), p. 510-519. issn : 0021-8979. doi : [10.1063/1.1736034](https://doi.org/10.1063/1.1736034). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/32/3/510/18323491/510\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/32/3/510/18323491/510_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [176] Meng Qin, Kui Yao et Yung C. Liang. "High efficient photovoltaics in nanoscaled ferroelectric thin films". In : *Applied Physics Letters* 93.12 (sept. 2008), p. 122904. issn : 0003-6951. doi : [10.1063/1.2990754](https://doi.org/10.1063/1.2990754). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.2990754/14403436/122904\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.2990754/14403436/122904_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.2990754>.
- [177] Stéphane Gable. "Microdispositifs suspendus à base de couches minces épitaxiées d'oxydes ferroélectriques à actionnement optique". Theses. Université Paris-Saclay, déc. 2022. url : <https://theses.hal.science/tel-04368881>.
- [178] R. R. Mehta, B. D. Silverman et J. T. Jacobs. "Depolarization fields in thin ferroelectric films". In : *Journal of Applied Physics* 44.8 (août 1973), p. 3379-3385. doi : [10.1063/1.1662770](https://doi.org/10.1063/1.1662770).
- [179] Meng Qin, Kui Yao et Yung C. Liang. "Photovoltaic mechanisms in ferroelectric thin films with the effects of the electrodes and interfaces". In : *Applied Physics Letters* 95.2, 022912 (juill. 2009), p. 022912. doi : [10.1063/1.3182824](https://doi.org/10.1063/1.3182824).
- [180] A. M. Glass, D. von der Linde et T. J. Negran. "High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO<sub>3</sub>". In : *Applied Physics Letters* 25.4 (août 1974), p. 233-235. issn : 0003-6951. doi : [10.1063/1.1655453](https://doi.org/10.1063/1.1655453). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/25/4/233/18429670/233\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/25/4/233/18429670/233_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.1655453>.
- [181] Meng Qin et al. "Thickness effects on photoinduced current in ferroelectric (Pb<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>)(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> thin films". In : *Journal of Applied Physics* 101.1 (jan. 2007), p. 014104. issn : 0021-8979. doi : [10.1063/1.2405732](https://doi.org/10.1063/1.2405732). eprint : [https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.2405732/13340449/014104\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/1.2405732/13340449/014104_1_online.pdf). url : <https://doi.org/10.1063/1.2405732>.
- [182] Shubham Duttgupta et al. "Optimised Antireflection Coatings using Silicon Nitride on Textured Silicon Surfaces based on Measurements and Multidimensional Modelling". In : *Energy Procedia* 15 (2012). International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011, Symposium O, p. 78-83. issn : 1876-6102. doi : <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.009>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610212003451>.
- [183] C. Gatel et al. "Extended Charge Layers in Metal-Oxide-Semiconductor Nanocapacitors Revealed by Operando Electron Holography". In : *Phys. Rev. Lett.* 129 (13 2022), p. 137701. doi : [10.1103/PhysRevLett.129.137701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.129.137701). url : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.129.137701>.
- [184] I. Marozau et al. "Pulsed laser deposition and characterisation of perovskite-type LaTiO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> thin films". In : *Acta Materialia* 59.19 (2011), p. 7145-7154. issn : 1359-6454. doi : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.019>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645411005866>.

- [185] Keigo Suzuki et Kazunori Kijima. "Optical Band Gap of Barium Titanate Nanoparticles Prepared by RF-plasma Chemical Vapor Deposition". In : *Japanese Journal of Applied Physics* 44.4R (2005), p. 2081. doi : [10.1143/JJAP.44.2081](https://doi.org/10.1143/JJAP.44.2081). url : <https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.44.2081>.
- [186] Vladimir Alekseevich Volodin et Leonid Valentinovich Sokolov. "Redshift of the absorption edge in tensile-strained germanium layers". In : *JETP Letters* 101 (2015), p. 419-421.
- [187] Le chun Ji et al. "Optical and electrical properties of zinc oxide/indium/zinc oxide multilayer structures". In : *Thin Solid Films* 519.11 (2011), p. 3789-3791. issn : 0040-6090. doi : <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.243>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011001209>.
- [188] Dogan Kaya et al. "Magnetic and optical properties of ZnO/Ni/ZnO multilayer film on Si(100) and sapphire substrates". In : *Optik* 266 (2022), p. 169595. issn : 0030-4026. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169595>. url : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402622008932>.
- [189] Yuta Ito et al. "Strain and optical characteristics analyses of three-dimensional self-ordered multilayered SiGe nanodots by photoluminescence and Raman spectroscopy". In : *Japanese Journal of Applied Physics* 63.3 (2024), 03SP31. doi : [10.35848/1347-4065/ad231e](https://doi.org/10.35848/1347-4065/ad231e). url : <https://dx.doi.org/10.35848/1347-4065/ad231e>.
- [190] Zhao Guan et al. "Recent Progress in Two-Dimensional Ferroelectric Materials". In : *Advanced Electronic Materials* 6.1 (2020), p. 1900818. doi : <https://doi.org/10.1002/aelm.201900818>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aelm.201900818>. url : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.201900818>.
- [191] Fucui Liu et al. "Room-temperature ferroelectricity in CuInP2S6 ultrathin flakes". In : *Nature Communications* 7 (2016). url : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:12122564>.
- [192] Yu Zhou et al. "Out-of-Plane Piezoelectricity and Ferroelectricity in Layered  $\alpha$ -In2Se3 Nanoflakes". In : *Nano Letters* 17.9 (2017). PMID : 28841328, p. 5508-5513. doi : [10.1021/acs.nanolett.7b02198](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02198). eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02198>. url : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02198>.
- [193] Sangmoon Han et al. "High energy density in artificial heterostructures through relaxation time modulation". In : *Science* 384.6693 (2024), p. 312-317. doi : [10.1126/science.adl2835](https://doi.org/10.1126/science.adl2835). eprint : <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.adl2835>. url : <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.adl2835>.
- [194] Yan Lu et al. "Artificial Multiferroics and Enhanced Magnetolectric Effect in van der Waals Heterostructures". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 12.5 (2020). PMID : 31910613, p. 6243-6249. doi : [10.1021/acsami.9b19320](https://doi.org/10.1021/acsami.9b19320). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19320>. url : <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19320>.



- [195] Keita Ozawa et al. "Single or Vortex Ferroelectric and Ferromagnetic Domain Nanodot Array of Magnetoelectric BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 16.16 (2024). PMID : 38592731, p. 20930-20936. doi : [10.1021/acsami.4c01232](https://doi.org/10.1021/acsami.4c01232). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01232>. url : <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01232>.
- [196] Lauren M. Garten et al. "Enhancing Converse Magnetoelectric Coupling Through Strain Engineering in Artificial Multiferroic Heterostructures". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 14.22 (2022). PMID : 35608249, p. 25701-25709. doi : [10.1021/acsami.2c03869](https://doi.org/10.1021/acsami.2c03869). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsami.2c03869>. url : <https://doi.org/10.1021/acsami.2c03869>.
- [197] Anita Bagri et al. "Light-Controlled Magnetoelastic Effects in Ni/BaTiO<sub>3</sub> Heterostructures". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 15.14 (2023). PMID : 37010892, p. 18391-18401. doi : [10.1021/acsami.2c21948](https://doi.org/10.1021/acsami.2c21948). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsami.2c21948>. url : <https://doi.org/10.1021/acsami.2c21948>.
- [198] Diego A. Ochoa et al. "Reversible optical control of magnetism in engineered artificial multiferroics". In : *Nanoscale* 16 (9 2024), p. 4900-4908. doi : [10.1039/D3NR05520E](https://doi.org/10.1039/D3NR05520E). url : <http://dx.doi.org/10.1039/D3NR05520E>.
- [199] Huanyu Pei et al. "Orientation-Dependent Optical Magnetoelectric Effect in Patterned BaTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Heterostructures". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.36 (2018). PMID : 30118204, p. 30895-30900. doi : [10.1021/acsami.8b10566](https://doi.org/10.1021/acsami.8b10566). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10566>. url : <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10566>.