

École Doctorale de Physique et Chimie-Physique

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE présentée par :

Alexandre THOMASSON

Soutenue le **17 septembre 2013** pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline/ Spécialité : Sciences des Matériaux

**Ordres électriques et magnétiques dans
le composé magnétoélectrique GaFeO₃ :
Optimisation par dopage**

THÈSE dirigée par :

Mme VIART Nathalie

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mr KELLER Niels

Directeur de recherches, GEMaC, Versailles

Mme LÜDERS Ulrike

Chargée de recherches, CRISMAT, Caen

EXAMINATEURS :

Mr DINIA Aziz

Professeur, Université de Strasbourg

Mme GUILLOUX-VIRY Marilyne

Professeur, Université de Rennes

MEMBRES INVITES :

Mr LEFEVRE Christophe

Chargé de recherches, IPCMS, Strasbourg

Mr ROULLAND François

Maître de conférences, Université de Strasbourg

*Out of the night that covers me,
Black as the pit from pole to pole,
I thank whatever gods may be
For my unconquerable soul.*

*In the fell clutch of circumstance
I have not winced nor cried aloud.
Under the bludgeonings of chance
My head is bloody, but unbowed.*

*Beyond this place of wrath and tears
Looms but the Horror of the shade,
And yet the menace of the years
Finds and shall find me unafraid.*

*It matters not how strait the gate,
How charged with punishments the scroll,
I am the master of my fate,
I am the captain of my soul.*

« Invictus » - Ernest Henley

Remerciements

Si un travail de thèse représente un investissement personnel certes non négligeable, sa réalisation serait impossible sans les nombreuses personnes qui contribuent, de près ou de loin, à son déroulement. Je souhaiterais donc ici, en étant le plus exhaustif possible, remercier toutes les personnes autour desquelles j'ai gravité durant les derniers quarante mois.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr. Marc Drillon, et Mr. Stefan Haacke, directeurs successifs de l'IPCMS, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je souhaite remercier Niels Keller et Ulrike Lüders d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et d'en juger la qualité scientifique. Je souhaite également remercier Aziz Dinia ainsi que Maryline Gilloux-Viry pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Cette thèse ne serait pas l'ombre de ce qu'elle est sans la direction et les enseignements de Nathalie Viart, ma directrice de thèse. Il était primordial pour moi de me situer dans un environnement de travail optimal, non seulement d'un point de vue scientifique mais également relationnel. Je suis heureux, après plus de trois ans passés ensemble, de pouvoir dire que ces objectifs ont été remplis au-delà de mes espérances.

Je souhaite aussi chaleureusement remercier Christophe Lefèvre et François Roulland pour leur soutien durant ces trois années et pour leur aide indispensable concernant la MFT et les affinements Rietveld pour le premier, et la synthèse céramique pour le second. Ce travail n'aurait pu être aussi abouti sans leurs contributions respectives. Les nombreuses discussions scientifiques ainsi qu'un sens de l'humour partagé et, avouons-le, de qualité souvent discutable, ont été une satisfaction constante tout au long de ma présence au laboratoire.

Au sein du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques, je souhaite également remercier sa directrice Geneviève Pourroy, pour les discussions sur les oxydes de fer, Pierre Rabu pour nos discussions sur la diffraction des rayons X, et Silviu Colis pour m'avoir rendu jaloux de son talent en préparation d'échantillons MET et pour son fameux « C'est Ta Thèse, c'est Ton Problème ». Je remercie Cédric Leuvrey pour les nombreuses images MEB, et pour nos discussions sur la quantification des espèces. Je remercie également Didier Burger pour les mesures ATG/ATD, Jeannot Stoll pour la mécanique (une bonne retraite à lui !), et enfin Sylvie Maingé, pour m'avoir assisté dans toutes les démarches administratives qui, grâce à ses

compétences, ne se sont pas transformées en cauchemar sans fin. Enfin, je souhaite remercier toutes les personnes du département pour avoir participé à cette ambiance si particulière, et bien évidemment à notre « Aquarium », source du breuvage caféiné que je me suis parfois surpris souhaiter avoir en intraveineuse.

L'IPCMS est une véritable fourmilière de talents et de compétences, et je m'estime chanceux d'avoir pu en côtoyer un nombre conséquent. Je souhaite donc tout d'abord remercier l'équipe technique de l'ablation laser, sans qui, bien que j'aie pu souvent râler au sujet des pannes continues, ne tournerait pas. Ainsi, un grand merci à Gilles Versini pour sa présence quotidienne, et les nombreuses discussions partagées dans la salle de PLD, rythmées par la douce mélodie du laser. Merci à Sophie Barre pour les programmes d'ablation, ainsi que pour les images AFM. Je voudrais exprimer ma gratitude envers Jean-Pierre Vola, Olivier Crégut et Gauthier Dekyndt pour tout ce qu'ils ont fait pour cette manip, que ce soit pendant les pannes que pour son entretien. Je voudrais remercier Corinne Ulhaq-Bouillet pour les images MET, les conseils en préparation d'échantillon, et les pauses café prises ensemble pour maudire les pannes de manips. Je souhaite aussi remercier Salia Cherifi et Romain Jarrier pour les mesures électriques macroscopiques, les discussions fructueuses sur les phénomènes de conduction, et grâce à qui je peux désormais dire, de façon assez incongrue, que voir deux pics de retournement sur une courbe fut l'un des grands bonheurs de ces trois dernières années. Je remercie également Bohdan Kundys pour les mesures de polarisation électrique sur le matériau massif. Je remercie les membres de l'équipe Théorique, Daniel Stoeffler, Fatima Ibrahim et Mebarek Alouani pour les calculs de polarisation et de désordre cationique, et pour avoir toujours trouvé le temps d'éclaircir les nombreuses zones d'ombre qui subsistent pour un pur expérimentateur comme moi. Enfin, je souhaite remercier Christian Mény et Alain Derory pour leur assistance sur les mesures magnétiques.

Je m'estime extrêmement chanceux d'avoir pu également profiter de très nombreuses collaborations extérieures, qui ont toujours apporté de nouveaux éléments à l'accomplissement de ce travail. Ainsi, je remercie tout d'abord Gilles André et Florence Porcher du LLB, pour les mesures de diffraction des neutrons, et les discussions sur les affinements. Mes remerciements vont aussi à Pascale Ronot et Anne Boos, qui ont réalisé les

mesures d'ICP-AES. Je remercie vivement Jens Kreisel du Minatec Grenoble, dont la bonne humeur et les nombreux conseils m'ont été d'une très grande aide, pour les mesures de spectroscopie Raman. Un grand merci à Ingrid Infante et Brahim Dkhil du LSPMS (Centrale Paris) pour les mesures de diffraction RXs en température, ainsi que pour les discussions fructueuses pendant l'E-MRS. Je remercie également Brice Gautier, David Albertini, Nicolas Baboux et Maksym Iazykov, de l'INL, pour les mesures électriques locales, et nos longues discussions téléphoniques sur le dopage au magnésium. Je remercie Marjana Lezaïc et Konstantin Ruschanskii du PGI pour leurs calculs et les discussions passées et à venir. Je souhaite remercier Sukgeun Choi du NREL (USA) pour les mesures de spectroscopie ellipsométrique et surtout les discussions qui ont suivies, ainsi que pour son extrême disponibilité et la précision de ses explications. Enfin, je veux remercier Ranhee Shin, Jihye Lee et William Jo, de l'université d'Ewha (Corée du Sud), pour les échanges scientifiques ainsi que pour les échanges personnels.

D'un point de vue plus personnel, je souhaite tout d'abord remercier les différents étudiants stagiaires qui ont participé à ce projet et ont partagé mes frustrations quotidiennes : Emmanuel Autissier, pour sa prise en main du Rigaku et le début de l'étude optique, sans oublier nos McDo's du midi, à qui je souhaite bon vent au CEA. Amane Abdoun, que je remercie de sa bonne humeur constante et pour son étude de la faisabilité de recuits sous atmosphère qui, même si je n'ai pu m'y intéresser, s'avèrera être particulièrement intéressante. Olivier Marconnot, pour ses nombreux essais de préparation MET et pour les discussions sur la cristallographie et les propriétés électriques. Et enfin Anna Demchenko, qui reprend le flambeau de l'étude sur GFO, pour sa joie de vivre sans bornes, et pour ses nombreuses attentions (dont le Ritter Sport Pfeffermint, ce pêché mignon si calorique). Je lui souhaite bonne chance pour ses années de thèse à venir.

Je remercie mes collègues de bureau avec qui j'ai partagé tant de moments. Un grand merci à Delphine Toulemon, qui me côtoie depuis six ans maintenant, et à qui j'adresse mes plus sincères félicitations pour l'heureux évènement à venir. A Marc Lenertz pour nos frustrations communes sur l'ablation laser (« Encore une panne... ») et sur le Rigaku. Un petit clin d'œil à

Julien Joughannaud pour nos discussions de bureau à bureau, en sifflotant un air bien connu, et une pensée particulière pour Zo Raolison, pour les nombreux fous rires partagés.

La thèse n'aurait pas été ce qu'elle fut sans les repas au RU partagés en compagnie de Thibaud, Pierre-Antoine, Xavier et Mickaël. Je ne peux oublier de mentionner les nombreuses pauses café partagées avec Alexandru, collègue de l'ICS et ami de longue date, où nous avons maintes fois refait le monde, et échoué autant de fois, ainsi que nos conversations souvent passionnées sur le cinéma. Un grand merci à mes colocataires de l'Embuscade, pour avoir rendu les périodes moroses un peu plus supportables, et les périodes de joie encore plus satisfaisantes. Une mention toute particulière à Mathieu, pour nos délires en commun, nos discussions de toutes natures, et pour notre rythme de vie à 25 ans certes peu original mais tellement épanouissant. Je remercie Didier, pour l'hébergement à Grenoble et tous les souvenirs partagés depuis huit ans : la prépa semble aujourd'hui bien loin ! Un grand merci à Clara pour sa relecture du manuscrit. Je remercie Lisa pour notre entente pendant les trois années passées à l'école, qui n'auraient été en rien comparables si nous ne nous étions pas rencontrés. Ne pouvant malheureusement pas les citer toutes, je souhaite remercier les personnes rencontrées depuis mon arrivée il y a six ans maintenant. Tout aurait été différent sans elles, et je ne le souhaite pas le moins du monde. Je souhaite également adresser une pensée particulière aux divers enseignants qui ont jalonné mon parcours, en me donnant le goût pour les Sciences et l'Enseignement, en particulier Christine Potin et Pascal Doré, professeurs de Physique en prépa PC au Lycée Jacques Amyot de Melun.

Enfin, je remercie mes familles recomposées pour leur présence durant toutes ces années, et même si les choses n'ont certes pas toujours été roses, je suis heureux de pouvoir dire que j'ai pu compter sur leur soutien indéfectible. Une pensée forcément plus spéciale s'adresse à mes parents, qui ont certes cessé de chercher à comprendre ce que je faisais il y a bien longtemps, mais sans qui ces lignes ne seraient pas écrites aujourd'hui. Je ne pourrai jamais totalement leur exprimer ma gratitude de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 – Matériaux multiferroïques et magnétoélectriques	7
I. Propriétés magnétiques des matériaux	11
II. Propriétés électriques des matériaux.....	15
III. Autres ordres ferroïques	21
IV. Multiferroïsme.....	22
V. Couplage des ordres ferroïques	31
VI. Vers les applications.....	40
VII. Développements récents.....	43
Références bibliographiques	46
Chapitre 2 – Etat de l’art de la famille de composés $Ga_{2-x}Fe_xO_3$.....	49
I. Méthodes de synthèse du matériau massf.....	53
II. Propriétés structurales.....	54
III. Propriétés magnétiques.....	61
IV. Propriétés optiques.....	64
V. Propriétés électriques	65
VI. Propriétés magnétoélectriques	68
VII. Dopage du composé $GaFeO_3$	70
VIII. Le composé $GaFeO_3$ en couches minces.....	71
Conclusion	76
Références bibliographiques	77
Chapitre 3 – Dispositifs expérimentaux	79
I. L’ablation laser pulsée.....	82
II. Analyses structurales	86
III. Magnétométrie SQUID	95
IV. Caractérisations électriques	96
V. Détermination des compositions	99

Références bibliographiques	102
Chapitre 4 – Etude de la polarisation et des transitions structurales dans $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	103
I. Etude du ferrite de gallium sous forme massive.....	105
I. 1. Elaboration des poudres.....	105
I. 2. Propriétés structurales	111
I. 3. Propriétés magnétiques	114
I. 4. Propriétés optiques	115
I. 5. Positions atomiques	120
I. 6. Mesures électriques sur poudres	141
II. Couches minces du ferrite de gallium	146
II. 1. Caractérisation structurale des couches étudiées.....	147
II. 2. A la recherche d'une transition de phase.....	150
II. 3. Désordre cationique en couches minces	160
Conclusion	168
Références bibliographiques	169
Chapitre 5 – Etude du dopage par substitution cationique	169
I. Dopage au scandium	173
I. 1. Motivation de la substitution	173
I. 2. Etude sur le matériau massif.....	173
I. 3. Couches minces.....	177
II. Dopage au magnésium.....	187
II. 1. Motivations de la substitution	187
II. 2. Matériau massif.....	188
II. 3. Couches minces	193
Conclusion	211
Références bibliographiques	212
Conclusion générale	213
Production scientifique	217

Introduction générale

Les matériaux multiferroïques dans lesquels coexistent les ordres magnétiques et électriques offrent des possibilités nouvelles à haut potentiel applicatif. Lorsque les ordres sont découplés, on peut envisager des mémoires à quatre états, tandis que lorsque les ordres sont couplés (par effet magnétoélectrique), le développement d'un nouveau type de mémoires, les ME-RAMs (MagnetoElectric Random Access Memories), est possible. Ces mémoires dans lesquelles l'aimantation est contrôlée par l'application d'un champ électrique présentent à la fois les avantages des mémoires ferroélectriques (Ferroelectric-RAMs), tels qu'une faible consommation énergétique pour l'écriture, et ceux des mémoires magnétiques (Magnetic-RAMs) tels que l'absence de phénomène de fatigue. Les conditions d'existence de ces matériaux étant nombreuses et exigeantes, le nombre de candidats est limité. De plus, très peu de matériaux présentent ces propriétés à température ambiante, élément primordial pour une mise en application technologique viable. L'un des très rares candidats à l'intégration dans de tels dispositifs d'enregistrement est le ferrite de bismuth BiFeO_3 . Ce composé multiferroïque présente des températures de mise en ordre bien supérieures à l'ambiante, mais son ordre magnétique est de type antiferromagnétique. Son utilisation dans des dispositifs requiert donc son couplage avec une couche supplémentaire ayant une aimantation nette non nulle.

Afin d'élargir la gamme des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques répertoriés, et avec pour objectif la minimisation du nombre de couches nécessaires dans les dispositifs, nous avons choisi de nous intéresser à la famille de composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (GFO). Ces composés cristallisent dans une structure orthorhombique, différente de la structure pérovskite habituellement adoptée par les matériaux multiferroïques, et présentent un caractère polaire et ferrimagnétique, avec une température de Néel supérieure à la température ambiante pour une teneur en fer supérieure à $x = 1,2$. Ses propriétés magnétoélectriques sont connues depuis 1965 pour le matériau massif, et il présente un important effet magnétoélectrique optique qui permettrait son utilisation dans le domaine de l'optoélectronique. De plus, ses propriétés de photocatalyseur ayant récemment été utilisées pour produire du dihydrogène par décomposition d' H_2O sous l'action d'un rayonnement lumineux dans le visible, son potentiel applicatif n'est plus à démontrer. Néanmoins, les

propriétés électriques du matériau sont encore mal connues : il n'existe aucune réelle caractérisation expérimentale de sa polarisation et son caractère ferroélectrique, bien qu'autorisé par son groupe d'espace, n'a jamais pu être vérifié expérimentalement.

La mise en application technologique de ce matériau passera par la réalisation de dispositifs à base de couches minces. La faisabilité de dépôts de GFO orientés $(0k0)$ sur différentes électrodes conductrices par ablation laser pulsée (PLD) a été déterminée lors d'un précédent travail de thèse réalisé au laboratoire. Le dépôt sur Pt (111) a permis d'obtenir une croissance parfaitement orientée avec un nombre minimum de variants cristallographiques (trois) dans le plan. La température de Néel des couches minces du ferrite de gallium peut atteindre 370 K pour une composition en fer égale à $x = 1,4$, ce qui fait de ce matériau l'un des rares candidats à présenter un ordre ferrimagnétique à température ambiante. En revanche, les forts courants de fuite rendent la caractérisation des propriétés électriques des couches minces très difficile.

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit est d'élargir la connaissance des propriétés électriques de la famille de composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ et si possible de les contrôler. Les principales informations recherchées concernent l'existence d'une polarisation, sa valeur, sa température de mise en ordre et enfin sa réversibilité. Nous avons, pour atteindre ces objectifs, mené des études aussi bien sur matériau massif que sur couches minces. Notre stratégie a été de rechercher d'éventuelles transitions de phase, qui pourraient être indicatrices de la mise en ordre électrique du matériau ; d'étudier les positions des ions afin d'évaluer la polarisation attendue et enfin de mesurer cette polarisation. Les courants de fuite constituant un obstacle à une mesure correcte des propriétés électriques des couches minces, nous nous sommes attachés à les réduire à l'aide d'un dopage par substitution. Nous avons également cherché à déformer la maille de façon anisotrope afin d'exacerber sa polarisation.

Dans ce manuscrit, le premier chapitre décrit les différents types de matériaux multiferroïques et magnétoélectriques existants, ainsi que les nouveaux types de dispositifs auxquels ils ouvriraient la voie.

Le chapitre 2 présente un état de l'art concernant le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Sont tout d'abord présentées ses propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétoélectriques

sous forme massive. Les quelques exemples de dopage de ce composé présents dans la littérature sont ensuite exposés. Enfin, nous mentionnons les précédents résultats obtenus sur couches minces.

Le chapitre 3 présente une vue d'ensemble des techniques d'élaboration et d'analyses utilisées dans cette thèse. Les descriptions tendent à orienter le lecteur sur les raisons qui nous ont poussés à les employer, ainsi que les conditions spécifiques dans lesquelles les expériences ont été réalisées.

Le chapitre 4 traite de l'étude du composé GFO non dopé, d'abord en matériau massif, puis sous forme de couches minces. Nous présenterons dans un premier temps l'élaboration des composés massifs sous forme de poudres et pastilles frittées par la méthode céramique. Nous nous sommes ensuite intéressés à la détermination des positions atomiques dans ces poudres par diffraction neutronique, ainsi que par une voie alternative combinant théorie du champ moyen et mesures magnétiques. Nous avons également mis en place une étude expérimentale de la polarisation. Dans un second temps, nous aborderons les problématiques de transition de phase et de désordre cationique dans les couches minces, par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et spectroscopie ellipsométrique.

L'étude du dopage par substitution du fer par deux éléments, tant sous forme massive que de couches minces, constitue l'objet du chapitre 5. Tout d'abord sont présentés les résultats du dopage par le scandium, visant à exacerber la polarisation spontanée du matériau par déformation anisotrope de la maille de GFO. Ensuite, la réduction des forts courants de fuite par le dopage au magnésium est investiguée. Des mesures de polarisation et de magnétoélectricité ont été effectuées, et une attention particulière a été portée sur les mécanismes de conduction dans les couches minces de GFO.

Enfin, seront présentées une conclusion générale résumant les résultats importants de ce travail, ainsi qu'une liste de perspectives sur les études futures restantes, afin d'optimiser la connaissance du matériau.

Chapitre 1

Matériaux multiferroïques et magnétoélectriques

I. Propriétés magnétiques des matériaux	11
I. 1. Absence d'ordre	11
I. 1. a. Le diamagnétisme	11
I. 1. b. Le paramagnétisme	11
I. 2. Existence d'un ordre	11
I. 2. a. Le ferromagnétisme	11
I. 2. b. L'antiferromagnétisme	12
I. 2. c. Le ferrimagnétisme	13
I. 3. Les mécanismes	13
II. Propriétés électriques des matériaux.....	15
II. 1. Absence d'ordre	15
II. 2. Existence d'un ordre.....	16
II. 2. a. Ferroélectricité	16
II. 2. b. Expression de la polarisation	19
II. 2. c. Ferroélectriques relaxeurs.....	20
III. Autres ordres ferroïques.....	21
IV. Multiferroïsme	22
IV. 1. Définition	22
IV. 2. Multiferroïques ferromagnétiques-ferroélectriques.....	23
IV. 2. a. Conditions d'existence	23
IV. 2. b. Matériaux multiferroïques ferroélectriques « propres »	25
IV. 2. c. Matériaux multiferroïques ferroélectriques « impropres »	26
IV. 3. Exemples de matériaux multiferroïques	27
IV. 3. a. Les matériaux multiferroïques ferroélectriques « propres »	27
IV. 3. b. Les matériaux multiferroïques ferroélectriques « impropres ».....	27
IV. 3. b. i. Les impropres géométriques	27

IV. 3. b. ii. Les impropres magnétiques.....	29
V. Couplage des ordres ferroïques.....	31
V. 1. Effet magnétoélectrique	32
V. 1. a. Considérations thermodynamiques.....	32
V. 1. b. Symétrie.....	34
V. 1. c. Mécanismes.....	35
V. 2. Exemples de matériaux magnétoélectriques	36
V. 2. a. La découverte de l'effet magnétoélectrique avec Cr ₂ O ₃ et les boracites.....	36
V. 2. b. Les magnétoélectriques multiferroïques propres	36
V. 2. c. Les magnétoélectriques multiferroïques impropres	37
V. 2. c. i. Les manganites hexagonales	37
V. 2. c. ii. Les manganites orthorhombiques	38
V. 2. c. iii. Les composés RMn ₂ O ₅	39
VI. Vers les applications	40
VI. 1. Mémoires magnétiques : M-RAM.....	40
VI. 2. Mémoires ferroélectriques : Fe-RAM	41
VI. 3. Mémoires multiferroïques : MF-RAM.....	41
VI. 4. Mémoires Magnétoélectriques ME-RAM.....	42
VII. Développements récents.....	43
VII. 1. Hétérostructures	43
VII. 1. a. Hétérostructures horizontales.....	43
VII. 1. b. Hétérostructures verticales	44
VII. 1. c. Nanostructures auto-assemblées :	44
VII. 2. A la frontière des domaines.....	44
Références bibliographiques	46

I. Propriétés magnétiques des matériaux

I. 1. Absence d'ordre

I. 1. a. Le diamagnétisme

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

I. 1. b. Le paramagnétisme

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

I. 2. Existence d'un ordre

I. 2. a. Le ferromagnétisme

Un composé ferromagnétique est un matériau qui subit une transition d'une phase haute température sans moment magnétique macroscopique vers une phase basse température caractérisée par l'apparition d'une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué.¹ L'aimantation macroscopique résulte du couplage collectif des spins, les moments de tous les spins alignés de manière aléatoire dans la phase paramagnétique (Figure 1) s'orientant dans la même direction à basse température. Lorsque la température diminue les moments magnétiques s'orientent plus facilement sous l'effet d'un champ extérieur du fait d'interactions d'échange positives. L'aimantation est alors maximale à température nulle. La susceptibilité magnétique augmente ainsi rapidement jusqu'à une certaine température, appelée température de Curie T_c . Au-dessus de T_c , l'aimantation

ferromagnétique spontanée est nulle et le matériau devient paramagnétique. Pour des températures supérieures à la température de transition magnétique $T_c = \theta$, la susceptibilité suit donc la loi de Curie-Weiss :

$$(1) \chi_m = \frac{C}{T - \theta}$$

L'alignement et la réorientation des domaines ferromagnétiques (orientés en champ nul dans des directions différentes) sous l'application d'un champ magnétique H conduisent à une hystérèse des courbes de variation de l'aimantation M et du flux magnétique B . L'existence des domaines ferromagnétiques était prédite depuis 1907 par P. Weiss.^{2,3} La vaste gamme d'applications des matériaux ferromagnétiques est due à leur caractéristique hystérétique. Par exemple, les matériaux magnétiques « durs » (à cycle d'hystérèse large), ayant deux états d'équilibre de l'aimantation, sont utilisés pour le stockage magnétique des données. En revanche, les matériaux ayant un cycle d'hystérèse autorisant l'échange rapide des états d'aimantation (matériaux magnétiques doux) sont utilisés pour les noyaux de transformateurs.

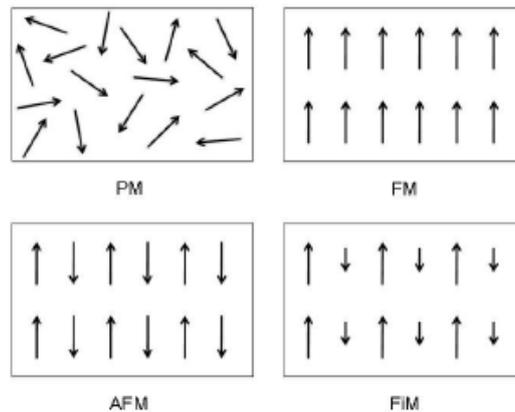


Figure 1. Les différentes classes d'ordres magnétiques PM – Paramagnétisme, FM – Ferromagnétisme, AFM – Antiferromagnétisme et FiM - Ferrimagnétisme

I. 2. b. L'antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, en dessous d'une température de transition appelée température de Néel, il y a apparition de deux sous-réseaux. Les moments magnétiques sont orientés, dans les cas les plus simples, de façon antiparallèle d'un sous réseau à l'autre (du fait d'interactions d'échange négatives), et de façon parallèle au sein d'un même sous-réseau. Les aimantations résultantes des deux sous-réseaux sont ainsi de même amplitude et s'opposent : par conséquent ces matériaux n'ont aucun moment magnétique résultant. Ils s'avèrent être

intéressants car ils offrent la possibilité d'avoir plusieurs états de minimum d'énergie. Contrairement aux interactions ferromagnétiques, les interactions antiferromagnétiques peuvent conduire à plusieurs états fondamentaux. Un des phénomènes ayant un rôle primordial dans la « sélection » d'un certain état fondamental antiferromagnétique est la frustration géométrique, qui constitue l'incapacité du système à trouver un état unique de minimum d'énergie. Il existe plusieurs classes d'antiferromagnétiques, les principales étant résumées dans la Figure 2. Au-dessus de la température de Néel, le comportement est de type paramagnétique.

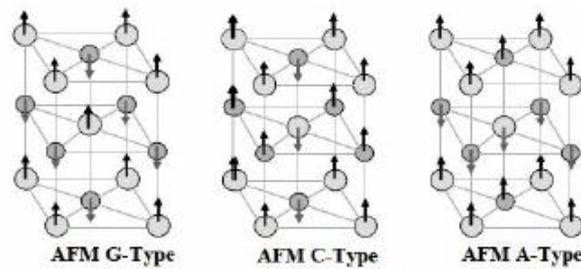


Figure 2. Schéma de l'arrangement des moments magnétiques au sein d'un matériau antiferromagnétique

I. 2. c. Le ferrimagnétisme

Un matériau ferrimagnétique est un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les aimantations résultantes des deux sous-réseaux ne se compensent pas. Une aimantation spontanée peut alors apparaître dans ce type de matériaux en-dessous de la température de Néel, comme dans le cas des matériaux ferromagnétiques.

I. 3. Les mécanismes

L'ordre magnétique à longue distance apparaît à basse température suite au couplage magnétique entre les atomes porteurs de spin de la maille cristallographique. Il existe plusieurs mécanismes d'échange: échange direct, échange RKKY, double échange et super-échange. L'interaction entre les moments magnétiques S_i et S_j s'exprime à l'aide du Hamiltonien de Heisenberg

$$(2) \quad H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$

où J_{ij} représente la constante d'échange. Dans le cas d'interactions ferromagnétiques ce paramètre est positif, alors qu'il prend des valeurs négatives pour les interactions antiferromagnétiques.

Pour les composés de métaux de transition M, l'ordre magnétique est généralement créé via un mécanisme de super-échange (dit de Kramers-Anderson). L'interaction entre deux ions métalliques voisins est réalisée par l'intermédiaire d'un anion non-magnétique, tels que les ions O^{2-} dans le cas des oxydes (ou bien S^{2-} dans les sulfures, Br^- dans les bromures, Cl^- dans les chlorures ou encore F^- dans les fluorures), car la distance entre les orbitales 3d des ions magnétiques ne permet pas de recouvrement direct.

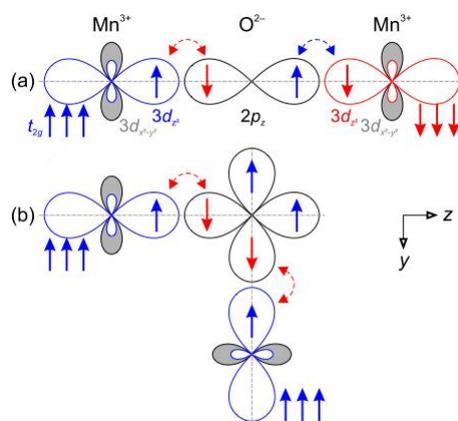


Figure 3. Super-échange et règles de Goodenough-Kanamori-Anderson⁴, symbolisées pour l'échange magnétique entre les orbitales 3d de deux cations de Mn^{3+} via l'orbitale 2p d'un anion O^{2-} . En fonction de l'occupation électronique et de l'angle d'interaction, la résultante peut être (a) antiferromagnétique ou (b) ferromagnétique⁵

La nature du couplage par l'intermédiaire d'un tel ligand anionique dépend fortement de l'angle de liaison M-O-M. Généralement, si cet angle est égal à 180° , l'interaction sera de type antiferromagnétique.⁶ Un état excité est formé, où un double transfert de charge a lieu entre le ligand et le métal avec pour effet un antiparallélisme des spins des cations voisins. En revanche, si l'angle a une valeur de 90° , un état fondamental de type ferromagnétique sera favorisé. La nature du couplage dépend également du recouvrement des orbitales atomiques occupées qui participent au super-échange (Figure 3). L'angle limite entre les deux types de recouvrements a été estimé à environ 96° .⁷

Il existe également d'autres types d'ordres magnétiques, comme l'ordre hélicoïdal, et le comportement verre de spin (spin-glass).⁸ Le premier sera décrit plus loin (dans le cas du

BiFeO₃), quant au second il peut être décrit comme une dispersion d'impuretés magnétiques disposées au hasard dans le matériau. À chaque impureté est associé un spin, et le couplage entre ces différents spins peut être plus ou moins intense - attractif ou répulsif - en fonction de la distance qui les sépare. Ces couplages sont dits gelés, ou indépendants du temps (« quenched »). Une analogie avec le verre, qui possède un grand nombre d'états métastables de basse énergie, peut être présentée : quand le verre refroidit, il est généralement bloqué, non pas dans l'état fondamental mais dans un de ces états métastables de basse énergie. Il en va de même des verres de spins qui possèdent un paysage composé d'un grand nombre d'états métastables dans les basses énergies. Un tel ordre magnétique met un temps non négligeable pour franchir les différentes barrières et rejoindre finalement l'état fondamental : on parle alors de vieillissement. Les réalisations pratiques des verres de spin consistent en des matériaux faits d'atomes magnétiques entre lesquels les interactions sont aléatoirement ferro- ou antiferromagnétiques. La situation la plus connue est celle d'alliages inter-métalliques, obtenus par la dilution d'un faible pourcentage d'atomes magnétiques dans une matrice métallique non-magnétique ; d'autres verres de spin, aux propriétés strictement équivalentes, sont obtenus par dilution de composés magnétiques isolants. Dans ces systèmes, les moments magnétiques ne peuvent satisfaire simultanément les interactions magnétiques contradictoires auxquelles ils sont soumis par leurs voisins. Cette frustration conduit à l'existence d'une multitude d'états métastables, séparés par des barrières d'énergie de tailles diverses, qui dominent le comportement magnétique des verres de spin.

II. Propriétés électriques des matériaux

II. 1. Absence d'ordre

Les matériaux diélectriques sont électriquement isolants, mais tout de même susceptibles de présenter une polarisation, résultant de l'alignement de dipôles en présence d'un champ électrique. Lorsqu'à champ électrique nul, aucune polarisation n'est présente, on parle de matériau paraélectrique. Dans ce type de matériau, il est possible de générer une polarisation, c'est-à-dire d'accumuler les charges au niveau des interfaces, en appliquant un champ

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

$$(3) \quad P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide, E le champ électrique et P la polarisation.

II. 2. Existence d'un ordre

Il est possible de faire une analogie entre les ordres magnétique et électrique, où un matériau présentant une polarisation réversible sera dit ferroélectrique. Les matériaux pyroélectriques qui présentent une polarisation variant avec la température mais n'étant pas réversible, n'ont pas d'équivalents magnétiques. La Figure 4 présente la hiérarchie des propriétés électriques en fonction du groupe de symétrie des matériaux. Parmi les vingt-et-un groupes de symétrie non-centrosymétriques, vingt sont piézoélectriques, c'est-à-dire qu'une contrainte mécanique induit une polarisation et une polarisation induit réciproquement une déformation. Dix de ces groupes sont polaires et autorisent la pyroélectricité.

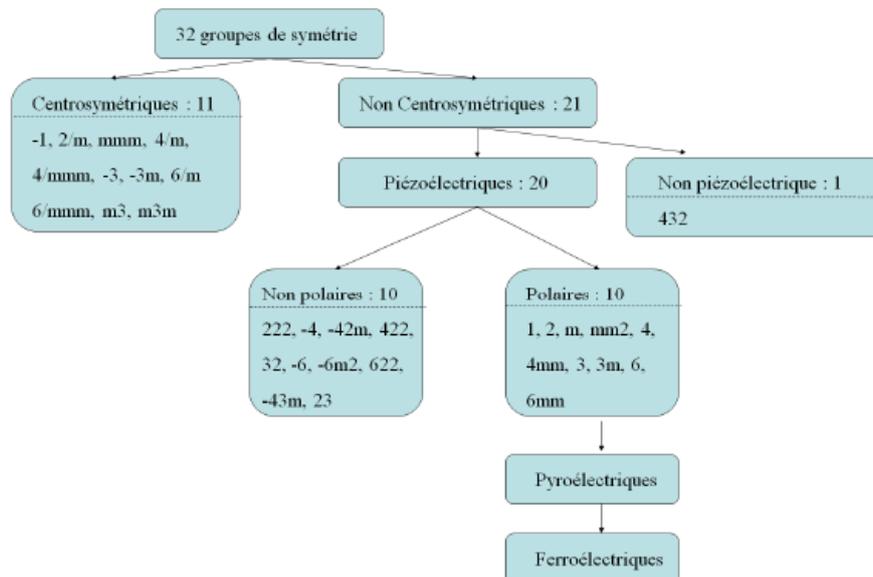


Figure 4. Hiérarchie des ordres électriques et groupes de symétrie correspondants

II. 2. a. Ferroélectricité

Par analogie avec le ferromagnétisme, un composé ferroélectrique est défini comme un matériau qui subit une transition d'une phase haute température, associée à un comportement diélectrique standard, vers une phase basse température caractérisée par l'apparition d'une

polarisation spontanée pouvant être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur.^{1,9} Il est alors possible d'observer des cycles d'hystérèses ferroélectriques avec les grandeurs de polarisation rémanente P_R , polarisation à saturation P_S et champ coercitif E_C .

Pour la plupart des matériaux, la ferroélectricité est due à un déplacement de certains atomes de la structure qui désolidarise le centre de gravité des charges positives / négatives. La conséquence directe est l'apparition de dipôles électriques entre les centres de charges positives / négatives. L'alignement de ces dipôles est à l'origine de la polarisation électrique macroscopique. La plupart des caractéristiques propres aux ferroélectriques sont analogues à celles des matériaux ferromagnétiques : il existe une température de Curie au-dessus de laquelle la polarisation spontanée s'annule et l'état fondamental de type paraélectrique (distribution aléatoire de dipôles électriques) est retrouvé. Une transition de phase ferroélectrique est souvent associée à l'existence d'anomalies des propriétés diélectriques à la température de transition (étude par mesures de constante diélectrique ou de polarisation). Sous l'application d'un champ électrique extérieur E , on constate également l'apparition d'un cycle d'hystérésis de la polarisation électrique $P(E)$ et de la densité de flux électrique $D(E)$. Les propriétés hystérétiques des matériaux ferroélectriques sont à l'origine de leurs applications: condensateurs (haute perméabilité diélectrique due à la concentration de la densité de flux électrique), transducteurs électromécaniques, actionneurs (le changement de la polarisation électrique est souvent accompagné d'une modification de la forme du matériau ferroélectrique) et mémoires RAM ferroélectriques. Les matériaux ferroélectriques les plus étudiés et utilisés pour ces applications sont les oxydes de type pérovskite, ABO_3 , ayant une structure de symétrie cubique. Au centre de la structure pérovskite cubique se trouve un cation de faible rayon (B), situé au sein d'un octaèdre dont les sommets sont des atomes d'oxygène. Les sommets du cube sont occupés par les cations plus lourds (A).

Un exemple commun de matériau ferroélectrique est le titanate de baryum $BaTiO_3$. Celui-ci possède une structure cristallographique de type pérovskite. A haute température, c'est la phase cubique qui est observée. Lorsque la température décroît, $BaTiO_3$ subit une série de transitions structurales (cubique - quadratique - orthorhombique - rhomboédrique) et la structure cubique de type pérovskite est déformée. Dans la phase de basse température, le

cation B ne se trouve plus au centre du cube, et ainsi dans le cas du titanate de baryum, c'est le cation Ti^{4+} qui subit un décalage de la position centrale du cube. L'origine de ce déplacement est l'hybridation des orbitales métalliques 3d pointant vers les oxygènes (orbitales 2p), qui mène à la déformation des octaèdres d'oxygène (Figure 5).

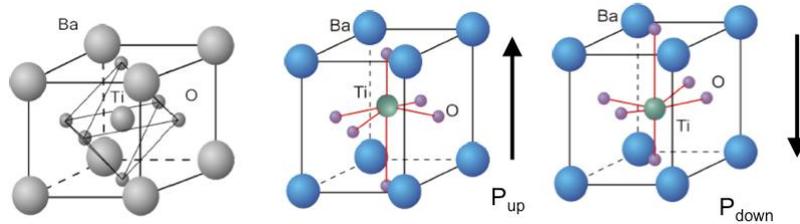


Figure 5. Structure de la pérovskite $BaTiO_3$ (un exemple classique de matériau ferroélectrique)

L'existence d'une polarisation électrique spontanée au sein d'un matériau est normalement conditionnée par l'absence d'un centre de symétrie de la structure cristallographique. Cependant, il est possible d'observer une transition ferroélectrique dans des matériaux ayant une structure cristallographique centrosymétrique et dans ce cas, la ferroélectricité est associée à une rupture de symétrie. A basse température, la structure de haute symétrie devient instable et le système bascule vers une phase de plus basse symétrie. Cette transition s'accompagne d'un déplacement des ions en dehors de leur position à haute température et voit l'apparition d'un ordre ferroélectrique à longue portée.

Selon la nature des atomes et leur arrangement dans la structure cristalline, les électrons dans un milieu diélectrique ne peuvent pas se déplacer sur de larges distances. C'est pourquoi différents types de polarisation existent :

- Polarisation électronique : Tous les matériaux présentent cette caractéristique. Elle résulte d'une oscillation des charges par rapport au noyau sous l'influence d'un champ électrique. Compte tenu de la masse d'un électron, ces oscillations apparaissent à très haute fréquence, *i.e.* au-dessus de 10^{14} à 10^{16} Hz.
- Polarisation ionique : Seuls les matériaux avec des liaisons ioniques peuvent présenter cette caractéristique qui est due au déplacement du cation dans une direction et de l'anion dans une autre, ce qui résulte en la formation de dipôles. Les fréquences où apparaît cette polarisation sont de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} Hz.

- Polarisation dipolaire (ou polarisation d'orientation) : Seuls les composés présentant une polarisation spontanée possèdent ce type de polarisation. Elle est décrite comme la rotation de dipôles lorsqu'est appliqué un champ électrique. On l'observe dans le domaine des ondes radios (10^3 à 10^{11} Hz).
- Polarisation aux interfaces (présence de charges ponctuelles) : Elle est due à l'accumulation de charges aux interfaces de systèmes, on la trouve présente à de faibles fréquences ($< 10^2$ Hz).

II. 2. b. Expression de la polarisation

Comme on vient de le voir, chaque type de polarisation apparaît dans son propre domaine de fréquences. Lorsque la fréquence augmente, le nombre de mécanismes impliqués diminue. Il est très difficile de déterminer les mécanismes aux basses fréquences. La polarisation est proportionnelle au champ selon l'équation :

$$(4) \quad P = \varepsilon_0 \chi_{ij} E + \varepsilon_0 E$$

où χ_{ij} est le tenseur de susceptibilité et ε_0 la permittivité électrique du vide ($\varepsilon_0 \approx 8,8541 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$). Ce tenseur est réduit à une grandeur scalaire pour des matériaux isotropes et homogènes (les céramiques par exemple) et devient :

$$(5) \quad P = \varepsilon_R E$$

La permittivité diélectrique décrit la réponse d'un matériau sous application d'un champ électrique.

$$(6) \quad \varepsilon = (1 + \chi) \varepsilon_0 = \varepsilon_R \varepsilon_0$$

Si un champ sinusoïdal est appliqué à un matériau diélectrique, les mécanismes de polarisation vont impliquer des décalages de phase δ entre le champ appliqué et la polarisation dépendants du temps de relaxation des mécanismes. Les « pertes diélectriques », également appelées $\tan \delta$, représentent le ratio entre l'énergie dissipée et l'énergie apportée au système.

II. 2. c. Ferroélectriques relaxeurs

La différence entre un ferroélectrique conventionnel et un relaxeur peut être décrite par trois singularités (Tableau 1).

Ferroélectrique	Relaxeurs
<p>• Domaines FE macroscopiques</p>	<p>• Domaines nanométriques</p>
<p>Pas de domaines polaires pour $T > T_c$</p>	<p>Domaines polaires persistants pour $T > T_m$</p>
<p>Transitions abruptes Permittivité suit la loi de Curie-Weiss Pas de variations en fréquence</p>	<p>Pics de permittivité larges Forte déviation de la loi de Curie-Weiss Importante dépendance en fréquence</p>
<p>Transition (1er ou 2nd ordre) structurale avec un changement de symétrie à T_c Forte anisotropie optique à T_c</p>	<p>Pas de changement de phase à T_m Absence d'anisotropie optique</p>

Tableau 1. Caractéristiques d'un ferroélectrique classique et d'un ferroélectrique relaxeur¹⁰

Tout d'abord la partie réelle de la permittivité diélectrique ne suit pas la loi de Curie-Weiss au-dessus de T_c . Deuxièmement, les pics de cette grandeur tracés en fonction de la température sont très larges, et la température de transition dépend grandement de la fréquence de la mesure. Enfin, dans le cas d'un ferroélectrique la polarisation est complètement nulle au-delà de T_c , alors que pour un relaxeur la polarisation s'étend bien après la valeur de T_c . Dans le cas d'un relaxeur, les valeurs de polarisation à saturation ne sont pas aussi élevées que dans le cas d'un ferroélectrique, car les domaines sont distribués de façon plus aléatoire. C'est pourquoi les mécanismes de ferroélectricité ne sont pas toujours applicables aux relaxeurs. Il sera généralement plus compliqué de démontrer la présence de ce phénomène dans un matériau polycristallin, à cause de l'absence d'orientations

préférentielles, ce qui explique l'allure arrondie de certaines courbes de polarisation présentes dans les matériaux massifs (Figure 6). De plus, contrairement à un cas ferroélectrique idéal où la relation

$$(7) \quad Q = 2 P_R A$$

s'applique, avec A la surface du condensateur considéré et P_R la polarisation rémanente, un matériau diélectrique présentant des pertes diélectriques élevées voit l'apparition d'une contribution supplémentaire¹¹, qui dépend du temps de mesure et de la conductivité du matériau, ainsi que du champ électrique appliqué, tel que

$$(8) \quad Q = 2 P_R A + \sigma E A t$$

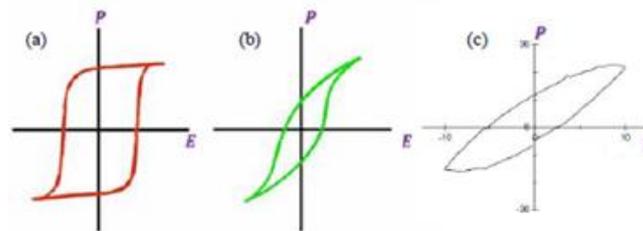


Figure 6. Courbes P - E caractéristiques a) d'un monocristal ferroélectrique b) d'un polycristal ferroélectrique c) d'un diélectrique¹²

III. Autres ordres ferroïques

Deux autres ordres ferroïques peuvent être observés : la ferroélasticité et la ferrotoroïdité. La ferroélasticité représente l'équivalent mécanique au ferromagnétisme et à la ferroélectricité. Sous l'application d'une contrainte extérieure, les matériaux ferroélastiques subissent une déformation mécanique. Celle-ci est caractérisée par un cycle d'hystérèse, qui permet d'induire une déformation réversible. Les matériaux ferroélastiques les plus connus sont les alliages à mémoire de forme, comme certains alliages de nickel et de titane. Ces matériaux sont utilisés par ailleurs comme capteurs de température ou actionneurs en robotique.

La ferrotoroïdité représente un état magnétique caractérisé par un alignement spontané des moments toroïdaux en vortex. B. B. Van Aken *et al.*^{13,14} observent cette propriété pour la première fois dans le composé LiCoPO_4 , un composé magnétoélectrique étudié

précédemment par M. Mercier *et al.*¹⁵ et J. P. Rivera.¹⁶ La représentation classique des moments toroïdaux est une bobine courbée pour former un tore. Le courant induit un champ magnétique circulaire au sein de la bobine, donnant lieu à un moment toroïdal perpendiculaire au champ magnétique. L'état ferrotoroïdique pourrait être imaginé comme un réseau de vortex de moments magnétiques. Les matériaux ferrotoroïdiques peuvent manifester une aimantation spontanée sous l'application d'un champ électrique ($M = \alpha E$) où ils peuvent se polariser électriquement sous l'application d'un champ magnétique ($P = \alpha H$) mais contrairement aux multiferroïques magnétoélectriques, dans lesquels est observé le couplage de deux paramètres d'ordres ferroïques, dans les matériaux ferrotoroïdiques la brisure de la symétrie spatiale et temporelle est assurée par un seul paramètre d'ordre.

IV. Multiferroïsme

IV. 1. Définition

Lorsqu'au moins deux des ordres ferroïques coexistent dans la même phase d'un matériau, la notion de matériau multiferroïque est avancée. A l'origine, seuls les matériaux monophasés présentant cette particularité étaient définis comme tels. La principale motivation générée par ces composés est liée à l'existence de plusieurs états et au passage de l'un à l'autre par l'application de contraintes extérieures. La liste des ordres ferroïques accessibles s'est étoffée au fil des découvertes. On en compte, comme on l'a vu précédemment, maintenant quatre : la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferrotoroïdité et la ferroélasticité. Il doit être noté que dans le cas de composés « antiferroïques » il n'est pas possible d'envisager le renversement des propriétés, du fait de la compensation globale. Une solution est d'envisager ces matériaux comme la combinaison de sous-réseaux indépendants dont l'arrangement mène à une compensation macroscopique. Dans la suite de ce travail, il ne sera question que de la présence connexe et/ou de l'interaction des ordres électrique et magnétique. Le terme multiferroïque désigne habituellement les matériaux présentant les propriétés de ferromagnétisme et ferroélectricité (FM/FE), qui sont les plus intéressants d'un point de vue applicatif, présentant une aimantation et une polarisation spontanées. Cependant, cette définition est généralement étendue aux matériaux présentant les propriétés de

ferrimagnétisme / ferroélectricité (FI/FE) et d'antiferromagnétisme / ferroélectricité (AFM/FE). Cette dernière classe renferme la plupart des matériaux multiferroïques connus à ce jour.

IV. 2. Multiferroïques ferromagnétiques-ferroélectriques

IV. 2. a. Conditions d'existence

La présence simultanée d'un ordre FE/FM est relativement rare parmi les matériaux multiferroïques. Malgré l'intensité des recherches dans ce domaine ce fait peut s'expliquer par deux raisons : l'une provenant de la symétrie, l'autre par une exclusion mutuelle d'ordre électronique.

Du point de vue de la symétrie, la ferroélectricité requiert une rupture de la symétrie spatiale tandis que c'est la symétrie temporelle doit être rompue pour obtenir du magnétisme et un ordre de spins (Figure 7).

Temporelle \ Spatiale	Invariante	Variante
Invariante	 Ferroélastique	 Ferroélectrique
Variante	 Ferromagnétique	 Ferrotoroidique

Figure 7. Symétries et ordres ferroïques¹³

Parmi les cent vingt-deux groupes magnétiques de Shubnikov, seuls treize permettent l'apparition simultanée des deux ordres : 1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm2', m'm'2', 6 et 6m'm', ce qui limite le nombre de structures cristallographiques pouvant manifester un effet multiferroïque (Tableau 2).

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

D : Diamagnétique, paramagnétique ou antiferromagnétique, *FM* : Ferromagnétique, *AFM* : Antiferromagnétique, *FE* : ferro, ferri ou pyroélectrique, *AFE* : Antiferroélectrique, *PE* : Paraélectrique ou antiferroélectriques
Les termes en gras présentent un ferromagnétisme faible

Tableau 2. Récapitulatif des groupes d'espaces de Shubnikov et ordres ferroïques associés^{17,18}

La configuration électronique des atomes présents dans ces structures cristallines spécifiques limite également le nombre de matériaux ferromagnétiques/ferroélectriques. En effet, la ferroélectricité implique en général dans les matériaux la présence d'éléments de transition de configuration électronique d^0 . Le ferromagnétisme quant à lui, nécessite des ions possédant des couches d^n partiellement remplies. En dépit de ces limitations, il existe un certain nombre de matériaux multiferroïques dans lesquels les deux paramètres d'ordre apparaissent simultanément. Ces matériaux se classifient en deux groupes : les multiferroïques de type I et ceux de type II.¹⁹ La classe de multiferroïques de type I comporte les matériaux pour lesquels la mise en place d'ordres magnétique/électrique se fait séparément, même s'il peut exister un faible couplage entre les deux paramètres d'ordre. Pour les multiferroïques de type II la ferroélectricité est induite par le magnétisme, ce qui peut conduire à un couplage fort entre ces propriétés. Beaucoup de travaux sont actuellement en cours et proposent différents mécanismes pour expliquer ce couplage. Comme exemples, l'asymétrie de charges créée par les paires d'électrons non-appariés (BiFeO_3), la non-centrosymétrie issue de l'ordre de charge^{20,21} ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, LuFe_2O_4), la ferroélectricité induite par réarrangement

géométrique²² (YMnO₃), ou bien l'effet Dzyaloshinskii-Moriya inverse²³ (TbMnO₃) peuvent être cités.

IV. 2. b. Matériaux multiferroïques ferroélectriques « propres »

Deux routes conduisant à l'apparition des propriétés multiferroïques sont généralement envisagées dans les ferroélectriques « propres ». Dans le cas des structures pérovskites²⁴, la première consiste à conserver la configuration d⁰ du petit cation A au sein de la structure pérovskite et d'introduire des terres rares aux orbitales f partiellement remplies au niveau des sites cationiques B. Cependant le caractère localisé de ces orbitales peut conduire à des propriétés paramagnétiques. C'est pourquoi la littérature présente principalement des matériaux issus de la seconde voie où le cation B est magnétique et où les propriétés ferroélectriques proviennent de l'activité stéréochimique du cation en site A, de configuration électronique en (ns)² (*e.g.* : Ge²⁺, Sn²⁺, Tl⁺, Pb²⁺, Bi³⁺). La stabilité ferroélectrique des pérovskites est due à un équilibre entre les répulsions à courte distance et la présence de liaisons supplémentaires. Deux mécanismes sont envisagés à ce jour, impliquant tous deux l'effet Jahn-Teller :

- i) une transition du premier ordre, *e.g.* par élongation des octaèdres de ligands, dans le cas d'orbitales 3d partiellement remplies,
- ii) un déplacement du métal de transition hors de la position centrale du polyèdre. On peut également trouver des cas d'hybridation du métal avec les anions environnants, comme dans le cas de BaTiO₃, où une hybridation O 2p – Ti 3d mène à l'obtention d'une phase polaire lorsque l'atome de titane se déplace vers l'oxygène (Figure 8), une partie de la charge de l'anion est transférée vers le métal, menant ainsi à une polarisation plus large que dans le cas d'un composé ionique.

Les ions Bi³⁺ et Pb³⁺ possèdent deux électrons de valence dans une orbitale s, constituant un doublet non liant. Ces ions sont localisés de façon générale dans les sites A des pérovskites, permettant d'utiliser des ions magnétiques dans le site B : l'exclusion mutuelle entre l'ordre ferroélectrique et magnétique est encore une fois indirectement évitée. On peut noter que les deux mécanismes précédents peuvent exister simultanément. Les exemples les plus communs

de ce comportement se trouvent dans les composés BiFeO_3 et BiMnO_3 , où les ions Bi^{3+} apportent l'ordre électrique dû aux deux électrons localisés dans l'orbitale $6s$, menant à un déplacement du cation hors de la position centrale du polyèdre, et l'ion dans le site B (ici Fe^{3+} et Mn^{3+}) mène à un comportement magnétique.

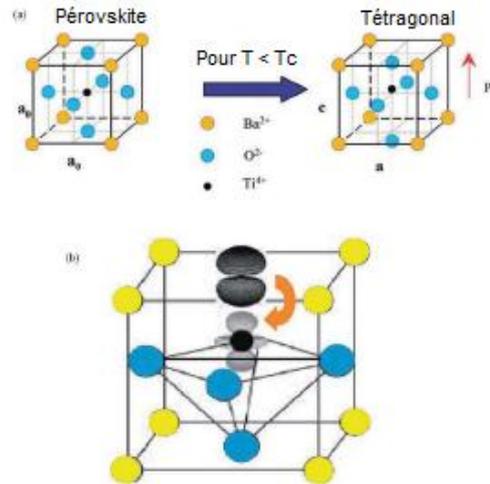


Figure 8. (a) Structures de la phase à haute température paraélectrique (gauche) et ferroélectrique à basse température (droite) de la pérovskite BaTiO_3 . Dans la phase ferroélectrique, les cations de titane situés dans le site B sont déplacés hors de la position centrosymétrique, générant une polarisation spontanée (b) effet du doublet électronique non liant au niveau orbitaire (Thèse F. Vitucci, Université de Tours)

IV. 2. c. Matériaux multiferroïques ferroélectriques « impropres »

La coexistence des ordres magnétique et électrique est également observée dans les matériaux ferroélectriques « impropres », de type ferroélectriques magnétiques. Dans ce type de matériaux, comme par exemple les manganites RMnO_3 orthorhombiques, l'apparition d'une polarisation est due à la présence d'un sous-réseau d'ions magnétiques en arrangement frustré.²⁵ Dans un réseau magnétique où les cations sont couplés de façon antiferromagnétique, il existe des positions où le couplage favorable antiferromagnétique ne peut être satisfait. On parle alors de réseau magnétiquement frustré. L'énergie magnétoélastique tendant à minimiser l'interaction d'échange, favorise le déplacement d'ions dans la structure afin de limiter le couplage ferromagnétique. Le déplacement généré a pour conséquence la brisure de la centrosymétrie.

IV. 3. Exemples de matériaux multiferroïques

IV. 3. a. Les matériaux multiferroïques ferroélectriques « propres »

Le BiFeO_3 cristallise dans une structure pérovskite distordue appartenant au groupe d'espace $R3c$. La polarisation apparaît le long de la direction $[111]$, avec une $T_c = 1103$ K et une polarisation de quelques $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans les monocristaux, cette valeur pouvant être proche de $80 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans les couches minces.²⁶ L'ordre magnétique est antiferromagnétique de type G, la température de Néel associée étant de 643 K. Les moments du fer sont alors alignés parallèlement dans les plans (111) et de façon antiparallèle d'un plan à l'autre. L'axe antiferromagnétique décrit une cycloïde au sein du matériau²⁷ avec une période de 62 nm, qui empêche l'apparition d'une aimantation macroscopique. Cependant la réalisation de films épitaxiés permet de mettre en évidence des aimantations de l'ordre de $1 \mu\text{B}$ par atome de Fer pour des films minces. Cette aimantation à saturation décroît lorsque l'épaisseur du film augmente, ce qui permet de conclure que les contraintes résultantes de l'épitaxie permettent de supprimer l'ordre antiferromagnétique en spirale.

Tout comme dans le composé précédent, la ferroélectricité du BiMnO_3 a été attribuée à l'activité stéréochimique des cations Bi^{3+} , et ce composé reste le seul où l'aimantation et la polarisation sont toutes deux importantes. Sa T_c se situe vers 800 K (accompagnée d'une transition de phase), la transition ferromagnétique se situant quant à elle vers 110 K. Le doublet non liant a été déterminé comme la principale force motrice de la distorsion de la structure monoclinique, et donc de la ferroélectricité. Il est cependant toujours difficile d'interpréter l'observation du ferromagnétisme. En effet, comme pour les manganites de terres rares, les cations trivalents Mn ont une configuration $3d^4$ et sont couplés anti parallèlement. L'apparition de ferromagnétisme pourrait provenir d'une non-stœchiométrie en oxygène qui serait à l'origine d'une interaction de type double-échange.

IV. 3. b. Les matériaux multiferroïques ferroélectriques « impropres »

IV. 3. b. i. Les impropres géométriques

Les manganites de terres rares du type RMnO_3 , qui cristallisent dans une phase hexagonale pour les terres rares de faibles rayons ioniques (R : Ho, Er, Tm, Yb, Lu ou Y) et dans une

phase orthorhombique pour les éléments de rayons plus grands (R : La, Ce, Nd, Eu, ...), tout comme les manganites orthorhombiques de type RMn_2O_5 , fournissent les meilleurs exemples de matériaux multiferroïques ferroélectriques impropres.

Les composés de formule générale ABO_3 ou $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ peuvent cristalliser dans une maille hexagonale au lieu de la structure pérovskite pourvu que les rayons cationiques soient suffisamment petits. La structure hexagonale des manganites consiste en un empilement de plans constitués de bipyramides de MnO_5 et de plans composés d'un arrangement d'ions R^{3+} . Les manganites ferroélectriques et antiferromagnétiques RMnO_3 (R = Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) possèdent quatre ordres ferroïques à longue distance (la maille ferroélectrique, la maille antiferromagnétique formée d'ions Mn^{3+} et deux sous-réseaux formés par les terres rares). La non-centrosymétrie provient de l'inclinaison des bipyramides (d'où le nom d'impropre géométrique) entourant les cations Mn^{3+} par rapport aux cations R^{3+} à la suite de la transition de phase (Figure 9).

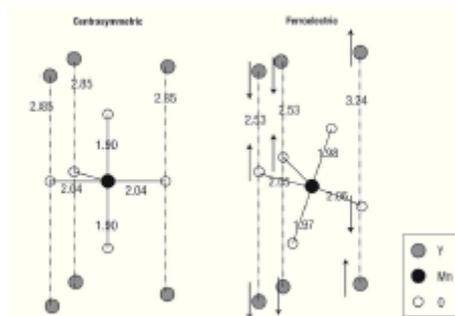


Figure 9. Structure centrosymétrique idéale d' YMnO_3 , et distorsion de structure menant à la ferroélectricité²²

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

L'ordre magnétique antiferromagnétique triangulaire résulte de l'interaction de super-échange Mn-O-Mn au sein des plans des bipyramides MnO_5 (Figure 10) avec une température de Néel de l'ordre de 75-77 K.

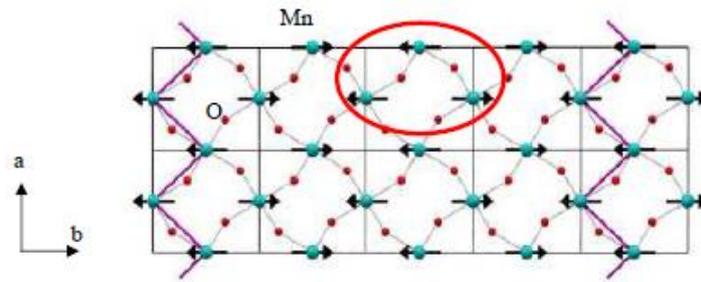


Figure 10. Schéma de l'arrangement des ions magnétiques au sein de la structure orthorhombique de la manganite HoMnO_3 . La frustration magnétique est cerclée en rouge, les moments alignés ferromagnétiquement sont présentés par les traits violets en zigzag²⁸

IV. 3. b. ii. Les impropres magnétiques

Les manganites orthorhombiques

Il est également possible de trouver les manganites sous forme orthorhombique telles que le composé TbMnO_3 , présentant un ordre antiferromagnétique frustré et faisant partie des ferroélectriques impropres de type ferroélectriques magnétiques.²⁹ Dans ce composé les températures de Néel et de Curie ferroélectrique sont proches ($T_N = 41 \text{ K}$ et $T_C = 28 \text{ K}$). La présence d'une frustration magnétique induit des déplacements atomiques qui brisent la centrosymétrie de la structure et génère une polarisation macroscopique.

Les composés du type RMn_2O_5

Les composés du type RMn_2O_5 font également partie de la famille des ferroélectriques magnétiques.³⁰ Ils cristallisent dans une maille orthorhombique dans le groupe d'espace $Pbam$ à 300 K. Cette structure consiste en des enchaînements d'octaèdres MnO_6 et de pyramides MnO_5 . Pour une température d'ordre de 35 K environ, une transition de phase vers une structure appartenant au groupe d'espace $P2_1am$ apparaît, de type antiferromagnétique / ferroélectrique. La Figure 11 représente l'arrangement des spins Mn^{3+} et Mn^{4+} (flèches rouges) en une série de cinq spins $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+}$ dans la maille. Le nombre impair de spins dans la série rend impossible un couplage antiparallèle pour chaque spin, et pour certains spins, l'arrangement est ferromagnétique. Tout comme dans le cas précédent il résulte de cette frustration des déplacements et la centrosymétrie est brisée. La polarisation induite est orientée le long de l'axe b . Cette origine liée des propriétés antiferromagnétique et ferroélectrique explique la proximité de la température de Néel et de la température de Curie ferroélectrique aux environs de 40K.

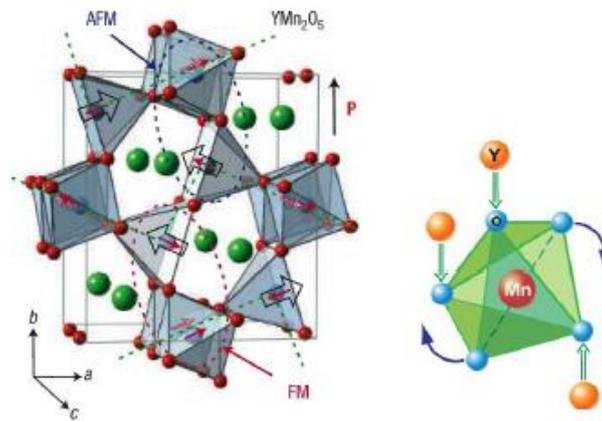


Figure 11. Structure du composé YMn_2O_5 et rotation des anions autour du cation Mn^{3+} ²²

Les boracites

La famille des boracites regroupe les composés (généralement ferroélectriques, ferroélastiques et antiferromagnétiques) de formule générale $M_3B_7O_{13}X$ où $M = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ou Cu et $X = Cl, Br$ ou I . La boracite Ni-I³¹ a été la plus étudiée du fait de la coexistence des ordres ferromagnétique et ferroélectrique à basse température. Les températures de Curie ferroélectriques de ces matériaux peuvent être largement supérieures à l'ambiante, tandis que les températures d'ordre magnétique ne dépassent jamais la centaine de Kelvins. Il est difficile de classer l'origine de la nature ferroélectrique impropre en géométrique ou magnétique, car les températures de transition sont parfois confondues comme dans le cas de la boracite Ni-I³², alors qu'elles peuvent parfois être différentes de plusieurs centaines de Kelvins dans le cas de la boracite Ni-Cl.³³ L'origine de l'apparition de ces ordres provient d'un arrangement magnétique frustré dans le cas de la boracite Ni-I. Cette frustration peut donc induire une polarisation électrique comme dans le cas des ferroélectriques magnétiques. Dans le cas de la boracite Ni-Cl, la phase à haute température (> 610 K) appartient au groupe d'espace $F-43c$ qui est paramagnétique et paraélectrique. Pour des températures inférieures (< 610 K), la phase évolue vers une structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace $Pca2_1$ paramagnétique et ferroélectrique. Enfin, pour des températures inférieures à 15 K, la structure devient rhomboédrique $R3c$ et un comportement ferromagnétique faible est observé.

Les composés BaMF₄

Une dernière famille de composés a été mise à jour³⁴ : les multiferroïques de composition BaMF₄ (avec M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). Ces composés cristallisent dans une structure orthorhombique, avec une température d'ordre extrapolée car supérieure à la température de fusion du composé. A 25-70 K la structure ferroélectrique et ferroélastique montre soit un comportement purement antiferromagnétique, soit un faible ordre ferromagnétique.

En résumé, une liste non exhaustive de matériaux multiferroïques connus et étudiés à ce jour sont répertoriés dans le Tableau 3, avec leurs températures d'ordre respectives.

Composé	Ordre magnétique	T _c /T _N (K)	Ordre électrique	T _c (K)
BiMnO ₃	FM	105	FE	750
BiFeO ₃	AFM	640	FE	1100
YMnO ₃	AFM	77	FE	910
HoMnO ₃	AFM	77	FE	870
TbMnO ₃	AFM	41	FE	28
RMn ₂ O ₅	AFM	< 30	FE	< 30
Ni ₃ B ₇ O ₁₃ I	FM	64	FE	64

Tableau 3. Liste de matériaux multiferroïques connus à ce jour (FM : ferromagnétique, AFM : antiferromagnétique, FE : ferroélectrique)

V. Couplage des ordres ferroïques

Il existe des matériaux dans lesquels deux ordres ferroïques sont couplés. Les principaux types de couplage des paramètres d'ordre sont les suivants: l'effet magnétoélectrique, la piézoélectricité, le piézomagnétisme, l'électrostriction et la magnétostriction. La synthèse et l'étude de ces matériaux sont d'une importance technologique fondamentale. Par exemple, l'aimantation pourrait être contrôlée à l'aide d'un champ électrique, la polarisation pourrait être modifiée par l'action d'un champ magnétique ou d'une contrainte mécanique (Figure 12).

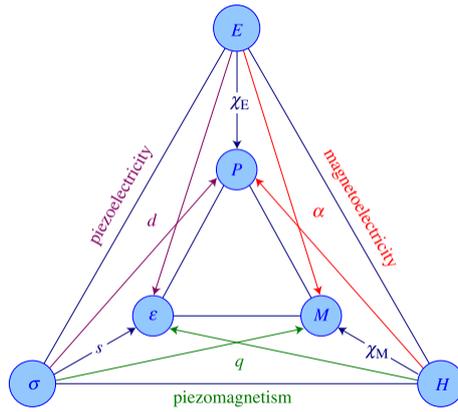


Figure 12. Schéma de couplages possibles entre les ordres ferroïques³⁵

Durant ces dernières années, l'intérêt pour ces matériaux multifonctionnels s'est accru, avec comme objectif l'obtention de matériaux possédant des températures de transition supérieures à l'ambiante. Les enjeux sont importants tout particulièrement au niveau de la technologie du stockage de l'information et des applications pour l'énergie.

V. 1. Effet magnétoélectrique

L'effet magnétoélectrique décrit le couplage entre les propriétés magnétiques et électriques (la possibilité d'induire une aimantation par un champ électrique et réciproquement, une polarisation électrique par un champ magnétique) au sein du même matériau. Ce phénomène a été initialement mentionné par P. Curie³⁶ en 1894, mais c'est P. Debye³⁷ qui lui a attribué le nom d'effet magnétoélectrique. Cet effet a été prédit par I. E. Dzyalozynski en 1959 pour le composé antiferromagnétique et paraélectrique Cr_2O_3 . Son existence a été démontrée expérimentalement par D. N. Astrov³⁸ en 1960, grâce à des mesures d'aimantation induite par un champ électrique ainsi que par V. J. Folen³⁹ en 1961, par des mesures de polarisation électrique induite par l'application d'un champ magnétique.

V. 1. a. Considérations thermodynamiques

L'enthalpie libre g d'un système⁴⁰ est une fonction dépendant de la température T , du champ électrique E_i , du champ magnétique H_i et du tenseur de contrainte mécanique T_{ij} .

$$(9) \quad g = f(T, E_i, H_i, T_{ij})$$

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

$$(10) \quad -\frac{\partial g}{\partial E_i} = P_i ; -\frac{\partial g}{\partial H_i} = M_i ; -\frac{\partial g}{\partial T_{ij}} = s_{ij} ; -\frac{\partial g}{\partial T} = s$$

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

$$(11) \quad \begin{aligned} M_i &= -\frac{\partial g}{\partial H_i} = M_i^{(s)} + \chi_{ij} \cdot H_j + \alpha_{ik} E_k + \frac{1}{2} \alpha_{ijk} E_j E_k + \beta_{ijk} E_j H_k + g_{ijk} T_{jk} + \dots \\ P_i &= -\frac{\partial g}{\partial E_i} = P_i^{(s)} + \kappa_{ij} \cdot E_j + \alpha_{ij} H_j + \alpha_{ijk} H_j E_k + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + d_{ijk} T_{jk} + \dots \end{aligned}$$

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

Dans l'expression de l'aimantation, outre les termes dus à l'aimantation spontanée et à la réponse « classique » du matériau à un champ magnétique, on voit apparaître le terme $\alpha_{ik} E_k$ qui correspond à l'effet magnétoélectrique linéaire avec la création d'une polarisation électrique induite sous l'effet du champ magnétique et les termes $\frac{1}{2} \alpha_{ijk} E_j E_k + \beta_{ijk} E_j H_k$ qui correspondent à l'effet magnétoélectrique de second ordre. L'effet de la contrainte sur le matériau induit une aimantation par l'effet piézomagnétique $g_{ijk} T_{jk}$. On retrouve l'expression correspondante de la polarisation dans l'équation (11).

Le tenseur α_{ij} de susceptibilité magnétoélectrique décrit l'effet magnétoélectrique linéaire d'un cristal donné. Ce tenseur de rang deux possède une expression générale de la forme

$$(12) \quad \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

Celui-ci est invariant selon les opérations de symétrie du groupe magnétique auquel appartient le cristal, et son expression en fonction de l'appartenance au groupe magnétique sera discutée plus loin.

La réponse magnétoélectrique du matériau est limitée par la relation^{41,42}

$$(13) \quad \alpha_{ij} \leq \sqrt{\kappa_{ii} \chi_{jj}} = \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ii} \mu_{jj}}$$

où ϵ_0 et μ_0 sont respectivement, la permittivité et la perméabilité dans le vide et $\epsilon_{ii}(T)$ et $\mu_{jj}(T)$ correspondent aux tenseurs de rang deux de la permittivité relative et de la perméabilité relative, respectivement. Le couplage magnétoélectrique linéaire, lorsqu'il existe, sera donc d'autant plus important pour les matériaux ferromagnétiques (μ_{jj} grand) et ferroélectriques (ϵ_{ii} grand), c'est-à-dire pour les matériaux multiferroïques.

Bien que d'un point de vue applicatif, l'action d'un champ électrique sur l'aimantation d'un composé est généralement l'effet recherché, il faut noter que l'effet magnétoélectrique « inverse », *i.e.* le renversement de la polarisation sous l'action d'un champ magnétique, est également expérimentalement observé.⁴³

V. 1. b. Symétrie

Parmi les 122 groupes magnétiques de Shubnikov, 58 groupes permettent l'existence du couplage magnétoélectrique linéaire. La Figure 13 regroupe la forme générale du tenseur magnétoélectrique linéaire pour ces groupes magnétiques où l'effet magnétoélectrique linéaire est autorisé.

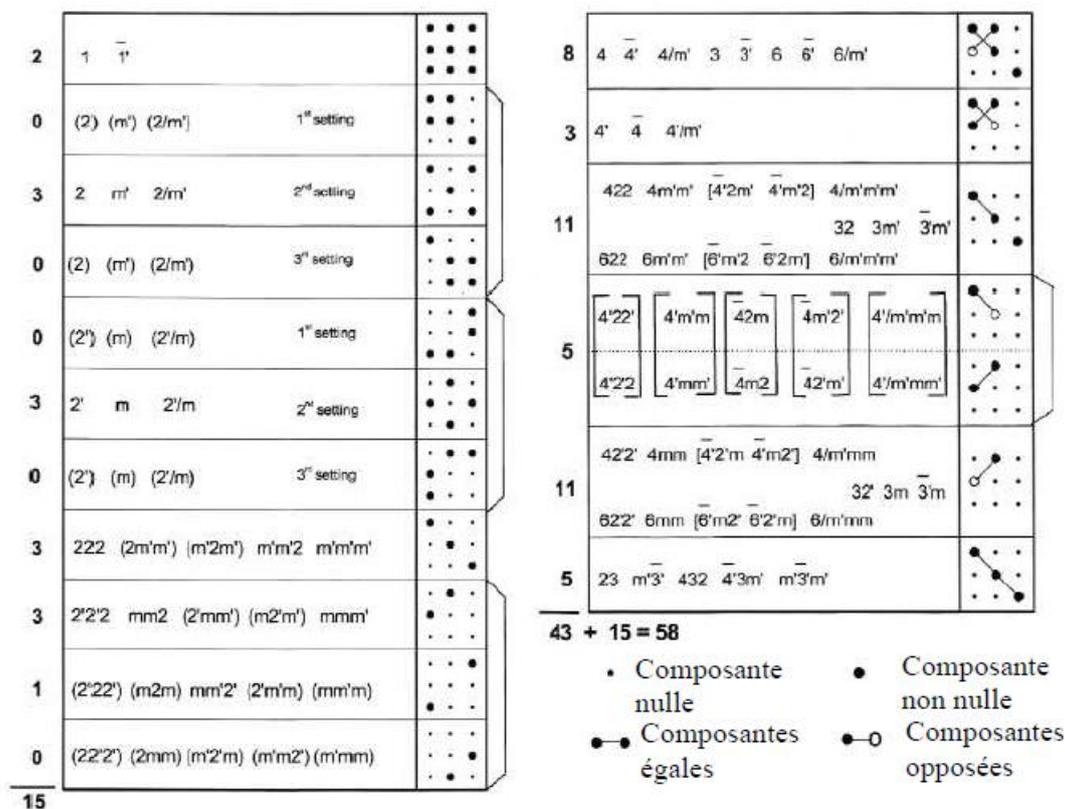


Figure 13. Expression du tenseur magnétoélectrique linéaire pour les 58 groupes où cet effet est autorisé⁴⁴

Parmi ces 58 groupes, 13 autorisent l'apparition d'une aimantation et d'une polarisation spontanée ($m'm'2$, $3m'$, $4m'm'$, $6m'm'$, 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , m , $2'$, m' , $mm'2'$) : ce sont les matériaux multiferroïques de type FM/FE. Si on considère les groupes où les ordres ferrimagnétiques et antiferromagnétiques ainsi que l'apparition d'une polarisation spontanée sont autorisés (31 groupes), alors le couplage magnétoélectrique linéaire est autorisé pour 13 d'entre eux. Pour chacun de ces groupes le couplage magnétoélectrique de second ordre est autorisé.

Le Tableau 4 répertorie les effets magnétoélectriques (linéaire ou du second ordre) envisageables en fonction de l'appartenance aux groupes de Shubnikov.⁴⁰

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

Ferromagnétique, ferro, ferri ou pyroélectrique

Tableau 4. Groupes de Shubnikov permettant l'effet magnétoélectrique linéaire, avec présence des groupes présentant un ordre ferromagnétique (en vert), ferroélectrique (en rouge) et multiferroïque (intersection des deux précédents)

V. 1. c. Mécanismes

Il existe deux mécanismes à l'origine de l'effet magnétoélectrique linéaire. On peut tout d'abord considérer que les ions magnétiques participent à l'ordre électrique : ceci engendrera des températures de transitions proches, et on parle dans ce cas de couplage direct. Dans ce cas, l'application d'un champ électrique a pour effet de déformer le nuage électronique des

ions magnétiques et la modification du couplage spin-orbite peut être à l'origine d'une aimantation induite. Des estimations ont montré que l'énergie magnétoélectrique peut atteindre l'ordre de grandeur correspondant à celui de l'énergie d'échange.⁴⁵

Deux sous-réseaux magnétique et électrique couplés par magnétostriction ou électrostriction peuvent également être considérés, et dans ce cas le couplage est dit indirect, avec des températures de transition plus éloignées l'une de l'autre.

V. 2. Exemples de matériaux magnétoélectriques

V. 2. a. La découverte de l'effet magnétoélectrique avec Cr₂O₃ et les boracites

L'explication⁴⁶ proposée pour le composé Cr₂O₃ était que sous l'effet d'un champ électrique, certains ions Cr³⁺ se rapprochent des triangles formés par les atomes d'oxygène dans la structure alors que d'autres s'en éloignent. Ces déplacements brisent la compensation des deux sous-réseaux ferromagnétiques introduisant une aimantation macroscopique. Cette découverte de la possibilité de coupler les propriétés électriques et magnétiques d'un composé et la volonté d'augmenter la valeur du coefficient de couplage ($\alpha_{zz} = 4,13 \cdot 10^{-12} \text{ s.m}^{-1}$) ont poussé à rechercher de nouveaux matériaux magnétoélectriques et des effets ont été déterminés dans les boracites peu après. La présence simultanée des propriétés de ferroélectricité et de ferromagnétisme faible dans la boracite Ni₃B₇O₁₃I a permis³¹ dès 1966 d'obtenir un cycle magnétoélectrique de la polarisation en fonction du champ magnétique pour ce composé à 46 K. Le coefficient de couplage magnétoélectrique mesuré dans ce composé Ni₃B₇O₁₃I est de $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ s.m}^{-1}$.

V. 2. b. Les magnétoélectriques multiferroïques propres

Les travaux d'Ederer et Spaldin démontrent⁴⁷ en 2005 la possibilité d'observer le couplage magnétoélectrique dans le composé BiFeO₃. Ce couplage a été mis en évidence sur des couches minces de BiFeO₃ en 2006 par l'observation de la modification de l'orientation des domaines antiferromagnétiques et ferroélectriques par application d'un champ électrique⁴⁸ en imagerie PEEM (Photo Emission Electron Microscopy). Plus récemment, le contrôle de l'aimantation par un champ électrique a été réalisé expérimentalement. Le dispositif réalisé est schématisé sur la Figure 14. La couche mince de BiFeO₃ est confinée entre deux électrodes

conductrices permettant ainsi la création d'un champ électrique dans le plan. Le caractère antiferromagnétique de ce composé a nécessité son couplage avec une couche ferromagnétique. Les mesures réalisées par imagerie PEEM, en renversant le champ électrique appliqué, démontrent le renversement de la direction de l'aimantation de la couche ferromagnétique couplée avec le composé antiferromagnétique.⁴⁹ Cette expérience confirme le caractère magnétoélectrique du BiFeO_3 à température ambiante et sa possible utilisation dans des dispositifs magnétoélectriques où les propriétés magnétiques seraient contrôlées par un champ électrique.

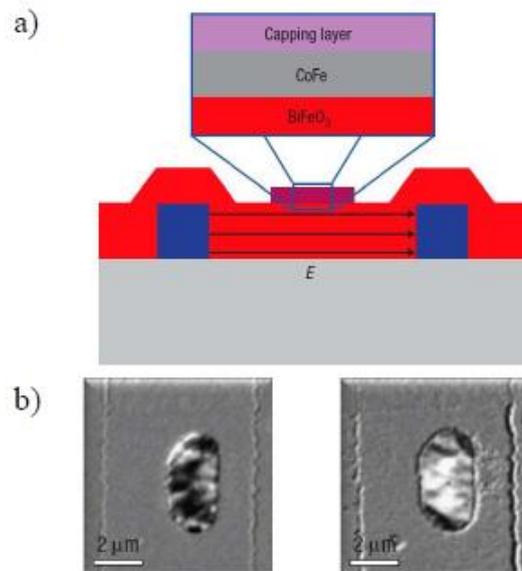


Figure 14. a) dispositif expérimental constitué d'une couche de BiFeO_3 confinée entre deux électrodes conductrices de SrRuO_3 , le composé BiFeO_3 est couplé à une couche ferromagnétique de CoFe , b) images XPEEM obtenues, le changement de contraste indique un changement de direction d'aimantation de la couche de CoFe ⁴⁹

V. 2. c. Les magnétoélectriques multiferroïques impropres

V. 2. c. i. Les manganites hexagonales

L'étude de la manganite YMnO_3 par imagerie par génération de seconde harmonique à 6 K a permis d'observer la formation de domaines électriques et magnétiques qui accompagne le couplage magnétoélectrique. L'interaction des parois de ces différents domaines est visible sur la Figure 15. Les domaines antiferromagnétiques et ferroélectriques interagissent par le biais de l'effet piézomagnétique.⁵⁰ Les propriétés magnétiques du YMO couplée à une couche de Permalloy ont également pu être modifiées par application d'un champ électrique.⁵¹

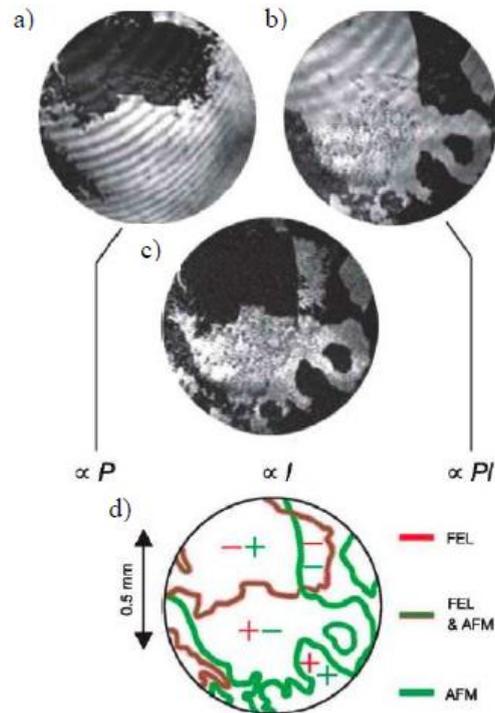


Figure 15. Les régions sombres sont les a) domaines ferroélectriques, b) domaines ferroélectromagnétiques, les régions claires et sombres sont les régions de signes opposés, c) les régions sombres et claires sont les domaines AFM de sens opposés, d) topologie des parois de domaine FE et AFM avec indication du sens des domaines⁵²

V. 2. c. ii. Les manganites orthorhombiques

Le caractère impropre magnétique de la ferroélectricité dans les manganites orthorhombiques et donc la relation entre les ordres magnétique et électrique dans ces composés permettent de prévoir un couplage magnétoélectrique marqué et ont motivé l'étude de ce type de manganites. Les études réalisées par Kimura *et al.*²³ ont révélé la modulation des propriétés électriques du composé $TbMnO_3$ sous l'effet d'un champ magnétique d'amplitude comprise entre 0 T et 9 T. Les mesures ont notamment révélé la possibilité de changer la direction de polarisation par l'application d'un champ magnétique intense pour des températures atteignant 20 K environ. La Figure 16 montre en effet que l'application d'un champ magnétique provoque la diminution de la polarisation le long de la direction c au profit de la polarisation le long de la direction a .

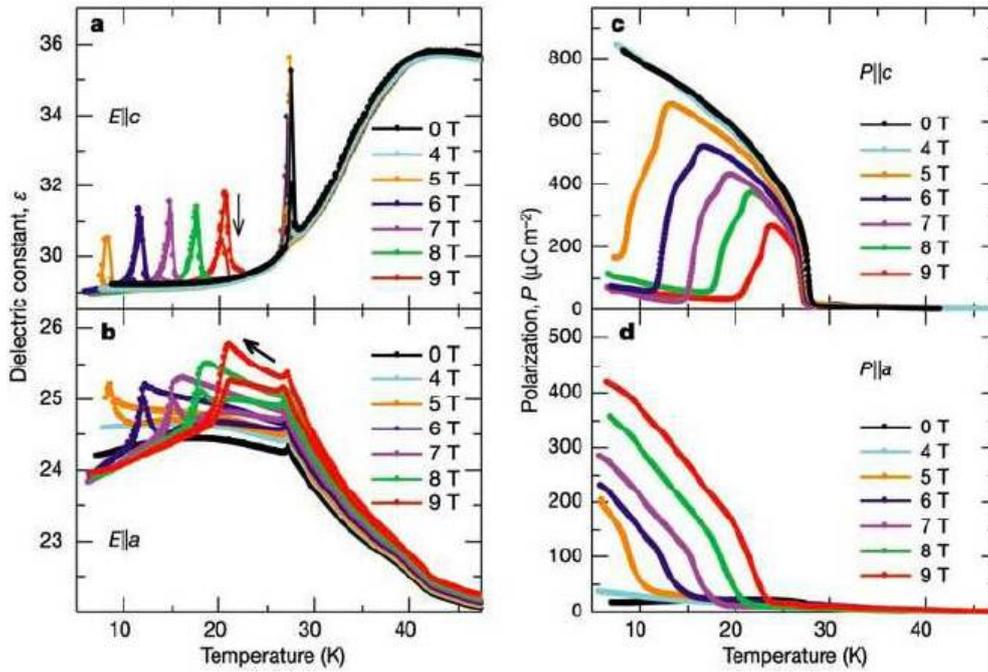


Figure 16. Renversement de polarisation sous l'effet du champ magnétique compris entre 0 et 9 T appliqué le long de la direction b . a), b) dépendance en température et en champ de la constante diélectrique, c), d) dépendance en température et en champ de la polarisation électrique selon a et c ²³

V. 2. c. iii. Les composés RMn_2O_5

Comme dans le cas des manganites orthorhombiques, la nature impropre magnétique de la ferroélectricité dans les composés RMn_2O_5 est susceptible d'engendrer un couplage magnétoélectrique. La découverte de l'effet magnétoélectrique linéaire dans ce type de matériau a débuté avec le composé $GdMn_2O_5$. Un coefficient de couplage magnétoélectrique est alors mesuré ($\alpha_{[GdMn_2O_5]} \approx 10 \cdot \alpha_{[Cr_2O_3]}$). Un renversement extrêmement reproductible de la polarisation du composé $TbMn_2O_5$ sous l'effet du retournement d'un champ magnétique extérieur a été réalisé⁵³, comme le montre la Figure 17. Cette observation à 3 K témoigne du couplage magnétoélectrique dans ce composé en mettant en évidence le contrôle de la polarisation par un champ magnétique.

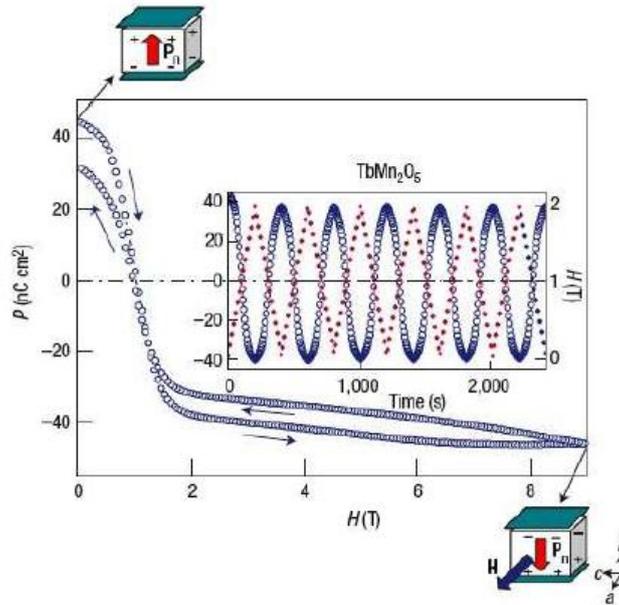


Figure 17. Renversement de la polarisation de $TbMn_2O_5$ par un champ magnétique. En insert, le cyclage démontrant la reproductibilité de l'opération⁵³

VI. Vers les applications

VI. 1. Mémoires magnétiques : M-RAM

Les M-RAMs⁵⁴ (Magnetic Random Access Memories) sont basées sur l'effet de magnétorésistance à effet tunnel⁵⁵ (TMR pour Tunnel Magneto-Resistance). Une jonction tunnel consiste en un empilement de deux couches ferromagnétiques (l'une « dure », l'autre « douce ») séparées par une fine couche isolante qui permet le passage d'un courant par effet tunnel. La résistance de l'empilement est fonction de l'orientation relative des aimantations des couches magnétiques, les deux états d'aimantations parallèle et antiparallèle correspondent aux états « 0 » et « 1 ». Le processus de lecture est non destructif, comme présenté en Figure 18, le courant passant par la « word line » au travers de l'empilement et est détecté par la « bit line ». Un faible courant indique l'état antiparallèle contrairement à un fort courant qui est indicatif d'un état parallèle. Le principal inconvénient de ces dispositifs est la grande énergie nécessaire à l'écriture, car cette étape requiert la création d'un champ magnétique pour le contrôle de la direction d'aimantation de la couche ferromagnétique « dure ».

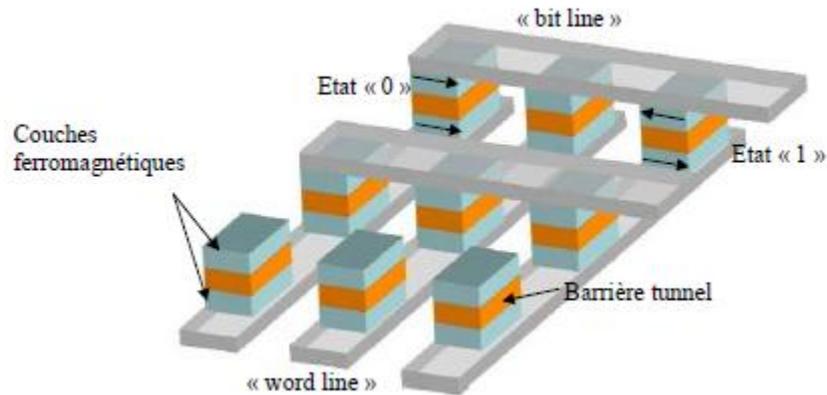


Figure 18. Représentation schématique des éléments constitutifs des mémoires magnétiques MRAM

VI. 2. Mémoires ferroélectriques : Fe-RAM

L'unité de mémoire dans les systèmes Fe-RAM⁵⁴ (Ferroelectric Random Access Memories) est constituée d'une capacité ferroélectrique confinée entre deux électrodes conductrices. L'application d'une tension permet un contrôle de la polarisation (positive ou négative) et donc de l'état « 0 » ou « 1 » de la capacité. Un transistor permet l'isolation électrique de chaque élément de mémoire et donc un adressage sélectif des impulsions électriques. La tension est appliquée à la capacité ferroélectrique via la « drive line », le transistor est contrôlé par la « word line » et l'état de la cellule est détecté par la « bit line ». Le principal inconvénient de ce type de dispositif réside dans le processus de lecture qui est destructif. Une impulsion positive est envoyée à la cellule et la réponse correspondant au renversement ou non de la couche ferroélectrique renseigne sur l'état initial de la cellule. De plus, le phénomène de fatigue lié au matériau ferroélectrique est une limite quant au nombre de cycles réalisables.

Les deux types de mémoires précédentes ne tirent parti que d'un seul ordre ferroïque à la fois. Les exemples suivants utilisent les propriétés de couplage et/ou de coexistence des ordres décrits précédemment.

VI. 3. Mémoires multiferroïques : MF-RAM

L'intérêt de la communauté scientifique pour les matériaux multiferroïques réside dans la possibilité de réalisation de mémoires à quatre états. Les dispositifs M-RAM basés sur les dispositifs à jonction tunnel donnent accès à deux états de résistance qui dépendent de

l'orientation relative des aimantations des électrodes magnétiques. L'insertion des composés multiferroïques dans ces dispositifs permet de combiner les phénomènes de magnétorésistance et d'électrorésistance et ainsi de modifier l'intensité du courant qui traverse la couche multiferroïque par effet tunnel par l'application de champs électrique et magnétique. Les propriétés intrinsèques des multiferroïques en l'absence de couplage magnétoélectrique permettent de renverser indépendamment l'aimantation de l'électrode multiferroïque par l'application d'un champ magnétique et la polarisation de la même électrode par l'application d'un champ électrique. On arrive ainsi à définir quatre états de résistance qui sont fonction des aimantations relatives des électrodes combinées avec les deux directions de polarisation de la couche multiferroïque.⁵⁶ Un tel dispositif a été réalisé expérimentalement⁵⁷, utilisant le composé multiferroïque LBMO (BiMnO_3 dopé par substitution au La). La Figure 19 montre que quatre états de résistance sont obtenus grâce aux propriétés multiferroïques ferromagnétique / ferroélectrique de ce composé.

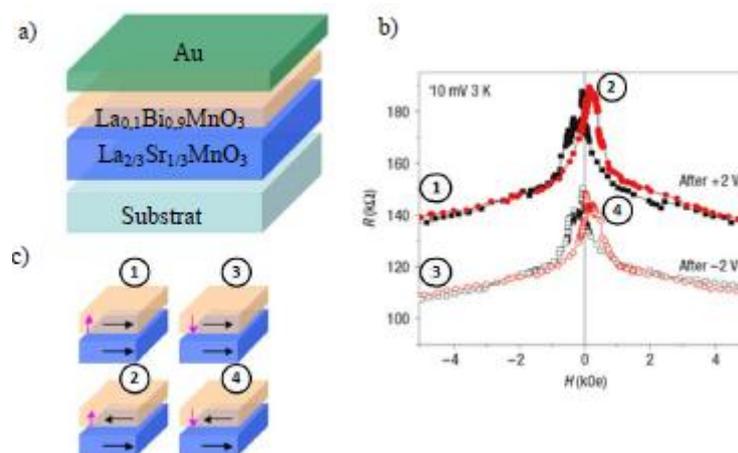


Figure 19. Schéma a) du dispositif incluant une couche multiferroïque de LBMO, b) résultats expérimentaux mettant en évidence quatre états de résistance en fonction du champ magnétique appliqué et du sens du champ électrique extérieur c) des quatre configurations possibles de polarisation et d'aimantation

VI. 4. Mémoires Magnétoélectriques ME-RAM

L'insertion de matériaux magnétoélectriques au sein desquels il est possible de contrôler la direction de l'aimantation par un champ électrique permet d'envisager un nouveau type de mémoire : les mémoires magnétoélectriques (ME-RAM). Ces ME-RAMs (MagnetoElectric RAM) décrites par M. Bibes et A. Barthélémy⁵⁸ (Figure 20) combinent les avantages des Fe-RAMs et MRAMs, c'est-à-dire la réduction des coûts en énergie pour l'écriture, le caractère

non destructif de la lecture et l'absence de phénomène fatigue. Une importante recherche est actuellement en cours dans le but de réaliser de tels dispositifs et récemment le contrôle de l'aimantation par un champ électrique a été réalisé à température ambiante.⁴⁹ Cependant, comme exposé précédemment, le caractère antiferromagnétique du seul composé magnétoélectrique à température ambiante connu, le BiFeO_3 , nécessite son couplage avec une électrode ferromagnétique de CoFe supplémentaire.

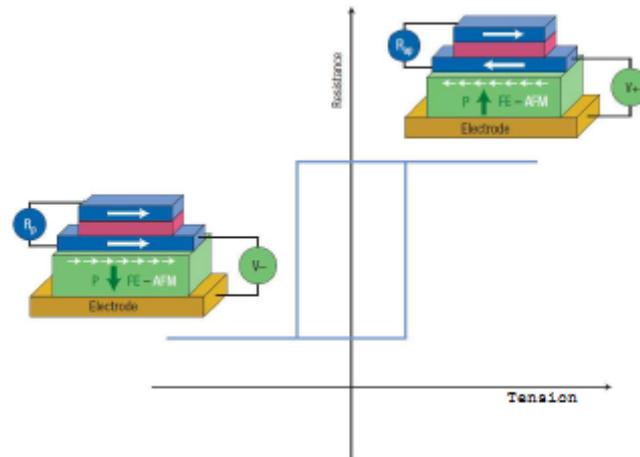


Figure 20. Représentation d'un élément de mémoire magnétoélectrique, une brutale variation de résistance est obtenue par modification de la tension aux bornes du dispositif⁵⁸

VII. Développements récents

VII. 1. Hétérostructures

VII. 1. a. Hétérostructures horizontales

Ce type de systèmes utilise le couplage entre un matériau ferroélectrique et un matériau magnétique à travers la piézoélectricité et le piézomagnétisme. En effet, il est possible d'appliquer un champ électrique sur le premier et de lui faire subir une déformation, qu'il transmettra ensuite au second matériau qui subira un changement d'aimantation ou dans l'anisotropie par piézomagnétisme. Un grand nombre de recherches^{59,60,61,62} ont été menées dans ce but. Cependant, la présence du substrat peut empêcher partiellement la déformation du ferroélectrique, menant ainsi à des coefficients magnétoélectriques plus faibles.

VII. 1. b. Hétérostructures verticales

Zheng et al.⁶³ ont démontré la possibilité de réaliser des matériaux colonnaires nanostructurés. En sélectionnant des matériaux non miscibles (tels qu'une phase pérovskite et une phase spinelle par exemple), il est possible de créer une structure composée de piliers enrobés dans une matrice. Dans le premier exemple expérimental, des colonnes de CoFe_2O_4 avaient été intégrées dans une matrice de BaTiO_3 . L'ensemble montrait un couplage magnétoélectrique élevé. Dans ce type de composé, l'action de la contrainte applicable est généralement plus élevée car la contribution du substrat est quasi-inexistante. De nouvelles structures utilisant d'autres matériaux^{64,65} ont été élaborées par la suite, en particulier par ablation laser pulsée qui s'est avérée être une technique de choix^{66,67} pour la réalisation de ce type de structures.

VII. 1. c. Nanostructures auto-assemblées :

Bien qu'il puisse exister un désaccord de maille important entre deux phases, il peut dans certains cas s'avérer que l'interface est cohérente, *i.e.* qu'il est impossible de déceler la présence de dislocations habituellement observées aux interfaces. En d'autres termes, la transformation est dite isostructurale, *i.e.* la symétrie cristalline est conservée tandis que la coordination change. Dans ces matériaux une réponse électromécanique très intéressante a pu être observée⁶⁸ ainsi qu'un comportement hystérétique indéniable, par des transitions de phase similaires à la transition martensitique. En particulier, il a été observé que la réponse électromécanique élevée pouvait s'observer selon de nombreux « chemins », incluant certains où le renversement de l'état polaire du matériau n'était pas nécessaire.

VII. 2. A la frontière des domaines

VII. 2. a. Le rôle des parois de domaine

Les études portant sur les parois de domaine et leur influence sur les propriétés électriques et magnétiques se font de plus en plus nombreuses dans la littérature. Martin *et al.*⁶⁹ par exemple estiment que les différences observées dans le comportement magnétique de BiFeO_3 élaboré à différentes vitesses de croissance proviendrait d'orientations différentes de ces parois de

domaines. Le travail de Privratska et Janovec⁷⁰ a pu mettre en évidence que ces parois de domaines représentent des inhomogénéités qui, par un changement dans les éléments de symétrie, peuvent mener à l'apparition de nouveaux effets qui n'existeraient pas dans le reste du matériau, mais également à la suppression de certaines propriétés intrinsèques au matériau. Expérimentalement, il a été montré que la rotation des spins aux parois de domaines dans des ferromagnétiques isolants pouvait induire une polarisation locale au niveau des parois.⁷¹ D'autres effets rapportés dans la littérature concernent une augmentation de la résistivité dans des phosphates⁷², et le caractère ferroélectrique de parois de domaines dans le composé paraélectrique SrTiO₃.

VII. 2. b. Le phénomène de « compétition de phases »

Des recherches de plus en plus nombreuses, menées en particulier par des équipes de théoriciens⁷³, tendent à faire émerger une nouvelle source possible de multiferroïcité : la compétition de phases. En effet il est établi d'après l'équation 13, que le coefficient de couplage magnétoélectrique est d'autant plus grand que les constantes magnétique et électrique μ et ϵ sont importantes. Or, cela représente davantage une limite supérieure plutôt qu'une condition suffisante d'obtention d'un effet magnétoélectrique large. En d'autres termes, ces études explicitent le refus de se voir limiter par la thermodynamique. Ils proposent donc de se placer au voisinage de multiples transitions de phase pour obtenir une amélioration de la sensibilité à des déformations extérieures.^{74,75} Il serait alors intéressant de tirer parti de nombre important de matériaux paraélectriques et paramagnétiques, et d'identifier des possibles phases métastables de ces matériaux. Dans ce cas, les phases montreraient une compétition entre leurs différents degrés de liberté au niveau microscopique, en particulier l'interaction entre les spins et l'éventuelle polarité de la maille.^{76,77}

Références bibliographiques

- 1 N. A. Hill, Journal of Physical Chemistry B **104** (29), 6694 (2000).
- 2 P. Weiss, J. Phys. Theor. Appl. **6** (1), 661 (1907).
- 3 P. Weiss and G. Foëx, *Le magnétisme*. (Armand Colin, 1926).
- 4 J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*. (Interscience Publishers New York, 1963).
- 5 M. Opel, Journal of Physics D-Applied Physics **45** (3) (2012).
- 6 P. Anderson, Physical Review **79** (2), 350 (1950).
- 7 J. B. Goodenough, Physical Review **117** (6), 1442 (1960).
- 8 S. Blundell and D. Thouless, *Magnetism in condensed matter*. (Oxford University Press New York, 2001).
- 9 J. Valasek, Physical Review **19** (5), 478 (1922).
- 10 G. A. Samara, Journal of Physics: Condensed Matter **15** (9), R367 (2003).
- 11 J. F. Scott, Journal of Physics-Condensed Matter **20**, 021001 (2008).
- 12 K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*. (Access Online via Elsevier, 2004).
- 13 B. B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid et al., Nature **449**, 702 (2007).
- 14 C. Ederer and N. A. Spaldin, Physical Review B **76** (21), 214404 (2007).
- 15 M. Mercier, E. F. Bertaut, G. Quézel et al., Solid State Communications **7** (1), 149 (1969).
- 16 J. P. Rivera, Ferroelectrics **161** (1), 165 (1994).
- 17 I. Dzyaloshinskii, Sov. Phys. JETP **5** (6) (1957).
- 18 T. Moriya, Physical Review **120** (1), 91 (1960).
- 19 D. Khomskii, Physics **2** (20), 1 (2009).
- 20 N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada et al., Nature **436** (7054), 1136 (2005).
- 21 J. Van Den Brink and D. I. Khomskii, Journal of Physics: Condensed Matter **20** (43), 434217 (2008).
- 22 B. B. Van Aken, T. T. Palstra, A. Filippetti et al., Nature Materials **3** (3), 164 (2004).
- 23 T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., Nature **426** (6962), 55 (2003).
- 24 M. Fiebig, Journal Of Physics D-Applied Physics **38** (8), R123 (2005).
- 25 S. W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Materials **6**, 13 (2007).
- 26 H. Jang, S. Baek, D. Ortiz et al., Physical Review Letters **101** (10), 107602 (2008).
- 27 M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto et al., Physical Review Letters **101** (3), 037601 (2008).
- 28 B. Lorenz, Y.-Q. Wang, and C.-W. Chu, Physical Review B **76** (10), 104405 (2007).
- 29 M. Fiebig, T. Lottermoser, M. K. Kneip et al., Journal of Applied Physics **99** (8) (2006).
- 30 G. Blake, L. Chapon, P. Radaelli et al., Physical Review B **71** (21), 214402 (2005).
- 31 E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid et al., Journal of Applied Physics **37**, 1404 (1966).
- 32 G. Quezel and H. Schmid, Solid State Communications **6** (7), 447 (1968).
- 33 W. Schnelle, E. Gmelin, O. Crottaz et al., Journal of thermal analysis and calorimetry **56** (1), 365 (1999).
- 34 C. Ederer and N. A. Spaldin, Physical Review B **74** (2), 024102 (2006).
- 35 J. Velez, S. Jaswal, and E. Tsymbal, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **369** (1948), 3069 (2011).
- 36 P. Curie, J. Phys. Theor. Appl. **3** (1), 393 (1894).
- 37 P. Debye, Zeitschrift für Physik **36** (4), 300 (1926).
- 38 D. Astrov, Zh. Eksp. Teor. Fiz **38**, 984 (1960).
- 39 V. Folen, G. Rado, and E. Stalder, Physical Review Letters **6** (11), 607 (1961).
- 40 A. J. Freeman and H. Schmid, *Magnetoelectric interaction phenomena in crystals*. (Gordon & Breach Science Pub, 1975).

41 W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
42 W. F. Brown, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman, *Physical Review* **168** (2), 574 (1968).
43 Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko et al., *Physical Review Letters* **96** (20), 207204 (2006).
44 H. Schmid, *Journal Of Physics-Condensed Matter* **20** (43), 434201 (2008).
45 G. Smolenskii and I. Chupis, *Soviet Physics Uspekhi* **25** (7), 475 (1982).
46 G. T. Rado and V. J. Folen, *Physical Review Letters* **7** (8), 310 (1961).
47 C. Ederer and N. A. Spaldin, *Physical Review B* **71** (6), 060401 (2005).
48 T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche et al., *Nature Materials* **5** (10), 823 (2006).
49 Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb et al., *Nature Materials* **7** (6), 478 (2008).
50 C. Rao and C. R. Serrao, *Journal of Materials Chemistry* **17** (47), 4931 (2007).
51 V. Laukhin, V. Skumryev, X. Martí et al., *Physical Review Letters* **97** (22), 227201 (2006).
52 M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich et al., *Nature* **419** (6909), 818 (2002).
53 N. Hur, S. Park, P. A. Sharma et al., *Nature* **429** (6990), 392 (2004).
54 K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*.
(Springer, 2007).
55 J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong et al., *Physical Review Letters* **74**, 3273 (1995).
56 J. Scott, *Nature Materials* **6** (4), 256 (2007).
57 M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil et al., *Nature Materials* **6** (4), 296 (2007).
58 M. Bibes and A. Barthelemy, *Nature Materials* **7** (6), 425 (2008).
59 S. Ryu, J. H. Park, and H. M. Jang, *Applied Physics Letters* **91** (14), 142910 (2007).
60 J. Ryu, A. Carazo, K. Uchino et al., *Journal of Electroceramics* **7** (1), 17 (2001).
61 G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin et al., *Physical Review B* **65** (13), 134402 (2002).
62 G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, A. A. Bush et al., *Appl Phys A* **78** (5), 721 (2004).
63 H. Zheng, J. Wang, S. Lofland et al., *Science* **303** (5658), 661 (2004).
64 H. Zheng, Q. Zhan, F. Zavaliche et al., *Nano letters* **6** (7), 1401 (2006).
65 M. Murakami, S. Fujino, S.-H. Lim et al., *Applied Physics Letters* **88** (11), 112505 (2006).
66 H. Ryu, P. Murugavel, J. Lee et al., *Applied Physics Letters* **89** (10), 102907 (2006).
67 J.-g. Wan, Y. Weng, Y. Wu et al., *Nanotechnology* **18** (46), 465708 (2007).
68 R. Zeches, M. Rossell, J. Zhang et al., *Science* **326** (5955), 977 (2009).
69 L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb et al., *Nano letters* **8** (7), 2050 (2008).
70 J. Přívratská and V. Janovec, *Ferroelectrics* **222** (1), 23 (1999).
71 M. Mostovoy, *Physical Review Letters* **96** (6), 067601 (2006).
72 M. Bartels, V. Hagen, M. Burianek et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (6), 957
(2003).
73 T. Birol, N. A. Benedek, H. Das et al., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*
(2012).
74 R. E. Newnham, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **54** (6), 729
(1998).
75 Y. Tokura, *Reports on Progress in Physics* **69** (3), 797 (2006).
76 Y. Tokura, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310** (2), 1145 (2007).
77 C. J. Fennie and K. M. Rabe, arXiv preprint cond-mat/0606664 (2006).

Chapitre 2

Etat de l'art de la famille
de composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

I. Méthodes de synthèse du matériau massif.....	53
II. Propriétés structurales	54
II. 1. Structure cristalline	54
II. 2. Isomorphisme avec l'oxyde de fer	55
II. 3. Les différentes compositions $Ga_{2-x}Fe_xO_3$	57
II. 4. Transitions de phases.....	58
II. 5. Désordre cationique	60
III. Propriétés magnétiques	61
IV. Propriétés optiques.....	64
V. Propriétés électriques	65
VI. Propriétés magnétoélectriques	68
VII. Dopage du composé $GaFeO_3$.....	70
VIII. Le composé $GaFeO_3$ en couches minces.....	71
Conclusion.....	76
Références bibliographiques	77

I. Méthodes de synthèse du matériau massif

Selon le type d'échantillon recherché, plusieurs méthodes de synthèse ont été utilisées pour l'élaboration de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Dans le cas de la formation de monocristaux, deux techniques ont été principalement utilisées : la croissance par flux^{1,2} et la croissance par zone fondue^{3,4} (dite FZ pour Floating Zone). La première consiste à dissoudre les éléments qu'on souhaite utiliser dans un solvant. La solution est ensuite placée dans un creuset, lui-même scellé dans une ampoule en quartz. Le creuset est chauffé au-dessus de la température de saturation, puis lors du refroidissement il y a précipitation des espèces. L'avantage de la technique réside dans l'obtention de cristaux déjà facettés, ne nécessitant pas de polissage, l'inconvénient étant la taille relativement faible des cristaux obtenus. Dans la seconde technique, un germe orienté dans une direction préférentielle est fixé sur un support. A l'aide d'un système de chauffage mobile, une interface solide/liquide est créée, engendrant à la fois la croissance du germe selon la direction cristallographique choisie et une purification du matériau dans le même temps.

Pour la formation de poudres polycristallines, deux techniques majeures ont été rapportées dans la littérature. Tout d'abord le procédé céramique, où la réaction chimique se passe en phase solide. Les poudres des composés sont mélangées, broyées, puis chauffées à haute température afin d'obtenir la formation de la phase souhaitée. La seconde technique possible est la méthode sol-gel. Cette méthode de chimie douce consiste dans le cas du GaFeO_3 à mélanger des précurseurs de fer et de gallium sous forme de chlorures ou de nitrures métalliques, en présence d'acide citrique et d'éthylène glycol. Les gels obtenus sont chauffés à 400°C et les poudres ainsi récupérées sont recuites à différentes températures.

La variété des techniques d'élaboration entraîne une certaine flexibilité dans les conditions d'élaboration et les compositions accessibles. Cependant, il faut noter que les propriétés du matériau dépendent de façon critique de la méthode utilisée, et de ses conditions de synthèse. La méthode de synthèse de poudres utilisée a par exemple une influence sur la taille des particules formées : des diamètres de grains de 75 nm sont rapportés dans le cas du sol-gel et de 200 nm sont observés dans le cas de la méthode céramique.⁵ Dans le cas de la technique sol-gel⁶ il a été constaté que l'augmentation de la température du recuit (de 800 à 1400°C),

entraîne une meilleure cristallinité, et une réduction des paramètres de maille.⁵ Enfin, les propriétés magnétiques sont fortement dépendantes des procédés expérimentaux, en particulier la température de transition magnétique qui, pour une même composition en fer et en gallium, peut varier avec la méthode d'élaboration utilisée de plusieurs dizaines de degrés.

II. Propriétés structurales

II. 1. Structure cristalline

Le composé GaFeO₃ est mentionné pour la première fois dans la littérature en 1960 par Remeika et Wood.⁷ Il est alors décrit comme un composé de symétrie orthorhombique. En 1965, Abrahams *et al.*⁸ réalisent un affinement de la structure cristallographique sur un monocristal de GaFeO₃ et établissent que le composé adopte une structure orthorhombique et cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique n°33 (*Pc2₁n*) avec les paramètres de maille suivants : $a = 8,7512 \pm 0,0008 \text{ \AA}$, $b = 9,3993 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ et $c = 5,0806 \pm 0,0002 \text{ \AA}$. Ce groupe d'espace dispose d'une unique position générale de multiplicité 4. Les cations Fe³⁺ et Ga³⁺ sont répartis dans trois sites octaédriques non équivalents (Fe1, Fe2, Ga2), et un site tétraédrique (Ga1). Les positions des différents sites sont précisées dans le Tableau 5.

Site	x	y	z
Ga1	0,1519 ± 0,0002	0	0,1773 ± 0,0003
Ga2	0,1602 ± 0,0002	0,3084 ± 0,0002	0,8102 ± 0,0003
Fe1	0,1529 ± 0,0003	0,5838 ± 0,0002	0,1911 ± 0,0004
Fe2	0,0340 ± 0,0002	0,7956 ± 0,0003	0,6776 ± 0,0004
O1	0,3242 ± 0,0009	0,4290 ± 0,0008	0,9748 ± 0,0020
O2	0,4879 ± 0,0010	0,4350 ± 0,0008	0,5187 ± 0,0019
O3	0,9958 ± 0,0009	0,2000 ± 0,0010	0,6569 ± 0,0020
O4	0,1564 ± 0,0010	0,1966 ± 0,0009	0,1534 ± 0,0018
O5	0,1696 ± 0,0010	0,6724 ± 0,0011	0,8487 ± 0,0021
O6	0,1684 ± 0,0012	0,9390 ± 0,0011	0,5146 ± 0,0023

Tableau 5. Positions des atomes dans GaFeO₃ (groupe d'espace *Pc2₁n*)⁸

Le tétraèdre formé autour de Ga1 est décrit comme régulier avec une distance métal-oxygène de $1,846 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Il est orienté le long de l'axe *b* du GaFeO₃. Les octaèdres Ga2 sont irréguliers avec des distances moyennes métal-oxygène de $2,026 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Les octaèdres Fe1

et Fe2 sont davantage déformés^{1,9} (en particulier les distances Fe2 – O1 et Fe1 – O5, provoqué par un déplacement important de Fe1 par rapport au plan O1/2/3/5 et de Fe2 par rapport au plan O2/3/4/6) avec en moyenne des distances de $2,036 \pm 0,004 \text{ \AA}$ et de $2,049 \pm 0,004 \text{ \AA}$.¹⁰ La maille de GaFeO₃ et les positions des atomes sont présentées en Figure 21.

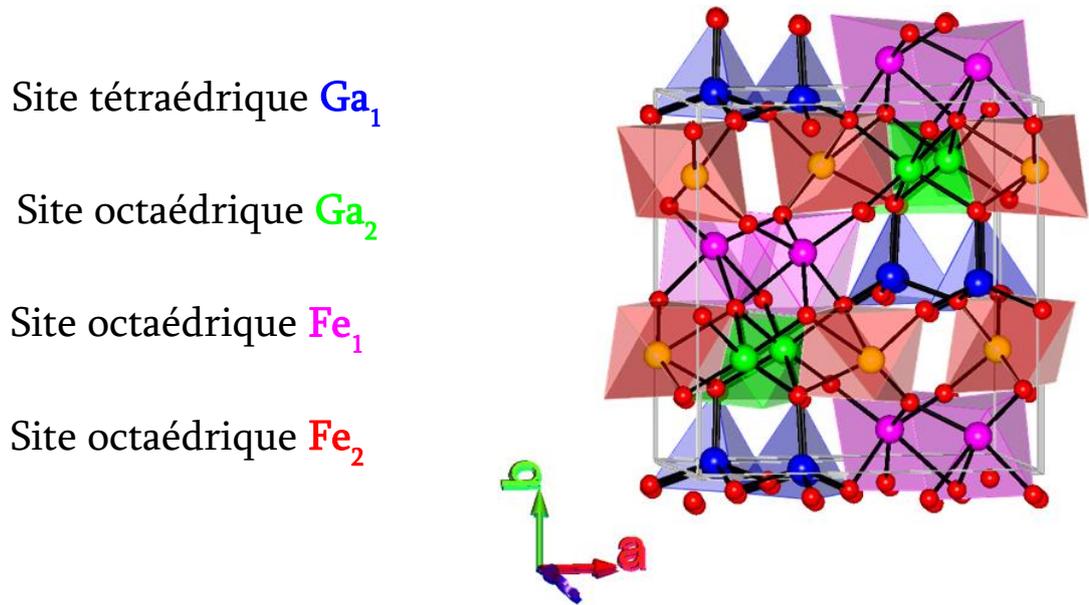


Figure 21. Projection de la structure de GaFeO₃ selon l'axe b, avec les différents sites cationiques

II. 2. Isomorphisme avec l'oxyde de fer

La structure de GaFeO₃ est isomorphe de celle de l'oxyde de fer ε-Fe₂O₃. On peut la décrire comme un empilement double hexagonal compact d'anions oxygène ABACABAC. ε-Fe₂O₃ est expérimentalement difficile à obtenir pur¹¹, et ce n'est qu'assez récemment que sa structure a été clairement établi.¹² Cette phase est également indexée dans le groupe d'espace n°33 mais en convention *Pna2₁*. Il est possible de passer de la convention *Pna2₁* à la convention *Pc2₁n* par la permutation circulaire suivante :

<i>Pna2₁</i>	=>	<i>Pc2₁n</i>
a	=>	c
b	=>	a
c	=>	b

Tableau 6. Permutation permettant le passage de la convention *Pna2₁* à *Pc2₁n* dans le groupe d'espace n°33

On notera que la structure $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peut être perçue comme intermédiaire entre celle de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possède une structure cubique de type spinelle qui consiste en un empilement cubique face centrée ABCABC d'atomes d'oxygène. Les cations sont placés dans deux sites octaédriques (dont 1/6 est laissé vacant) et un site tétraédrique. Cette phase ferrimagnétique est en réalité métastable, et se transforme en hématite à haute température. L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ adopte la structure rhomboédrique $R\text{-}\bar{3}c$ de type corindon (Al_2O_3) et est la forme la plus courante d'oxyde de fer. La structure (Figure 22) est formée d'un empilement hexagonal compact de type ABAB d'atomes d'oxygène, et les cations Fe^{3+} sont disposés dans quatre sites octaédriques occupés aux deux tiers.

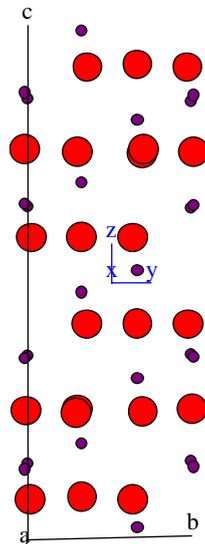


Figure 22. Structure cristalline de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ selon la direction $[001]$

La phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est donc intermédiaire entre les phases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aussi bien en termes d'empilements anioniques qu'en termes de types de sites cationiques (Tableau 7).

Structure	Groupe d'espace	Sites cationiques	Empilement anionique	Direction de l'empilement anionique
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$R\text{-}\bar{3}c$	4 O_h	ABABABABA	↑ $[001]$
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$Pna2_1$	1 T_d & 3 O_h	ABACABACA	↑ $[001]$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$Fd\text{-}\bar{3}m$	1 T_d & 2 O_h	ABCABCABC	↑ $[111]$

Tableau 7. Résumé des caractéristiques des trois structures d'oxydes de fer considérés

GaFeO₃ adoptera très difficilement la structure α -Fe₂O₃ en raison de l'affinité des ions Ga³⁺ pour les sites tétraédriques.¹³ Il est possible de synthétiser GaFeO₃ dans cette structure.^{14,15} Cependant, les conditions requises sont hautement énergétiques, broyages et recuits successifs¹⁶ ou synthèse à 5 GPa sous 800°C.¹⁷ On peut également trouver GaFeO₃ sous forme spinelle, isostructurale de la maghémite [JCPDS 04-013-0005], mais la phase la plus couramment obtenue quel que soit le mode de synthèse reste la phase *Pna2₁*.

II. 3. Les différentes compositions Ga_{2-x}Fe_xO₃

Les composés Ga_{2-x}Fe_xO₃ cristallisent dans la phase orthorhombique *Pc2_{1n}* pour 0,7 ≤ x ≤ 1,4 (Figure 23). Le diagramme de phase des oxydes de fer et de gallium indique que pour x > 1,4, la structure devient instable et évolue vers une structure hématite, alors que pour des valeurs x < 0,7 la phase β -Ga₂O₃ est privilégiée.^{8,18} Sous forme massive, l'évolution des paramètres de maille lorsque le taux de Fer varie suit de manière satisfaisante la loi de Vegard.¹⁹ D'après la littérature, bien que la composition x = 1,4 soit accessible, elle reste la plus difficile à obtenir pure, avec la présence quasi-systématique d'une phase secondaire d'oxyde de fer de type α -Fe₂O₃.

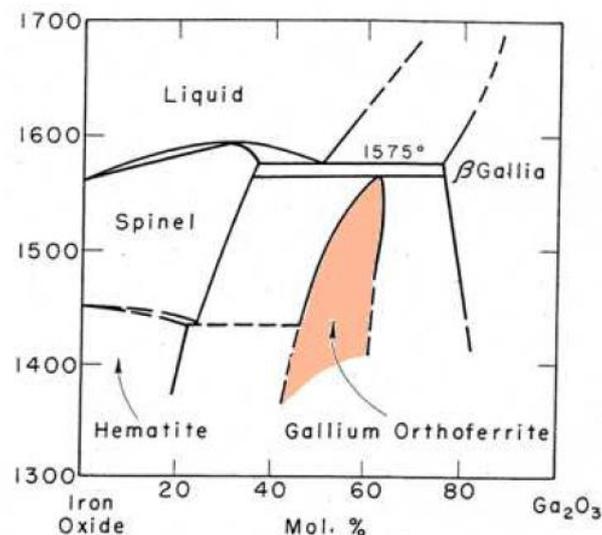


Figure 23. Diagramme de phase du système Fe₂O₃-Ga₂O₃²⁰

Arima *et al.*³ déterminent par diffraction des neutrons l'évolution des paramètres de maille de monocristaux de Ga_{2-x}Fe_xO₃ (pour 0,8 ≤ x < 1,4) ainsi que l'évolution de la population des différents sites Ga1, Ga2, Fe2 et Fe1 (Tableau 8). Cette étude met en évidence une variation

isotrope des paramètres de maille avec la valeur de x , due à la différence de rayons ioniques du Fe^{3+} et du Ga^{3+} , de 65 et 62 pm, respectivement.

Composition	0,8	1	1,2
a (Å)	8,7358(13)	8,7442(10)	8,7515(15)
b (Å)	9,3771(14)	9,3927(11)	9,4012(16)
c (Å)	5,0767(7)	5,0823(5)	5,0865(9)
Ga1 (Ga/Fe)	0,93/0,07	0,90/0,10	0,74/0,25
Ga2 (Ga/Fe)	0,80/0,20	0,76/0,24	0,55/0,45
Fe1 (Ga/Fe)	0,35/0,65	0,16/0,84	0,14/0,86
Fe2 (Ga/Fe)	0,32/0,68	0,17/0,83	0,15/0,85

Tableau 8. Paramètres de maille du composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec ($0,8 < x < 1,2$) et proportions de Ga et Fe dans les différents sites Ga1, Ga2, Fe2 et Fe1 déterminés par diffraction des neutrons sur monocristal à température ambiante³

II. 4. Transitions de phases

Du fait de la situation « intermédiaire » de la structure orthorhombique de GaFeO_3 entre les structures isomorphes à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, des études ont été menées afin de déceler d'éventuelles transitions de phase du matériau. Tout d'abord, une étude¹ réalisée par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X sur des monocristaux de GFO ($x = 1,1$) sur une gamme allant de 18 K à 700 K montre l'absence de transition de phase structurale et un comportement thermiquement isotrope. Les valeurs des paramètres de maille obtenues correspondent à celles déterminées par Arima.³ Il est cependant à noter qu'une étude combinée de diffraction des neutrons et des rayons X a mis en évidence un minimum²¹ dans les paramètres de maille de GaFeO_3 entre 100 et 150 K.

Il est possible de modifier les recouvrements orbitaux par l'application d'une pression. C'est un phénomène particulièrement important pour les oxydes comme cela a été montré pour les pérovskites.²² Deux équipes ont suivi l'effet de la pression sur le composé GaFeO_3 et ont observé une succession de transitions de phases comparables. La première²³, a réalisé un cycle de compression / décompression / recompression sur le matériau, dont les résultats sont synthétisés dans le Tableau 9.

Compression	0GPa	> 25GPa	42GPa	> 53GPa
Structure	$Pna2_1$	$Pbnm$ LP + $Pna2_1$	$Pbnm$ LP	$Pbnm$ HP et LP
Décompression	> 50 GPa	> 24 GPa	< 24 GPa	
Structure	$Pbnm$ HP	$Pbnm$ LP	$R-3c$	

Tableau 9. Phases de $GaFeO_3$ obtenues lors du cycle de Compression / Décompression / Recompression

Jusqu'à 25 GPa, seule la phase orthorhombique $Pna2_1$ est observée. Une autre phase orthorhombique apparaît alors ($Pbnm$) et coexiste avec la phase $Pna2_1$. Cette phase $Pbnm$ ne présente plus que 4 positions non équivalentes, dont une position « Fer » (CN = 6) et une « Gallium » (CN = 8). Au-dessus de 42 GPa seule la phase $Pbnm$ subsiste. A 53 GPa une discontinuité dans le volume de la maille de près de 3% apparaît et vers 53-54 GPa il y a coexistence de deux phases pérovskites ($Pbnm$ -Low Pressure (LP) et $Pbnm$ -High Pressure (HP)). Pendant la décompression, la structure HP est dominante jusque 50 GPa, puis la structure LP est retrouvée. En dessous de 24 GPa apparaît une structure $R-3c$ (type corindon), qui remplace totalement la phase orthorhombique. Après recompression (même jusqu'à 50 GPa) cette structure corindon est conservée et la structure orthorhombique n'est jamais retrouvée.

Une seconde équipe a induit des changements de structure par mécano-synthèse.²⁴ La structure $R-3c$ (corindon) est obtenue après broyage du GFO pendant 24 heures. Un recuit à 1000°C est nécessaire pour retrouver une structure orthorhombique (Tableau 10).

$Pc2_1n$	=>	$R-3c$	=>	$Pc2_1n$
24 h de broyage planétaire		Recuit à 1000°C pendant 24 h		

Tableau 10. Transitions de phases lors du broyage planétaire

Des calculs théoriques montrent que la structure $Pna2_1$ est énergétiquement plus favorable que la structure corindon, mais la différence en énergie est faible et la conclusion de cette étude²⁴ précise que la maille rhomboédrique de la structure corindon étant plus petite que celle de la structure $Pna2_1$, il est logique qu'elle soit obtenue lorsqu'il y a compression. Néanmoins, il faut également considérer les distances métal-oxygène, et garder à l'esprit que

le gallium ayant une nette préférence pour le site tétraédrique, on s'orientera naturellement vers une structure possédant davantage de ces sites lorsque le taux de gallium augmente.

II. 5. Désordre cationique

Les sites Ga1, Ga2, Fe1 et Fe2 ont reçu leur nom du cation qui les occupe majoritairement. On ne trouve cependant aucune mention dans la littérature d'un matériau GaFeO₃ présentant cette occupation parfaite. Comme évoqué précédemment, le type et les conditions de synthèse (*e.g.* température de recuits, trempes) ont une influence très importante sur les occupations des différents sites cationiques. Une liste non exhaustive de résultats publiés dans la littérature est présentée dans le Tableau 11.

Type	Stœchiométrie	Méthode	T _N	Fe/Ga dans Ga1	Fe/Ga dans Ga2	Fe/Ga dans Fe1	Fe/Ga dans Fe2
Monocristal ¹	Fe _{1,11} Ga _{0,89} O ₃	Flux	290	14/86	32/68	83/17	89/11
Monocristal ³	Fe _{1,0} Ga _{1,0} O ₃	FZ	<230	10/90	24/76	84/16	83/17
Monocristal ²	Fe _{1,0} Ga _{1,0} O ₃	Flux	260	0/100	35/65	83/17	83/17
Monocristal ⁴	Fe _{1,0} Ga _{1,0} O ₃	FZ	205	0/100	54/46	75/25	73/27
Poudre ²⁵	Fe _{1,0} Ga _{1,0} O ₃	SR	190	20/80	55/45	70/30	55/45
Poudre ²⁵	Fe _{1,0} Ga _{1,0} O ₃	SG	>300	4/96	75/25	51/49	72/28
Poudre ²⁶	Fe _{1,0} Ga _{1,0} O ₃	SR	-	9/91	83/17	42/58	66/34
Poudre ²⁶	Fe _{1,0} Ga _{1,0} O ₃	SG	-	8/92	96/4	45/55	52/48
Poudre ²⁷	Fe _{1,0} Ga _{1,0} O ₃	SR	210	12/88	68/32	62/38	58/42

Tableau 11. Occupations des sites cationiques rapportées dans la littérature pour différentes méthodes de synthèse

Il est estimé²⁸ que l'énergie thermique apportée au cours de la synthèse et les défauts de la maille qu'elle peut engendrer sont les seules sources de désordre cationique dans le GaFeO₃. Energétiquement, l'état désordonné n'est pas le plus avantageux, mais des calculs de structure de bandes montrent que l'échange fer/gallium entre les sites Fe2 et Ga2 ne modifie l'énergie du système que de 1 meV. Des calculs *ab initio* ont permis de montrer que dans le cas d'un excès de Ga ($x = 0,5$), l'excédent de gallium va dans le site Fe2, alors que pour des teneurs plus fortes en Fe ($x = 1,5$), la migration du fer dans Ga2 est constatée.^{29,30} Ceci corrobore ainsi des

observations antérieures qui montrent que l'inter-échange qui consiste en un passage du fer du site Fe2 au site Ga2 est le plus probable.^{28,31}

Le site tétraédrique est en grande majorité occupé par du gallium. Cette tendance avait déjà été rapporté par Remeika¹³, et se retrouve même lorsqu'on tente de forcer le gallium à quitter ce site, *e.g.* quand il entre en compétition avec un cation plus petit, par exemple Al³⁺.³² Une étude⁹ présente même une absence totale de fer dans le site tétraédrique. Une autre encore réalisée sur monocristaux⁴, corrobore l'absence de fer dans le site tétraédrique, et précise qu'il n'existe pas de préférence du Ga entre les sites Fe1 et Fe2 dans le cas d'un excédent de gallium.

III. Propriétés magnétiques

Remeika⁷ a le premier mis en évidence la présence d'un ordre magnétique dans GaFeO₃ avec une température d'ordre de 260 K, variant avec le rapport Fe/Ga. Bertaut *et al.*¹⁰ mettent en évidence en 1966 par diffraction des neutrons sur monocristaux un fort couplage antiferromagnétique entre les sites Fe1 et Fe2 d'une part et les sites Fe1 et Ga2 d'autre part (Figure 24), avec des interactions de super-échange caractérisées par des angles de 180°. Arima *et al.*³ confirment en 2004 par une étude de diffraction des neutrons sur monocristaux les résultats publiés par Bertaut *et al.*¹⁰, et mesurent des moments différents pour chaque site, estimés à -3,9, +4,5, et +4,7 μB par atome de Fe pour les sites Fe1, Fe2, et Ga2, respectivement. La population des cations Fe³⁺ étant plus importante dans l'ensemble des deux sites Fe2 et Ga2 que dans le site Fe1 seul, et les valeurs de moments correspondantes plus élevées, il en résulte un comportement moyen ferrimagnétique le long de l'axe *c* de la structure *Pc2₁n*.

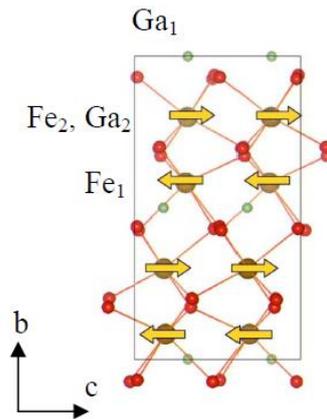


Figure 24. Projection de la structure magnétique de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ selon l'axe a (Arima *et al.*³). Les flèches indiquent la direction des moments magnétiques

Ces observations ont été corroborées par plusieurs mesures expérimentales ces dernières années^{5,30}, et également par des calculs *ab initio*²⁹ décrivant la structure magnétique du GFO comme antiferromagnétique non compensée. Ces calculs montrent en outre que deux tiers des oxygènes portent un moment magnétique non nul, preuve d'une hybridation des orbitales du fer et de l'oxygène. Une seule étude³³ contredit l'alignement purement antiferromagnétique selon c et rapporte l'existence d'un moment canté de 25° selon l'axe a par rapport à l'axe c .

En 1968, Levine *et al.*¹⁸ déterminent une température de Néel d'environ 240 K ainsi qu'une aimantation de $0,789 \mu B$ par atome de fer à 4,2 K pour le composé $GaFeO_3$. Des études postérieures estiment la valeur d'aimantation à saturation obtenue à 5 K pour des monocristaux de l'ordre de $0,87 \mu B/Fe^2$ et dépend, comme on l'a vu précédemment, de la technique utilisée pour la synthèse des monocristaux. Arima *et al.*³ observent pour des monocristaux une augmentation de l'aimantation rémanente M_R ainsi que du champ coercitif H_c avec l'augmentation du taux de fer, ainsi que de la T_N , qui avait déjà été rapporté par Levine *et al.* La température de mise en ordre est supérieure à la température ambiante pour $x > 1,2$ (Figure 25).

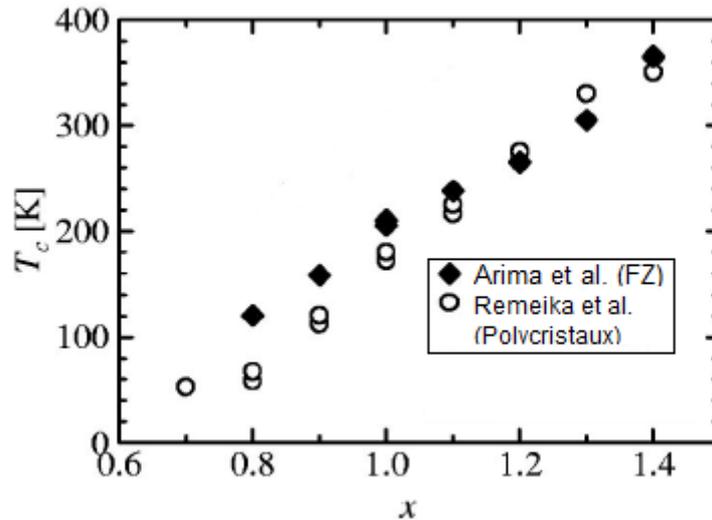


Figure 25. Evolution de la température de Néel du composé $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ en fonction de x (tiré de Arima et al.³)

Ces tendances se retrouvent dans une autre étude réalisée sur poudres.¹⁹ L'anisotropie semble diminuer avec l'insertion de fer car l'excès se place dans le site Ga2 qui est moins déformé.³⁰

Comme précisé auparavant, la méthode et les conditions de synthèse peuvent avoir une influence importante sur les propriétés magnétiques. En effet, les moments magnétiques par atome de fer varient de 3,3 $\mu B/at.$ dans le cas d'une élaboration par voie céramique à 4,1 $\mu B/at.$ dans le cas du sol-gel. De plus, il est souvent rapporté que les échantillons préparés avec un large désordre cationique (préparations à haute température ou par trempe) ont une température de transition magnétique plus basse que ceux élaborés à basse température ou recuits *a posteriori*.²⁶

Parmi les caractéristiques magnétiques du matériau, on peut noter que le GFO semble très difficile à saturer à basse température, comme l'attestent différentes mesures faites jusqu'à 5T³⁴, 6T⁵ et même 14T.³⁵ En outre, le coefficient d'anisotropie magnétique de GFO est très élevé, justifiant d'importantes valeurs de champs coercitifs (supérieures à 1 kOe). On reste tout de même loin de celles mesurées sur le composé isomorphe $\epsilon-Fe_2O_3$ (de l'ordre de 20 kOe).

Un « pincement »^{6,35} peut être observé sur les cycles d'hystérèses obtenus, et ce pour différentes méthodes d'élaboration, signe de la présence de phases magnétiques *a priori* non couplées de duretés différentes. Ce pincement a également été observé pour $\epsilon-Fe_2O_3$ ^{36,37}, où la présence d'une phase secondaire qui aurait pu être à l'origine de ce comportement a été

écartée par de multiples analyses. Les courbes M-H obtenues pour GFO semblent montrer cette singularité de manière plus ou moins marquée sans relation évidente avec la composition. Néanmoins, toutes les courbes d'hystérèse répertoriées à ce jour ne présentent pas cette singularité, et son origine est sujette à débat. Par ailleurs, à bas champs magnétiques il a été observé que les courbes de refroidissement sous champ / sans champ diffèrent, ce qui a été attribué à des frustrations magnétiques entre les sites, et à un possible comportement de verre de spin.³⁸ De telles frustrations pourraient également expliquer la présence du pincement sur les cycles d'hystérèse. Une autre étude propose comme explication le fait que les valeurs d'anisotropie des quatre sites seraient très différentes.³⁹ Par spectrométrie Mössbauer, la présence de quatre sous-réseaux distincts correspondant aux quatre sites cationiques est détectée : le site tétraédrique s'avère être plus doux que les trois autres sites. Les auteurs de cette publication utilisent pour expliquer le pincement observé dans les courbes magnétiques le fait que celui-ci n'est pas présent pour des échantillons élaborés à plus haute température, là où le taux de fer dans le site tétraédrique est plus faible.⁶ Il reste toutefois difficile d'envisager que les sites puissent être décorrélés dans une structure magnétique régie par les interactions de super-échange. Aucune explication satisfaisante n'a pu être formulée pour expliquer ce pincement jusqu'à présent.

IV. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de GaFeO₃ ont été étudiées par Kalashnikova *et al.*⁴⁰ en 2005 sur monocristaux, à l'aide de la technique de spectroscopie ellipsométrique. Cette étude a pu mettre en évidence les transitions électroniques mises en jeu au sein de GFO selon les trois axes cristallographiques. La déconvolution en oscillateurs (Figure 26) des parties réelle et imaginaire ϵ' et ϵ'' de la constante diélectrique a permis d'associer précisément les modes en jeu à des énergies et à des intensités précises pour cette composition $x = 1,0$.

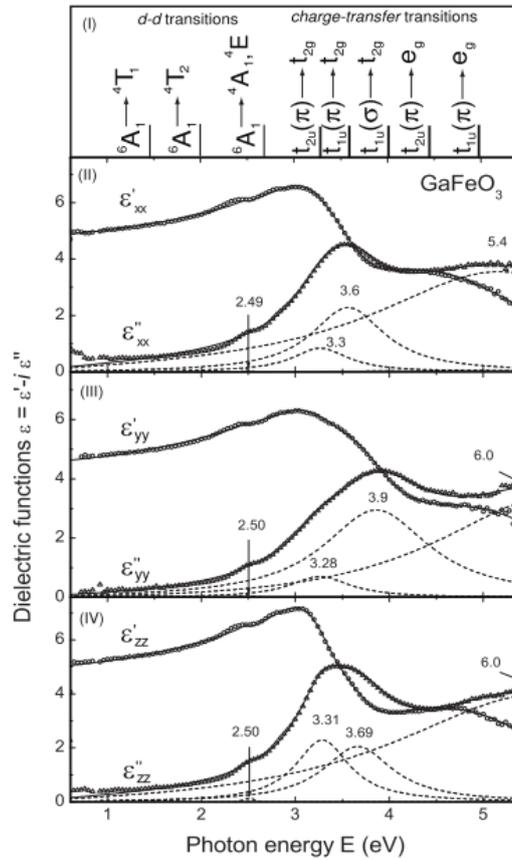


Figure 26. Variation en énergie de la constante diélectrique dans les trois directions de l'espace et transitions électroniques associées⁴⁰

Le gap optique (pris en première approximation comme étant la première transition Métal-Ligand observée) a pu être déterminé suite à cette étude égal à 2,7 eV.

V. Propriétés électriques

Les mesures électriques réalisées sur GFO ont permis d'établir un comportement semi-conducteur³⁴, avec une résistivité comprise entre 3 M Ω .m à 360K et 60 M Ω .m à 260K. Le mécanisme de transport activé thermiquement obéit à une loi d'Arrhenius, et la valeur d'énergie d'activation ($E_a = 0,675$ eV) trouvée semble être bien inférieure aux valeurs du gap déterminées expérimentalement de 2,7 eV⁴⁰ et 2,28 eV.²⁸ Il en est donc déduit que le transport électrique est davantage lié à l'activation de porteurs de charge plutôt qu'à la mobilité de ceux-ci. On notera que des mesures de spectroscopie d'impédance sur polycristaux⁴¹, ont montré que les grains sont plus conducteurs que les joints de grains, contrairement à ce qui est usuellement observé dans les oxydes polycristallins.

C'est Remeika⁷ qui qualifie le premier GaFeO₃ de matériau piézoélectrique. White⁴² a mesuré les coefficients piézoélectriques du GaFeO₃. La symétrie du matériau prévoit l'existence de cinq coefficients non nuls, dont deux ont été quantifiés : d₂₃ dont la valeur est deux fois supérieure à celle observée pour le quartz (d_{zz} [Quartz] = $6,8 \cdot 10^{-8}$ esu), d₁₂ dont la valeur est moitié plus faible que celle de d₂₃. Les coefficients d₂₂, d₁₅ et d₃₆ se sont avérés trop faibles pour être quantifiés.

Bien qu'appartenant au groupe d'espace n°33 autorisant la ferroélectricité, aucune observation expérimentale de la polarisation n'était mentionnée dans la littérature jusqu'à très récemment. GFO est uniquement défini à ce jour comme pyroélectrique. L'origine de la polarisation le long de l'axe *b* a fait l'objet de deux hypothèses :

- Abrahams *et al.*⁸ ont expliqué l'apparition d'une polarisation le long de l'axe *b* par un déplacement des cations Ga³⁺ dans le site tétraédrique Ga1. L'une des liaisons Ga-O du tétraèdre Ga1 est quasi parallèle à l'axe *b* (Figure 27).

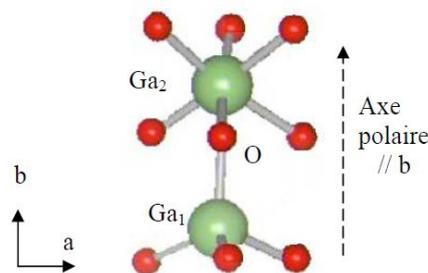


Figure 27. Environnement des sites Ga1 et Ga2

Une pression le long de cette direction peut causer une compression de cette liaison, ce qui peut induire un dipôle et par conséquent expliquer la piézoélectricité observée par Remeika *et al.*⁷ Ces auteurs observent une diminution de l'effet piézoélectrique lorsque la composition en fer *x* augmente. Dans ce cas, l'occupation des sites Ga2 par les cations Fe³⁺ augmente. La présence de Fe dans ces sites conduit à une distorsion plus importante des octaèdres Ga2 et à une modification de la position de l'oxygène commun à l'octaèdre Ga2 et au tétraèdre Ga1. Il peut en résulter une déviation de la liaison Ga1-O par rapport à l'axe polaire *b*. Une pression le long de cet axe polaire tend alors davantage à faire pivoter la liaison qu'à la compresser. Ceci expliquerait la diminution de l'effet piézoélectrique avec l'augmentation de *x*.

- Dans une seconde hypothèse présentée par Arima *et al.*³, l'apparition de la polarisation électrique serait due au déplacement des ions Fe³⁺ dans les octaèdres d'oxygènes Fe1 et Fe2. Le déplacement le long de l'axe b des ions Fe³⁺ par rapport au centre des octaèdres est mesuré par diffraction des neutrons. Ce déplacement est de +0,26 Å et de -0,11 Å pour les ions présents dans les sites Fe1 et Fe2, respectivement. La valeur de polarisation déduite par un simple calcul de ces déplacements est de 2,5 μC.cm⁻².

Des valeurs de polarisation spontanée au sein du matériau nettement supérieures (25 μC.cm⁻² pour D. Stoeffler²⁹ et 59 μC.cm⁻² pour Roy *et al.*⁴³) ont été récemment évaluées par des calculs basés sur les positions des atomes déterminées par calculs *ab initio*. Ces calculs font intervenir un passage par une structure centrosymétrique intermédiaire et donnent une bien meilleure estimation de la polarisation. Dans le cas de GFO, ce passage s'avère coûteux en énergie (environ 0,5 eV) et il est difficile d'envisager un retournement expérimental de la polarisation suivant cette voie.

Une seule publication mentionne l'observation expérimentale d'une polarisation dans GaFeO₃. Cette polarisation a été mise en évidence pour des températures inférieures à 100 K par des mesures de pyrocourant sur pastilles frittées de GFO 1,0.³⁹ Elle comporterait deux composantes : l'une non réversible selon *z*, et une seconde dans le plan *xy*, réversible, de l'ordre de 0,25 μC.cm⁻².

La mise en ordre de la polarisation s'accompagne d'un maximum de la constante diélectrique. L'observation de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température est donc un bon moyen de mettre en évidence l'apparition d'une polarisation. Aucun maximum n'a été rapporté dans la littérature pour les composés Ga_{2-x}Fe_xO₃. Certains groupes rapportent tout de même l'existence d'une anomalie⁴⁴ sur les courbes des pertes diélectriques et de ε', que les auteurs identifient au comportement observé dans BaNiF₄⁴⁵, YMnO₃⁴⁶ et BiMnO₃⁴⁷, et relient ces observations à la magnétocapacitance et/ou à l'effet magnétodiélectrique. Ces anomalies ne sont cependant pas observées par tous les groupes, Bakr *et al.*⁵ n'observant par exemple aucune anomalie diélectrique ou structurale dans GFO.

La situation concernant la polarisation de GFO et son éventuel retournement est loin d'être établie. Néanmoins, il est important de rappeler que GFO appartient à un groupe d'espace qui

autoriserait un tel comportement, et une étude³⁹ met en place l'idée que la ferroélectricité serait susceptible d'être observée dans GFO, par l'intermédiaire d'une frustration magnétique, combinée au désordre cationique et à un couplage spin-phonon, phénomène observé dans le matériau à plusieurs reprises.^{1,27}

VI. Propriétés magnétoélectriques

Le groupe magnétique de Shubnikov $m2'm'$ du GaFeO_3 autorise la présence d'une aimantation et d'une polarisation spontanées.⁴⁸ Deux composantes du tenseur de l'effet magnétoélectrique linéaire α_{bc} et α_{cb} sont prédites non nulles. Rado⁴⁹ met expérimentalement en évidence le couplage magnétoélectrique présent dans GaFeO_3 dès 1964. Il mesure une polarisation P induite selon l'axe b par un champ magnétique appliqué le long de l'axe c et une aimantation induite selon c par un champ électrique le long de l'axe b , ainsi que l'évolution de ces grandeurs avec la température (Figure 28).

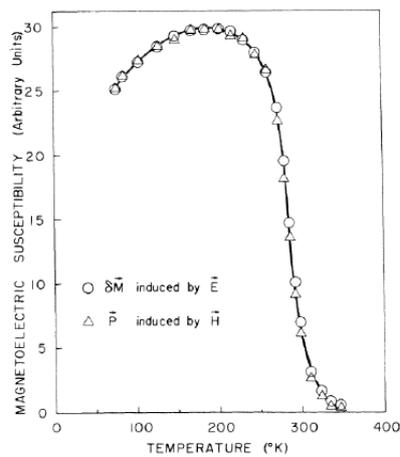


Figure 28. Dépendance en température de la susceptibilité magnéto-électrique⁴⁹

Cette méthode permet d'approcher qualitativement le terme de couplage magnétoélectrique α par la mesure de ces deux effets linéaires magnétoélectriques sous l'application d'un champ E ou H , respectivement notés $(ME)_E$ et $(ME)_H$. Le tenseur de couplage α a été déterminé de manière quantitative en 2004 par Arima *et al.*³ par la mesure de la polarisation induite le long de l'axe b par un champ magnétique appliqué le long de l'axe c pour des cristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,8 < x < 1,1$). Le coefficient magnétoélectrique α_{bc} a été estimée à $2,1,10^{-11} \text{ s.m}^{-1}$, *i.e.* un ordre

de grandeur supérieur à celui mesuré pour le composé Cr_2O_3 , l'un des tout premiers matériaux à avoir présenté un comportement magnétoélectrique ($\alpha_{zz}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 4,13,10^{-12}\text{s.m}^{-1}$).⁵⁰ En revanche, l'apparition d'une polarisation le long de l'axe c , induite par l'application d'un champ magnétique le long de l'axe b n'a pas été observée et le coefficient α_{cb} a été estimé à une valeur inférieure à 10^{-12}s.m^{-1} .

Arima *et al.*³ expliquent le contraste entre ces deux coefficients α_{bc} et α_{cb} de la manière suivante (Figure 29) : dans le cas où le champ magnétique est appliqué le long de l'axe c parallèlement aux moments des cations dans les sites Fe2, le moment de ces cations augmente alors que celui des cations du site Fe1 diminue. Si le déplacement (à partir du centre du polyèdre) le long de l'axe b des cations du site Fe2 est accru par la modulation du moment magnétique, celui des cations au sein des sites Fe1 tend à diminuer. Par conséquent, une polarisation macroscopique peut apparaître par une non-compensation des déplacements notés u_1 et u_2 sur la Figure 29.

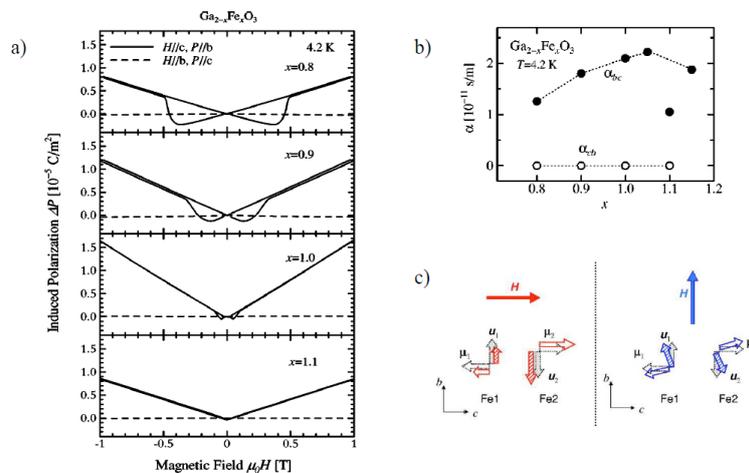


Figure 29. a) Mesure de l'effet magnétoélectrique dans des cristaux de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, b) évolution des coefficients de couplage avec x , c) explication qualitative des différences entre α_{bc} et α_{cb} où u_i correspond au déplacement des cations au sein des sites Fe_i portant³

Dans le cas où le champ magnétique est appliqué le long de l'axe b , les moments Fe1 et Fe2 sont cantés selon deux directions opposées ($+b$ et $-b$), aucune direction du moment n'étant favorisée par le champ. Les déplacements résultants, de mêmes amplitudes, s'opposent, ce qui explique l'absence de polarisation macroscopique le long de l'axe c .

L'effet magnétoélectrique diminue fortement lorsque la température est supérieure à la température d'ordre magnétique du cristal, soit 250 K environ pour GaFeO₃. Il est cependant bien non nul à température ambiante. L'origine du couplage magnétoélectrique dans le GaFeO₃ est attribuée par Rado⁴⁹, à la combinaison des effets de piézoélectricité et de magnétostriction. Une contraction de la maille de l'ordre de 0,6 % au passage de la T_N a bien été observée par Sharma *et al.*²⁷ et constituerait une preuve que le GaFeO₃ présente un effet magnétostrictif. En 1998, Popov *et al.*⁵¹ démontraient cependant l'absence de lien direct entre la magnétostriction et le couplage magnétoélectrique dans ce composé.

Depuis ces différentes expériences, la magnétoélectricité de GFO a continué d'être un important sujet d'étude. Ainsi, la présence d'une anomalie dans la constante diélectrique^{6,34} qui disparaît lorsqu'est appliqué un champ magnétique a été reportée. Il a également été noté une anomalie dans les courbes de permittivité électrique³⁵ au passage de la température de transition magnétique. Des mesures par génération de seconde harmonique magnéto-induite (MSHG pour Magnetization-induced Second-Harmonic Generation)⁵² et par diffraction résonante des rayons X (RIXS pour Resonant Inelastic X-ray Scattering)^{53,54} ont également permis de mettre en évidence ce couplage magnétoélectrique au sein de GFO. Des mesures par résonance de spin électronique⁵⁵ (ESR pour Electron Spin Resonance) ont quant à elles montré des distorsions dans la phase paramagnétique, qui proviendraient d'une corrélation spin-spin liée à un couplage magnétoélectrique. Ces indices restent des signes indirects de magnétoélectricité dans GFO, et bien que des hypothèses aient été formulées, l'origine du couplage est encore inconnue à ce jour. Elle n'a donc bien sûr jamais été utilisée de manière pratique dans des dispositifs.

VII. Dopage du composé GaFeO₃

Différents dopages par substitution de GFO sont reportés dans la littérature. Ils ont pour but de modifier les propriétés magnétiques et électriques du matériau. AlFeO₃ (AFO) est un composé très similaire au GFO. De nombreuses études font mention de ce composé, et en comparent les propriétés à celles de GFO²¹, ou encore réalisent des substitutions par d'AFO par Ga ou de GFO par Al.³⁹ Les deux composés GFO et AFO de structure *Pna2₁* ont des

températures de Néel proches (210 K pour GFO et 250 K pour AFO). Le mélange stœchiométrique $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{FeO}_3$ possède une T_N aux alentours de 240 K et montre une large magnétocapacitance.⁵⁶ Toutefois, les mesures P-E réalisées sur les composés purs et mixtes d'AFO et GFO montrent des courbes non saturées, caractéristiques d'un comportement non-ferroélectrique.⁵⁷

Des substitutions par deux autres éléments (Cr et Mn) ont été étudiées. La motivation du dopage au manganèse^{58,59} est double : profiter de sa multivalence et du rayon atomique proche du fer. Ce dopage tend à affaiblir les propriétés magnétiques du matériau car les interactions de super-échange Fe – O – Mn sont plus faibles que celles de Fe – O – Fe. La maille subit une légère diminution de taille, signe que le Mn se trouverait dans un état de bas spin. Les résultats obtenus⁶⁰ montrent que l'effet de la substitution est indépendant du cation remplacé (Ga^{3+} ou Fe^{3+}). Enfin⁵⁹, une anomalie diélectrique et structurale est mise en évidence, signe selon les auteurs d'une transition ferroélectrique, malgré l'obtention de cycles arrondis et non-saturés lors des mesures de polarisation. Le dopage au Cr⁴¹, qui a déjà été utilisé dans le cas d'autres oxydes⁶¹, a pour but de diminuer les pertes diélectriques dans le GFO. Malheureusement une augmentation des pertes diélectriques est constatée avec l'ajout de Cr, associée à une diminution assez forte de la température de transition magnétique. Cette étude attribue le comportement électrique du matériau à un phénomène de conduction électronique par saut (« hopping ») entre les Fe^{2+} et Fe^{3+} du GFO. L'existence de cette bivalence provenant de lacunes en oxygène au sein du matériau. Contrairement au cas du dopage par le Mn, la nature du cation remplacé (Ga ou Fe) a une forte incidence sur les propriétés du composé. Une augmentation des valeurs magnétiques caractéristiques (H_c , M_r et M_s) du GFO ainsi dopé est constatée dans le cas du remplacement du gallium.⁶⁰

VIII. Le composé GaFeO_3 en couches minces

Les premiers dépôts du composé GaFeO_3 en couches minces ont été réalisés en 2005 avec les travaux de Kundaliya *et al.*⁶² Les films ont été déposés sur des substrats de zircone yttriée (YSZ) orientés (100) ou sur couche tampon d'YSZ sur substrat de Si (001) par ablation laser à partir d'une cible frittée de GaFeO_3 . L'obtention de couches de qualité satisfaisante avec une

orientation $(0k0)$ a ouvert la voie vers les caractérisations magnétiques du composé GaFeO_3 en couches minces. Sur ces substrats, les couches présentent une direction de facile aimantation dans le plan du film et la direction de polarisation est perpendiculaire à la surface. Cela est en parfait accord avec ce qui a été observé sur monocristal (facile aimantation le long de l'axe c et polarisation le long de l'axe b), si l'on considère la croissance $(0k0)$ des films. Aucune information n'est donnée sur une éventuelle anisotropie dans le plan des couches.

Le GaFeO_3 déposé sur YSZ (100) présente des propriétés magnétiques proches de celles du monocristal, avec une température de Néel de 215 K environ et une aimantation à saturation à 5 K de la couche mince sur YSZ (100) est de $0,79 \mu\text{B}/\text{Fe}$ ($0,789 \mu\text{B}$ pour le matériau massif¹⁸ GaFeO_3). Cette valeur chute à $0,39 \mu\text{B}/\text{Fe}$ sur YSZ / Si (001). L'observation d'une rotation Kerr de seconde harmonique (environ 15°) à basse température sur les films confirme la non-centrosymétrie de la maille du matériau déposé. Cependant aucune analyse approfondie de la texture des couches minces n'est réalisée. De plus, une mesure directe des propriétés électriques est impossible du fait du caractère isolant du substrat YSZ (100) ou de la couche tampon d'YSZ sur Si (001).

Les études sur le matériau GFO réalisé en couches minces restent depuis les cinq dernières années assez rares. Des films de GFO 1,0 déposés directement sur YSZ (100) ont été étudiés par ellipsométrie.²⁸ Cela a conduit à une estimation du gap à 2,28 eV. Bien que les affinements aient été réalisés sur un unique oscillateur, rendant les résultats sujet à caution, les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus par Kalashnikova⁴⁰, i.e. les transitions optiques mises en jeu impliquent les niveaux 2p des oxygènes et 3d des ions Fe (III). De plus, une meilleure adéquation entre les mesures et les affinements réalisés est observée lorsque sont introduits le désordre cationique (majoritairement entre Fe2 et Ga2) et une contrainte due à l'épitaxie.

Sun *et al.*⁴⁴, ont également déposé par la même technique de dépôt des couches minces de GaFeO_3 sur des substrats de MgO (001) et Al_2O_3 (0001). L'obtention de couches orientées de bonne qualité est rendue difficile par l'important désaccord de paramètres de maille observé sur ces substrats qui est de 4,8 % et 6,3 %, pour MgO et Al_2O_3 , respectivement. Une valeur du gap du GaFeO_3 comprise entre 2,92 et 3 eV est déterminée par absorption optique.

Les premières mesures directes de polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour les films de GaFeO₃ orientés (0k0) sont rendues possibles par l'emploi de substrats de SrTiO₃ rendus conducteurs par un dopage au Nb.⁴⁴ Les couches présentent cependant une mauvaise qualité cristalline, probablement du fait de l'important désaccord de maille (8,2 %). Les auteurs concluent à la ferroélectricité des couches minces mais les cycles d'hystérèses ferroélectriques obtenus (Figure 30) ne sont pas saturés. L'allure de ces cycles (forme arrondie et absence de saturation) rappelle les observations faites par Scott⁵⁷ dans son article de mise en garde. Ce phénomène couramment rapporté pour des couches minces d'oxydes est attribué aux courants de fuite très importants au sein des films minces : la contribution mesurée sera due à des charges circulant dans le matériau, et ce mouvement de charges étant proportionnelle au champ appliqué, une « courbe » P-E sera mesurée. De plus, ces mesures de polarisation nécessitent, contrairement aux mesures magnétiques, l'utilisation de contacts électriques. Dans ce cas, il peut y avoir formation de circuits de double-diodes qui vont avoir un comportement ferroélectrique. Même l'acquisition d'une courbe P-E saturée avec un point d'inflexion n'est pas une condition suffisante pour conclure à la ferroélectricité du matériau étudié⁶³, et la majorité des publications présentent au moins une courbe de C (V) présentant 2 pics, caractéristiques d'un retournement de la polarisation.

En résumé, aucune hystérèse ferroélectrique incontestable n'a pu être mesurée sur le GaFeO₃ en couches minces.

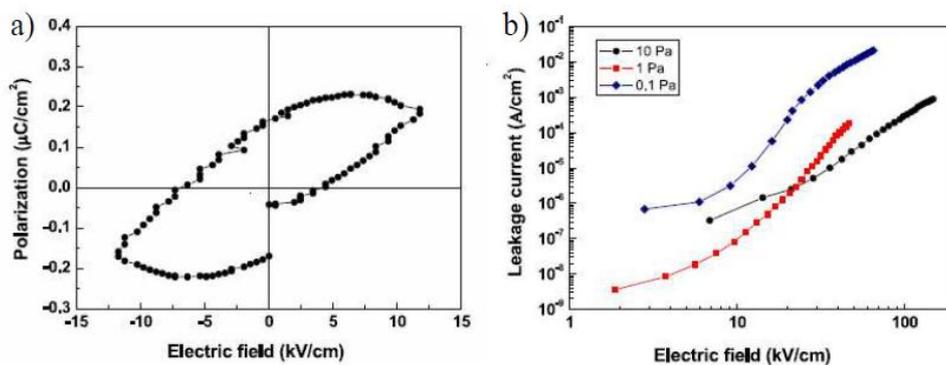


Figure 30. Caractérisations électriques de couches minces de GaFeO₃⁴⁴ a) cycles d'hystérésis de polarisation en fonction du champ électrique appliqué b) mesures de courants de fuite pour des couches minces de GaFeO₃

Les conditions optimales de dépôt de couches minces de GaFeO₃ de haute qualité sur électrodes conductrices par ablation laser ont été déterminées lors d'une précédente thèse au

laboratoire par M. Trassin⁶⁴ : les températures et pression de gaz réactif (O₂:N₂) sont importantes, 830°C et 1 mbar respectivement. Dans ces conditions expérimentales, les couches minces orientées (0*ko*) sur Pt (111) // YSZ (111) présentent une très bonne qualité cristalline. Les relations d'épitaxie de GFO sur Pt (111) sont les suivantes :

$$\begin{aligned} & \text{YSZ (111) // Pt (111) // GFO (010)} \\ & \text{YSZ [01-1] // Pt [01-1] // GFO [100]} \\ & \text{YSZ [1-10] // Pt [1-10] // GFO [100]} \\ & \text{YSZ [10-1] // Pt [10-1] // GFO [100]} \end{aligned}$$

Et le désaccord de maille de GFO (0*ko*) sur Pt (111) défini comme

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

est égal à 5 %.

L'étude structurale a permis de mettre en évidence l'existence de trois variants dans le plan *ac* distants de 60° les uns des autres (Figure 31).

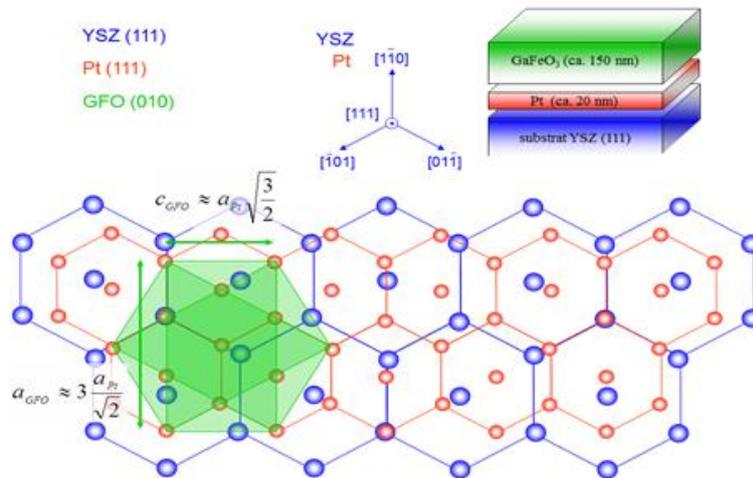
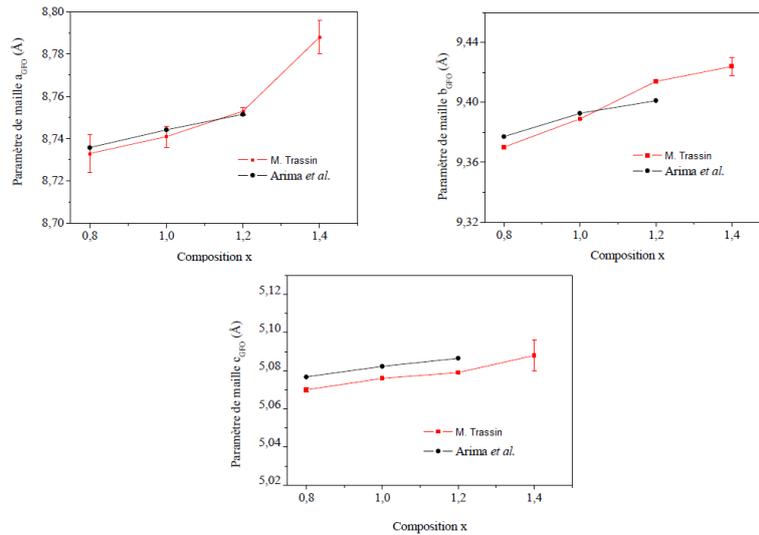
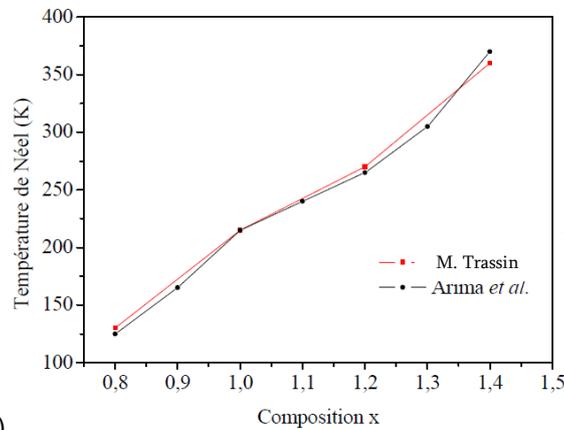


Figure 31. Schéma des relations d'épitaxie de GFO sur Pt (111) // YSZ (111)

Les paramètres de maille des couches minces de GaFeO₃ sont en accord avec les mesures réalisées sur le matériau massif et aucune phase secondaire n'est observée. Les couches minces de GaFeO₃ sont ferrimagnétiques en dessous d'une température de Néel de 215 K. L'aimantation à saturation à 5 K des couches magnétiques est comparable à celle du matériau massif. L'orientation (0*ko*) est conservée pour des couches minces de Ga_{2-x}Fe_xO₃ avec 0,8 ≤ x ≤ 1,4. La taille de la maille de Ga_{2-x}Fe_xO₃ augmente avec les valeurs de x croissantes en parfait accord avec les études menées sur le matériau massif (Figure 32).



a)



b)

Figure 32. a) Augmentation des paramètres de maille et b) évolution de la température de Néel en fonction de la composition x ⁶⁴

Enfin, les caractérisations magnétiques des couches minces montrent l'augmentation de la température de Néel lorsque x augmente, ce qui est également cohérent avec les précédents travaux réalisés sur poudres et monocristaux. Le composé $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est ferrimagnétique à température ambiante dès $x > 1,2$. L'anisotropie magnétique des films dans le plan a pu être mise en évidence par la mesure « torque », avec six directions de facile aimantation. L'aimantation à saturation est du même ordre de grandeur que celle observée pour le matériau massif. Les valeurs des courants de fuite sont cependant encore élevées, et perturbent fortement les mesures électriques, tant à l'échelle macroscopique que microscopique. Malgré l'avancée certaine qu'a représenté le dépôt de GFO parfaitement épitaxié sur électrode conductrice, aucune caractérisation électrique convaincante des couches minces n'a été possible en raison des forts courants de fuite.

Conclusion

L'état de l'art sur le matériau GaFeO₃ qui vient d'être présenté fait apparaître les différents points qu'il est nécessaire d'examiner en détail, *i.e.* :

- Compléter les connaissances du composé tant en matériau massif qu'en couches minces,
 - o Déterminer le positionnement des cations et en étudier l'influence sur la polarisation électrique du matériau,
 - o Rechercher une éventuelle transition structurale en relation avec l'étude de la mise en ordre de la polarisation du matériau (pyroélectricité) et de son éventuel retournement (ferroélectricité),
- Réaliser le dopage par substitution du composé en couches minces pour diminuer les courants de fuite et rendre possible la caractérisation électrique intrinsèque du matériau, ainsi que pour tenter d'augmenter la polarisation.

Références bibliographiques

- 1 S. Mukherjee, A. Garg, and R. Gupta, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **23** (44), 445403 (2011).
- 2 J. Y. Kim, T. Y. Koo, and J. H. Park, *Physical Review Letters* **96** (4) (2006).
- 3 T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko et al., *Physical Review B* **70** (6), 064426 (2004).
- 4 M. Hatnean, J. Robert, M. T. F. Diaz et al., *European Physical Journal-Special Topics* **213** (1), 69 (2012).
- 5 M. B. Mohamed, A. Senyshyn, H. Ehrenberg et al., *Journal of Alloys and Compounds* **492** (1-2), L20 (2010).
- 6 K. Sharma, V. R. Reddy, A. Gupta et al., *Journal of Physics-Condensed Matter* **25** (7) (2013).
- 7 J. P. Remeika, *Journal of Applied Physics* **31** (5), 263S (1960).
- 8 S. C. Abrahams, J. M. Reddy, and J. L. Bernstein, *Journal of Chemical Physics* **42** (11), 3957 (1965).
- 9 S. H. M. Ryding, F. Azough, R. Freer et al., *Journal Of Applied Crystallography* **45**, 174 (2012).
- 10 E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson et al., *Journal de Physique* **27**, 433 (1966).
- 11 J. Trautmann and H. Forestier, *CR Acad Sci Paris* **261**, 4423 (1965).
- 12 E. Tronc, C. Chaneac, and J. P. Jolivet, *Journal of Solid State Chemistry* **139** (1), 93 (1998).
- 13 J. P. Remeika and M. Marezio, *Applied Physics Letters* **8** (4), 87 (1966).
- 14 S. Music, S. Popovic, and M. Ristic, *Journal of Materials Science* **24** (8), 2722 (1989).
- 15 J. M. G. Amores, V. S. Escribano, G. Busca et al., *Journal of Materials Chemistry* **11** (12), 3234 (2001).
- 16 N. Naresh and R. N. Bhowmik, *Aip Advances* **1** (3) (2011).
- 17 R. Arielly, W. M. Xu, E. Greenberg et al., *Physical Review B* **84** (9) (2011).
- 18 B. F. Levine, C. H. Nowlin, and R. V. Jones, *Physical Review* **174** (2), 571 (1968).
- 19 S. Mukherjee, V. Ranjan, R. Gupta et al., *Solid State Communications* **152** (13), 1181 (2012).
- 20 H. Hook, *Journal of the American Ceramic Society* **48** (9), 470 (1965).
- 21 R. Saha, A. Shireen, A. K. Bera et al., *Journal of Solid State Chemistry* **184** (3), 494 (2011).
- 22 Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka et al., *Physical Review B* **55** (12), 7549 (1997).
- 23 R. Arielly, W. M. Xu, E. Greenberg et al., *Physical Review B* **84** (9), 094109 (2011).
- 24 R. Saha, A. Shireen, S. N. Shirodkar et al., *Inorganic Chemistry* **50** (19), 9527 (2011).
- 25 K. Recko, K. Szymanski, L. Dobrzynski et al., *Acta Physica Polonica A* **122** (2), 396 (2012).
- 26 K. Szymanski, L. Dobrzynski, M. Bakr et al., *Phase Transitions* **83** (10-11), 824 (2010).
- 27 K. Sharma, V. R. Reddy, A. Gupta et al., *Journal of Physics-Condensed Matter* **24** (37) (2012).
- 28 A. Roy, R. Prasad, S. Auluck et al., *Journal of Applied Physics* **111** (4), 043915 (2012).
- 29 D. Stoeffler, *Journal of Physics-Condensed Matter* **24** (18), 185502 (2012).
- 30 F. Ibrahim and M. Alouani, *Physical Review B* **85** (17), 174411 (2012).
- 31 S. Mukherjee, V. Ranjan, R. Gupta et al., *Solid State Communications* **152**, 1181 (2012).
- 32 J. D. S. Walker and A. P. Grosvenor, *Journal of Solid State Chemistry* **197**, 147 (2013).
- 33 S. Nakamura, S. Morimoto, T. Saito et al., in *International Conference on Magnetism*, edited by G. Goll, H. V. Lohneysen, A. Loidl et al. (2010), Vol. 200.
- 34 V. B. Naik and R. Mahendiran, *Journal of Applied Physics* **106** (12) (2009).
- 35 K. Sharma, V. Raghavendra Reddy, D. Kothari et al., *Journal of Physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **22** (14), 146005 (2010).
- 36 M. Gich, A. Roig, C. Frontera et al., *Journal of Applied Physics* **98** (4), 044307 (2005).
- 37 E. Taboada, M. Gich, and A. Roig, *ACS Nano* **3** (11), 3377 (2009).
- 38 S. Mukherjee, A. Garg, and R. Gupta, *Applied Physics Letters* **100** (11), 112904 (2012).
- 39 R. Saha, A. Shireen, S. N. Shirodkar et al., *Solid State Communications* **152** (21), 1964 (2012).

40 A. M. Kalashnikova, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh et al., *Jetp Letters* **81** (9), 452 (2005).
41 M. B. Mohamed, H. Wang, and H. Fuess, *Journal of Physics D-Applied Physics* **43** (45),
455409 (2010).
42 D. L. White, *Bulletin of the American Physical Society* **5**, 189 (1960).
43 A. Roy, S. Mukherjee, R. Gupta et al., *Journal of Physics-Condensed Matter* **23** (32), 325902
(2011).
44 Z. H. Sun, S. Dai, Y. L. Zhou et al., *Thin Solid Films* **516** (21), 7433 (2008).
45 A. M. Glass, M. E. Lines, M. Eibschutz et al., *Communications on Physics* **2** (4), 103 (1977).
46 Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun et al., *Physical Review B* **56** (5), 2623 (1997).
47 T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada et al., *Physical Review B* **67** (18) (2003).
48 H. Schmid and A. J. Freeman, 1975 (unpublished).
49 G. T. Rado, *Physical Review Letters* **13** (10), 335 (1964).
50 W. F. Brown, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman, *Physical Review* **168** (2), 574 (1968).
51 Y. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev et al., *Journal of Experimental and Theoretical
Physics* **87** (1), 146 (1998).
52 M. Matsubara, Y. Kaneko, J.-P. He et al., *Physical Review B* **79** (14) (2009).
53 U. Staub, Y. Bodenthin, C. Piamonteze et al., *Physical Review B* **82** (10), 104411 (2010).
54 U. Staub, C. Piamonteze, M. Garganourakis et al., *Physical Review B* **85** (14), 144421 (2012).
55 G. Gruener, F. Vitucci, P. Calvani et al., *Physical Review B* **84** (22) (2011).
56 A. Shireen, R. Saha, P. Mandal et al., *Journal of Materials Chemistry* **21** (1), 57 (2011).
57 J. F. Scott, *Journal of Physics-Condensed Matter* **20**, 021001 (2008).
58 M. B. Mohamed, M. Hinterstein, and H. Fuess, *Materials Letters* **85**, 102 (2012).
59 M. B. Mohamed and H. Fuess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** (15), 2090
(2011).
60 R. Saha, A. Shireen, S. N. Shirodkar et al., *Journal of Solid State Chemistry* **184** (9), 2353
(2011).
61 J. K. Kim, S. S. Kim, W.-J. Kim et al., *Applied Physics Letters* **88**, 132901 (2006).
62 D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. Dhar et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **299**
(2), 307 (2006).
63 L. Pintilie and M. Alexe, *Applied Physics Letters* **87** (11) (2005).
64 M. Trassin, N. Viart, G. Versini et al., *Journal of Materials Chemistry* **19** (46), 8876 (2009).

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux

I. L'ablation laser pulsée	82
I. 1. Principe physique	82
I. 2. Dispositif utilisé.....	84
II. Analyses structurales	86
II. 1. Réflectométrie X.....	86
II. 2. Diffraction des rayons X.....	87
II. 2. a. Mesures θ - 2θ	87
II. 2. b. Mesures en mode « Rocking-Curve »	88
II. 2. c. Cartographies du réseau réciproque	88
II. 3. Microscopie à force atomique	89
II. 4. Microscopie électronique à balayage.....	90
II. 5. Microscopie électronique en transmission.....	91
II. 6. Spectroscopie Raman.....	93
II. 7. Diffraction des neutrons.....	94
III. Magnétométrie SQUID	95
IV. Caractérisations électriques.....	96
IV. 1. c-AFM.....	96
IV. 2. Microscopie à force piézoélectrique.....	97
IV. 3. Caractérisations ferroélectriques dynamiques.....	97
IV. 4. Spectroscopie ellipsométrique	98
V. Détermination des compositions	99
V. 1. Analyse dispersive en énergie.....	99
V. 2. ICP-AES	101
Références bibliographiques	102

I. L'ablation laser pulsée

I. 1. Principe physique

La technique de dépôt par ablation laser pulsée (PLD pour Pulsed Laser Deposition)^{1,2} est apparue dans les années 1960 à la suite de la découverte de l'effet LASER. Elle a connu un essor important dans les années 1980 dans le domaine des oxydes supraconducteurs à haute température critique. Le principe est le suivant : un faisceau laser pulsé est focalisé sur une cible du matériau qu'on souhaite déposer. Les processus physiques de l'ablation laser sont complexes, et dépendent grandement des paramètres de l'impulsion laser et des propriétés du matériau. Ils incluent :

- l'interaction d'une radiation électromagnétique avec la matière
- la création d'un plasma et son expansion à l'opposé de la cible
- un refroidissement adiabatique projetant les espèces vers le substrat
- la recondensation de ces espèces sur le substrat

Pour une énergie suffisante, chaque impulsion ablate une partie de la cible, créant un plasma qui servira de transport pour la croissance du film sur un substrat placé en vis-à-vis de la cible. Typiquement, le plasma est formé d'espèces atomiques ou diatomiques. Pour une faible énergie de laser, ou un matériau absorbant faiblement le rayonnement, il ne se produirait qu'un échauffement de la cible qui résulterait en l'évaporation des espèces, dépendant de leur pression de vapeur respectives. Pour des fluences (*i.e.* énergie surfacique) suffisamment élevées il y a absorption du rayonnement par les espèces de la cible, ce qui engendre la formation d'un plasma qui ne dépendra pas de la pression de vapeur des cations présents. La longueur d'onde du laser doit être choisie avec soin car l'énergie à l'impact doit entraîner une augmentation de température supérieure à celle requise pour réaliser l'évaporation. C'est pourquoi avec cette technique, il est requis d'avoir des impulsions très courtes, à haute densité d'énergie et qui seront bien absorbées par le matériau. Les lasers excimères (un excimère désigne une molécule diatomique qui n'est stable que dans un état excité *e.g.* KrF•, XeCl•) constituent un excellent choix au regard de ces exigences.

Un gaz réactif est habituellement utilisé pour la synthèse d'oxydes, afin d'assister à la formation du film mais également pour limiter l'implantation d'atomes de la cible à l'intérieur du substrat, qui pourrait mener à l'apparition de fortes contraintes compressives. En général, il n'est pas nécessaire que la phase que l'on souhaite obtenir en film mince soit celle de la cible, mais seulement que la stœchiométrie des cations soit exacte. Une densité élevée des cibles est habituellement recherchée afin de limiter la formation d'agrégats et leur inclusion à l'intérieur du film, causant une dégradation du dépôt ainsi que des propriétés du matériau formé. La dynamique du processus d'ablation laser résulte en la formation d'une plume de plasma fortement directionnelle, qui permet d'obtenir un rendement de dépôt de 70% environ. Néanmoins, le taux de dépôt varie grandement avec la distance entre la cible et le substrat. Le moyen le plus direct pour résoudre cette directionnalité consiste en une rotation du substrat couplée à un balayage de la cible par le faisceau laser, permettant ainsi de déposer de façon plus homogène sur le substrat. Le bombardement des cibles d'oxydes peut mener à des films minces déficients en oxygène.

L'épaisseur de matériau déposée par impulsion peut varier de 0,001 à 1 Å, selon le matériau considéré et les conditions de dépôt. Cette évolution de l'épaisseur est très souvent suivie par RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction).

La PLD possède certaines caractéristiques rendant cette méthode extrêmement compétitive :

- elle permet, mis à part les éléments volatiles tels l'oxygène, un transfert stœchiométrique des éléments, même dans des cas de composés multi-cationiques complexes
- elle permet l'investigation d'une large gamme d'éléments
- elle est compatible avec des domaines des pressions allant de l'ultra-vide jusqu'à 1 Torr de gaz réactif
- la source d'énergie est externe à la chambre sous vide, ce qui permet une flexibilité géométrique importante
- elle donne la possibilité de contrôler la croissance du film et son épaisseur
- la surface d'effet du laser très limitée permet une grande précision d'ablation.

Les inconvénients de la technique résident dans :

- la production d'agrégats à partir de la cible,
- un flux de matière et une distribution angulaire inhomogène dans la plume,
- l'apparition éventuelle de défauts cristallographiques dus au bombardement par des particules ayant de grandes énergies cinétiques.

I. 2. Dispositif utilisé

Le laser utilisé est un laser excimère KrF Lambda Physics LPX 100, de longueur d'onde 248 nm employé à une fréquence de travail de 10 Hz (Figure 33). La fluence du laser est fixée à environ 1 J.cm^{-2} par un atténuateur. Le balayage de la cible par le laser est réalisé grâce à des miroirs commandés par ordinateur. Un carrousel permet l'installation de six cibles différentes dans l'enceinte, rendant ainsi possible le dépôt de multicouches ainsi que l'insertion de dopants. Dans notre cas, trois cibles sont utilisées : titane, platine et ferrite de gallium. La distance cible-substrat qui, comme on l'a vu précédemment, peut avoir une grande influence sur la qualité des dépôts, est fixée à 5 cm. Plusieurs lignes de gaz réactifs sont disponibles : outre le mélange $\text{O}_2 : \text{N}_2$ (20% : 80%) qu'on utilise afin de réaliser les dépôts, il serait également possible de travailler sous pression de gaz O_2 pur, de N_2 pur ou encore d'ozone. Un débitmètre de haute précision de pleine échelle allant de 11 sccm à 30 sccm permet de contrôler la pression de l'enceinte réactive pour tout type de gaz de 10^{-6} à 1 mbar. Les dépôts de films de GaFeO_3 nécessiteront de travailler sous 1 mbar d' $\text{O}_2 : \text{N}_2$. Cette haute pression de dépôt réduit de façon significative le taux de dépôt. Sous cette pression de dépôt, 150 000 impulsions laser correspondent à l'obtention d'un film d'environ 150 nm d'épaisseur, soit un taux de dépôt de $0,1 \text{ \AA.s}^{-1}$. Le substrat est placé sur une pelle en inox, elle-même fixée sur un porte substrat chauffant en nitrure de bore pyrolytique p-BN, permettant d'atteindre au maximum une température de 900°C . La température influe fortement sur la cristallisation des films, une température élevée apporte assez d'énergie aux adatoms pour se mouvoir sur le substrat et ainsi optimiser la qualité de cristallisation.

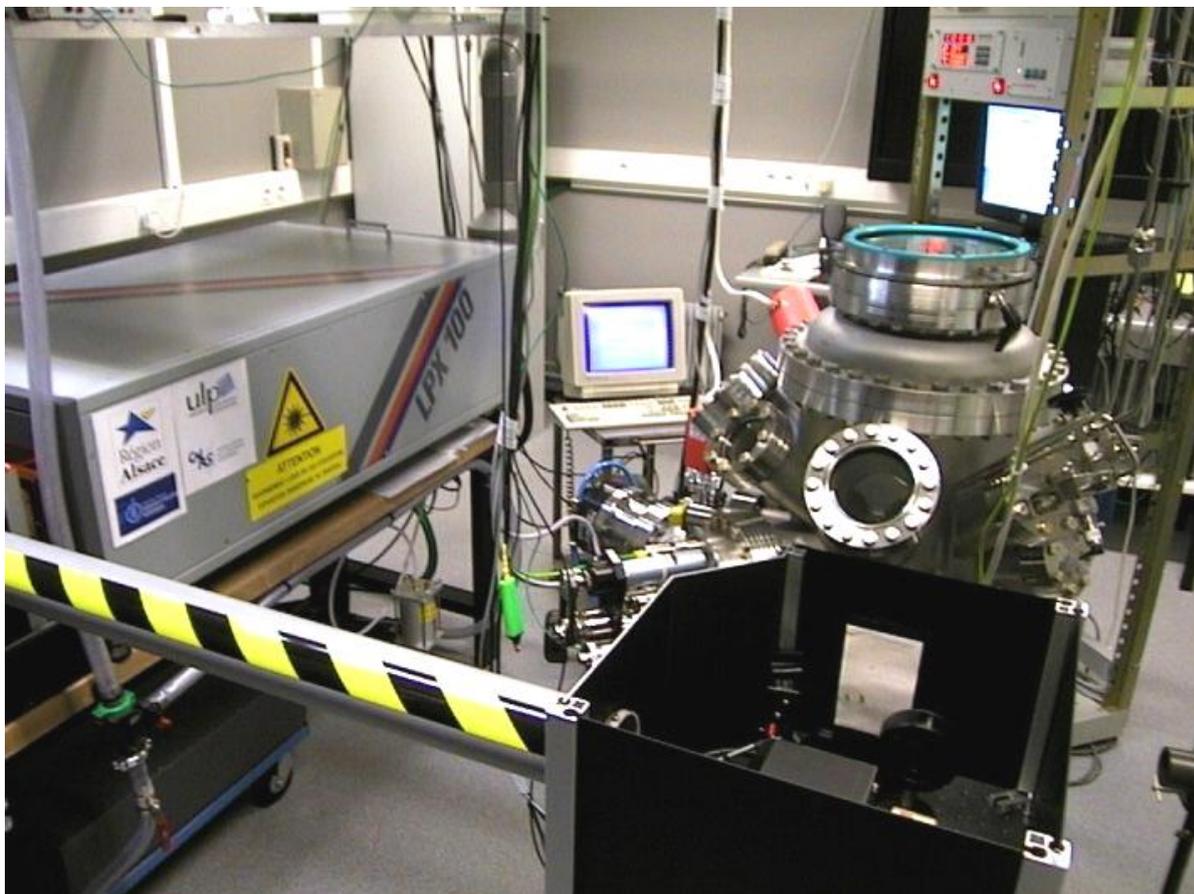
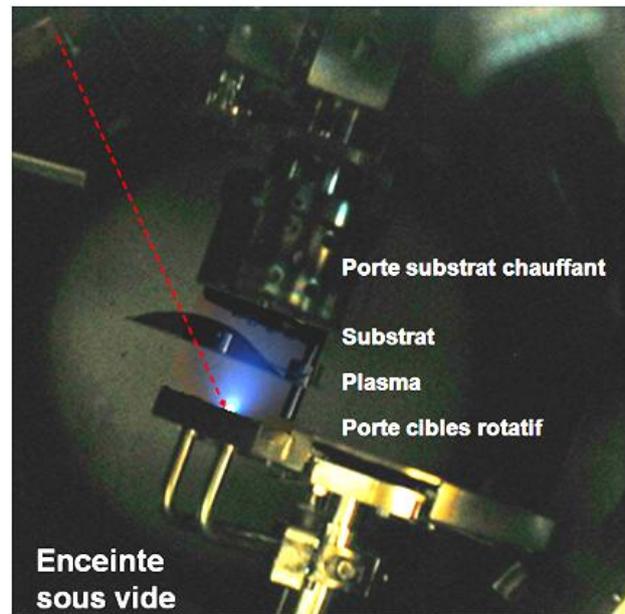
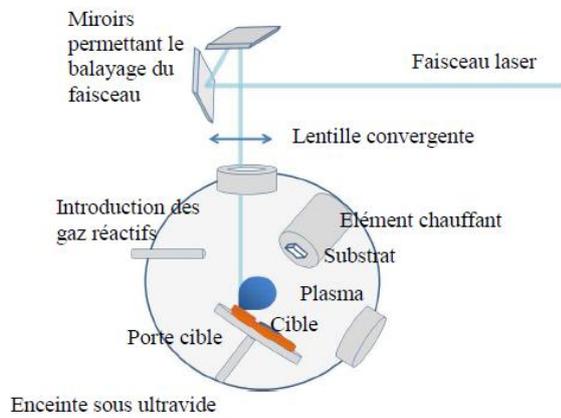


Figure 33. Schéma de principe de la technique d'ablation laser pulsée, et le dispositif expérimental utilisé au laboratoire

II. Analyses structurales

Nous avons effectué nos mesures à l'aide d'un diffractomètre Rigaku SmartLab équipé d'une anode tournante de 9kW de cuivre ($\lambda = 0,154056$ nm), et d'un monochromateur. Le support utilisé peut générer un pic supplémentaire autour de 44° sur certains diffractogrammes présentés dans la suite de l'étude, en particulier lorsque la taille de l'échantillon impliqué était assez restreinte. Une mesure sur la platine de support seule a été réalisée, le diffractogramme obtenu étant présenté en Figure 34.

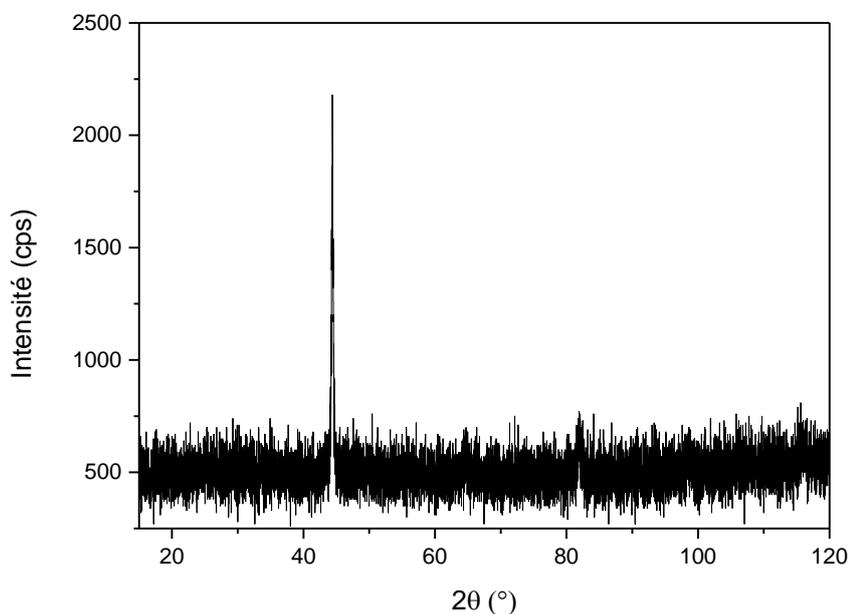


Figure 34. Diffractogramme RX de la platine de support

II. 1. Réflectométrie X

La mesure de réflectométrie s'effectue sous incidence rasante et permet de déterminer l'épaisseur, la rugosité ainsi que la densité d'une couche mince. Une mesure correspond à l'observation, lorsque le faisceau pénètre à l'intérieur d'un matériau au-dessus de l'angle critique θ_c , des interférences constructives et destructives entre le faisceau réfléchi au niveau de l'interface air-film et celui réfléchi au niveau de l'interface film-substrat. Cette interférence apparaît sous la forme d'une oscillation appelée franges de Kiessig. La condition d'existence d'une interférence constructive est donnée par

$$(1) \quad \Delta = 2 d \sqrt{(n^2 - \cos^2\theta)} = p \lambda$$

où Δ correspond à la différence de marche optique, d est l'épaisseur du film, n l'indice optique du film, θ l'angle d'incidence du faisceau, λ la longueur d'onde et p un nombre entier. La différence de marche doit donc être égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Ainsi, la période de l'oscillation donne une indication de l'épaisseur du film, son amplitude permet d'obtenir des indications sur la densité du film ainsi que sur sa rugosité et sur l'interface film-substrat. L'épaisseur du film d peut ainsi être déterminée par simulation de l'expression mathématique de Δ , ou bien par une régression linéaire (dans le cas d'angles θ faibles) en considérant (avec K est une constante l'expression

$$(2) \quad \sin^2 \theta \sim \theta^2 = \frac{p^2 \lambda^2}{4 d^2} + K$$

II. 2. Diffraction des rayons X

La loi de Bragg donne la relation entre la distance inter-réticulaire d_{hkl} entre les plans de la famille $\{hkl\}$, l'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau incident 2θ , la longueur d'onde λ

$$(3) \quad 2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

où n est un entier.

II. 2. a. Mesures θ - 2θ

La configuration la plus courante est la mesure en θ - 2θ , encore appelée mode symétrique (Figure 35). Dans cette configuration, l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident est égal à l'angle entre le faisceau diffracté et la surface de l'échantillon. Le diffractogramme obtenu informe sur les plans parallèles à la surface, le vecteur de diffraction étant perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La mesure permet donc d'obtenir des informations sur la direction de croissance et sur le paramètre de maille hors du plan.

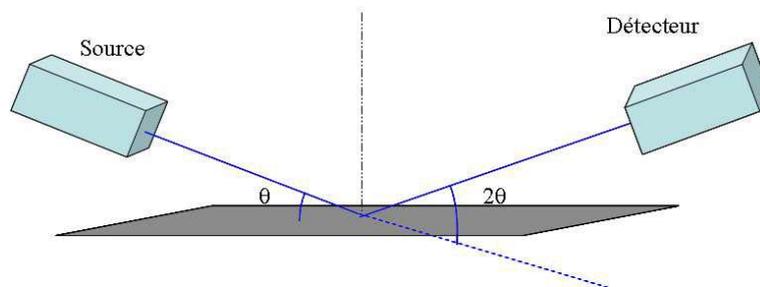


Figure 35. Configuration de diffraction des rayons X symétrique

II. 2. b. Mesures en mode « Rocking-Curve »

La mesure dite « rocking-curve » (ou balayage en ω , Figure 36) permet d'apprécier la qualité cristalline d'une couche mince. Elle permet de déterminer la désorientation moyenne des plans mis en évidence par un pic repéré en configuration θ - 2θ . Les angles incidents et diffractés sont alors découplés. On garde l'angle 2θ fixe et on balaye une gamme d'angles ω . La largeur du pic obtenu renseigne sur cette désorientation. Plus cette largeur est faible, plus la désorientation est faible et donc meilleure est la qualité cristalline de la couche.

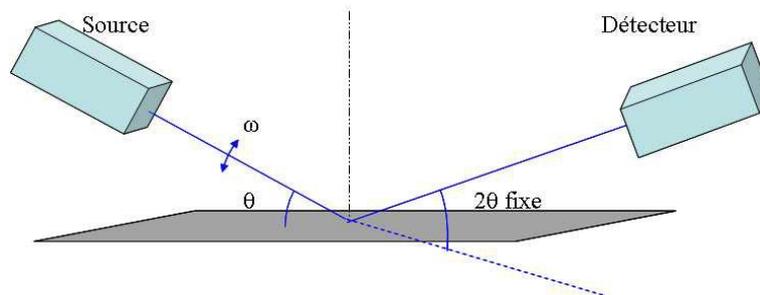


Figure 36. Configuration de diffraction type « Rocking-Curve »

II. 2. c. Cartographies du réseau réciproque

La configuration θ - 2θ ne renseigne, comme on l'a vu, que sur le paramètre de maille hors du plan de la couche.

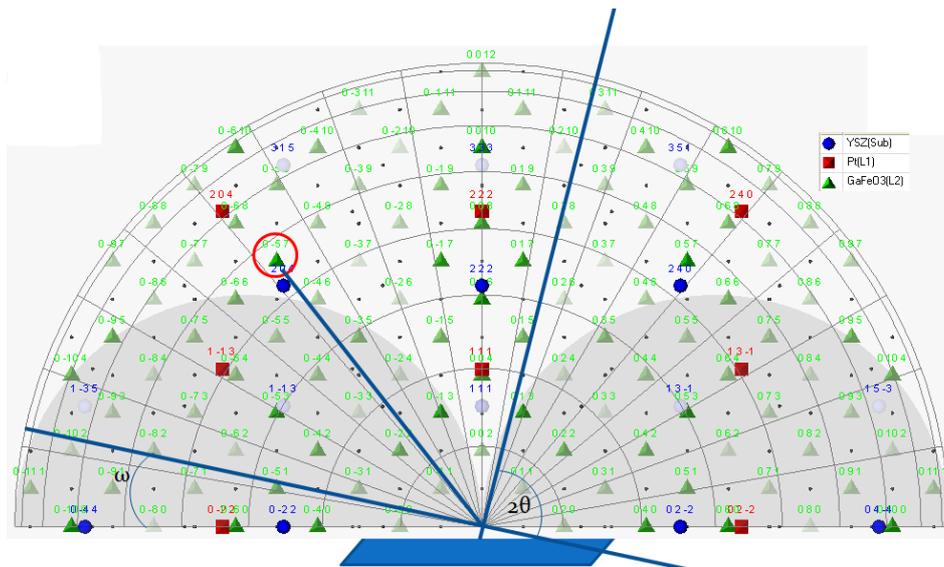


Figure 37. Conditions de diffraction pour le nœud $\{-570\}$ dans l'espace réciproque pour l'empilement $GFO (0k0) / Pt (111) // YSZ (111)$

Afin d'obtenir des informations dans le plan, il est nécessaire de se placer dans l'espace réciproque (Figure 37) pour atteindre des réflexions qui contiennent des informations sur l'ordre dans le plan. Afin d'accéder à l'une de ces réflexions, il convient de décaler la normale aux plans sondés de la normale à l'échantillon d'un angle ψ , et de réaliser un scan $\omega-2\theta$.

Un balayage en φ (φ -scan) qui consiste en un suivi de l'intensité correspondant à une réflexion particulière pour un couple $\omega/2\theta$ avec la rotation autour de la normale au plan de l'échantillon (Figure 38), est nécessaire pour trouver les nœuds du réseau qu'on souhaite observer.

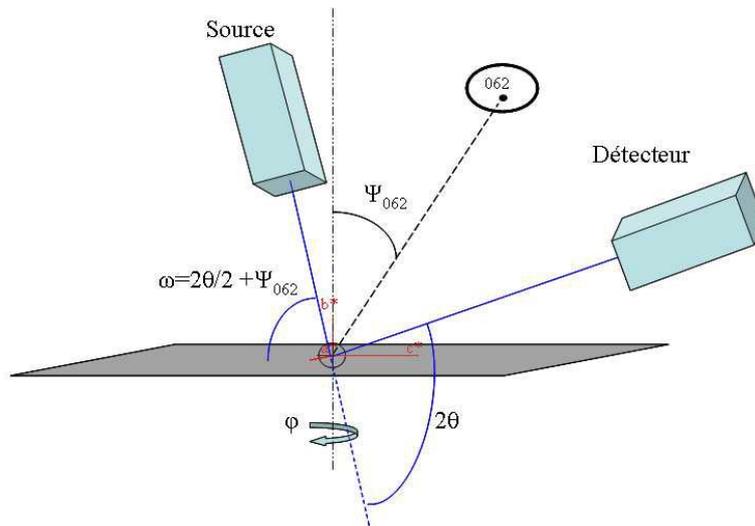


Figure 38. Configuration de diffraction pour des mesures de cartographie de l'espace réciproque

Une cartographie consiste en une série de $\omega-2\theta$ pour différents angles ψ au voisinage de la position théorique de la réflexion. La réalisation de ces cartographies donne accès aux composantes hors du plan de la diffraction Q_{\perp} et dans le plan de la diffraction Q_{\parallel} avec :

$$(1) \quad Q_{\parallel} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \sin \psi \quad \quad Q_{\perp} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cos \psi$$

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

II. 3. Microscopie à force atomique

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

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

Il existe deux modes de mesures. Dans le mode dit « contact », la pointe est en contact avec la surface, une boucle de contre réaction permet de mesurer et de modifier l'altitude de la pointe par l'action du piézotube, afin d'assurer le contact permanent avec la surface. Ce mode est réservé à l'étude des surfaces très planes ne risquant donc pas d'endommager la pointe. Le second mode est dit « tapping », la pointe n'est pas en contact direct mais située à quelques angströms de la surface. Le cantilever est mis en vibration à sa fréquence de résonance propre et l'interaction avec la surface modifie la fréquence de cette oscillation. Une mesure consiste donc à balayer des régions de quelques microns carrés de surface afin d'en déterminer le relief et la rugosité à faible échelle. L'appareil utilisé est un microscope Nanoscope III de Digital Instrument et les mesures ont été réalisées en mode tapping à l'aide de cantilevers Nanosensors de silicium portés à une fréquence de résonance voisine de 300 kHz.

II. 4. Microscopie électronique à balayage

L'étude par microscopie électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons qui, comme son nom l'indique, balaye la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec la matière donne lieu aux phénomènes de diffusion, de diffraction, et à l'émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger, d'électrons rétrodiffusés et à l'émission de rayons X. A chaque phénomène est associée une gamme d'énergie et donc une profondeur de pénétration dans le volume de l'échantillon. Avec le mode d'imagerie SEI (Secondary Electron Image), le détecteur est sensible aux électrons secondaires qui ont une faible énergie et ne proviennent que d'une très faible épaisseur (quelques nanomètres). Ce mode d'imagerie est donc sensible à la morphologie de surface de l'échantillon et permet d'obtenir une bonne définition des

contours de la surface. Le mode LEI (Lower Electron Image) détecte les électrons secondaires et rétrodiffusés en proportion dépendant de la tension d'accélération. A haute tension, le rendement en électrons secondaires est faible, contrairement à celui des électrons rétrodiffusés. A faible tension de travail, on a peu d'électrons rétrodiffusés et le rendement en électrons secondaires est plus grand. Ce mode d'imagerie permet de visualiser le relief de l'échantillon. Enfin pour le mode Composition (COMPO), le détecteur est sensible aux électrons rétrodiffusés uniquement. Un contraste est obtenu en fonction du numéro atomique des éléments présents. Les éléments légers induisent des régions sombres et les éléments lourds des régions plus claires. Une acquisition couplée avec le mode LEI permet de discriminer le contraste dû au relief de celui dû aux éventuelles variations de composition ou à la présence d'impuretés. Un microscope JEOL 6700F a été utilisé pour les différentes études de morphologie des couches minces.

II. 5. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission permet d'observer l'arrangement structural de composés à l'échelle de l'Angström. Elle permet de déterminer l'épaisseur de la couche mince, la morphologie des films, la croissance cristalline et la qualité des interfaces. La visualisation en transmission nécessite une épaisseur très faible de l'échantillon (inférieure à une cinquantaine de nanomètres). Cette technique nécessite donc une cruciale étape de préparation d'amincissement de l'échantillon.

Les échantillons obtenus sont observés à l'aide du microscope JEOL 2100FCs. Ce microscope est doté de la fonction balayage ou mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), d'un détecteur EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) et d'un détecteur EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Ce microscope nous a permis de réaliser localement un profil chimique des espèces présentes au niveau des interfaces et d'obtenir une imagerie dont le contraste est sensible au numéro atomique des éléments présents. La résolution spatiale de l'analyse chimique est de l'ordre de la taille de la sonde utilisée (2-3 Å dans notre cas). Pour l'analyse des clichés de diffraction, on considère un point (hkl) du cliché de diffraction obtenu pour un échantillon monocristallin : la distance entre l'origine du cliché, c'est-à-dire la tâche du faisceau transmis, et le point (hkl) soit D_{hkl} , donnée par

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

où L est la longueur de la chambre du microscope. Si l'on considère la loi de Bragg

$$(3) \quad \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta = 2 d_{hkl} \theta$$

on obtient

$$(4) \quad d_{hkl} = K/D_{hkl}$$

où $K = \lambda L$ est défini comme la constante du microscope. La détermination des valeurs des D_{hkl} , donc des d_{hkl} , et leur disposition sur le cliché de diffraction permet de déterminer l'axe de zone et donc de remonter aux relations d'épitaxie.

Préparation des échantillons

La préparation s'effectue en vue transverse lorsque l'on souhaite observer l'empilement sur le substrat de côté, ou se fait en vue plane lorsque l'on désire obtenir une vue de dessus de la couche mince. Pour une vue plane, la préparation des échantillons (Figure 39), de dimension inférieure à 3 mm², débute par des polissages mécaniques successifs à l'aide de disques (formés d'une matrice de polymère à laquelle on intègre des grains de SiC) de densité en grains décroissants, afin de réduire l'épaisseur du substrat.

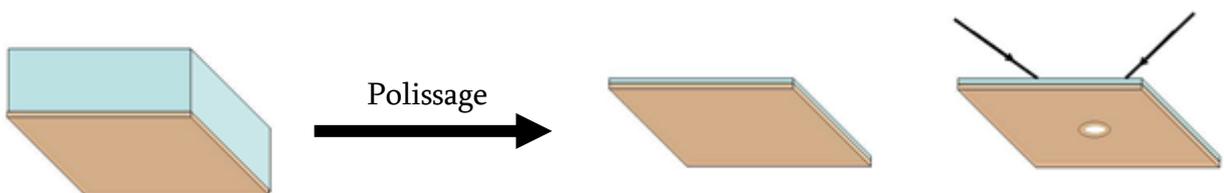


Figure 39. Préparation d'un échantillon pour une observation MET en vue plane

Pour une préparation en vue transverse, la préparation nécessite la découpe de deux portions de l'échantillon de dimension 5x3 mm². Ces coupes sont ensuite collées en vis-à-vis (Figure 40) à l'aide de la colle époxy Gatan G1 (traitement thermique 200°C pendant 2 heures afin de polymériser la colle). Le collage en vis-à-vis permet de doubler la zone d'étude mais aussi de protéger cette zone pour l'étape de polissage mécanique qui suit. Le polissage se fait pour les deux faces. Le polissage est une étape critique, les surfaces polies doivent contenir le moins de

défauts possible afin d'éviter le clivage lors de l'amincissement. Pour toutes les préparations, le polissage a été effectué à l'aide du dispositif Allied Multiprep System.

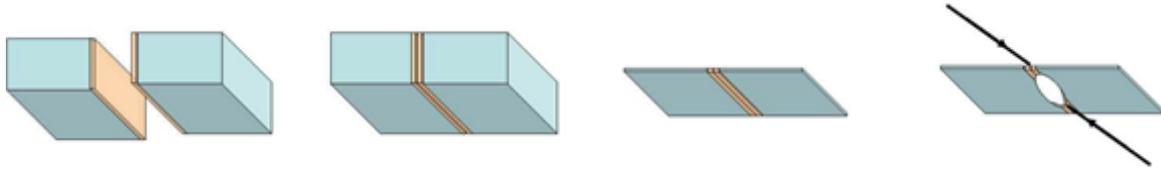


Figure 40. Préparation d'un échantillon pour une observation MET en vue transverse, à l'aide du bombardement ionique

Une fois le polissage mécanique effectué (épaisseur finale de l'ordre de 40 μm), deux choix sont possibles pour la suite de l'amincissement : le bombardement ionique ou la finalisation du polissage en biseau manuellement. Concernant ce point, il faut noter que des études commencent à paraître sur certaines disparités de résultats entre les deux méthodes.³

Dans le premier cas, les échantillons sont collés sur des rondelles de cuivre, ce qui facilite leur manipulation. Ils sont ensuite amincis par l'amincisseur ionique PIPS (Precision Ion Polishing System-Gatan). Deux canons à ions Ar^+ bombardent la surface côté substrat pour une vue plane et les deux surfaces pour une coupe transverse avec une tension d'accélération de 5 kV. La rotation de l'échantillon et la qualité des surfaces polies permettent une attaque homogène. Un bombardement à plus faible énergie (1-2 kV) est ensuite réalisé afin de minimiser l'amorphisation de la surface de l'échantillon due au bombardement. La zone d'étude pour la microscopie électronique en transmission est limitée au voisinage du trou obtenu par le bombardement. L'angle d'incidence des canons est réduit afin d'augmenter la dimension des régions observables (5° pour la vue plane et 4° pour la vue transverse).

Dans le second cas, on applique un angle (13 radians) à l'échantillon, pour réaliser un biseau et ainsi obtenir à l'avant de l'échantillon une zone bien plus mince qu'à l'arrière. L'évolution du polissage est suivie à l'aide d'un microscope optique. Dès l'apparition de franges d'interférences, significatives d'une épaisseur très réduite, on considère que l'échantillon est suffisamment mince pour l'observation par transmission d'électrons.

II. 6. Spectroscopie Raman

Pour un composé à N atomes, il existe $3N$ degrés de liberté (considérant que les atomes peuvent se mouvoir dans les 3 directions de l'espace). Chaque mode de vibration possède une

fréquence propre, et se trouve donc à une énergie donnée. Si on vient illuminer l'échantillon avec un rayonnement laser, les photons vont interagir avec ces modes de vibration et ainsi amener les molécules dans un état excité. Lors de la désexcitation, deux possibilités apparaissent : soit le photon réémis est de même énergie que l'énergie d'excitation, et l'on est en présence d'un phénomène élastique appelé diffusion de Rayleigh, soit la relaxation s'effectue dans un état vibrationnel (réel ou virtuel) d'énergie différente de l'état de départ et c'est le phénomène de diffusion de Stokes (ou anti-Stokes) lorsque l'état désexcité est d'énergie supérieure (ou inférieure) à l'état de départ, qui intervient. Ces phénomènes représentent une part faible mais non négligeable des réémissions, et sont responsables de l'effet Raman. Cette spectroscopie possède l'avantage d'être non destructive, rapide et particulièrement adaptée à l'étude de couches minces car sensible à de courtes distances. De façon générale, le spectre vibrationnel est sensible à des changements de structure cristalline, des imperfections du réseau, et des transitions magnétique et électrique. Dans ce cadre, de nombreuses études^{4,5,6,7} ont pu mettre en évidence des changements de structures ou des transitions ferroélectriques qui n'avaient pu être identifiées par d'autres techniques. Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées en collaboration avec Jens Kreisel, du Laboratoire Minatec (Grenoble).

II. 7. Diffraction des neutrons

A la différence des photons X qui interagissent avec le cortège électronique d'un élément, les neutrons sont diffractés soit par le noyau atomique, soit par la présence d'un moment magnétique. Dans le premier cas, c'est du fait de leur charge nulle qu'il leur est possible de traverser le nuage d'électrons pour parvenir jusqu'au noyau, où une interaction à très faible distance (de l'ordre du femtomètre) s'opère avec les centres diffractants. Au regard des neutrons, la matière apparaît très peu dense et ceci permet l'obtention d'une très grande longueur de pénétration et d'interaction. Les longueurs d'ondes utilisées sont de l'ordre de la distance interatomique, permettant l'obtention d'informations structurales, de façon similaire aux rayons X. Dans le second cas, les neutrons vont interagir via une interaction dipôle-dipôle avec le spin d'électrons non appariés, et apporter des renseignements sur la structure magnétique du matériau. Les mesures de diffraction de neutrons ont été réalisés au sein du

laboratoire Léon Brillouin (LLB Saclay, France), en collaboration avec Gilles André et Florence Porcher, sur les diffractomètres G4.1 et 3T2. Pour les expériences sur 3T2, la longueur d'onde choisie est de 1,22523 Å, avec une variation angulaire de 4,5° à 121° et un pas de 0,05°. Pour les expériences sur G4.1, la longueur d'onde était égale à 2,423 Å avec une variation angulaire de $15^\circ < 2\theta < 94^\circ$ et un pas de 0,1°. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés par la méthode Rietveld, en utilisant le logiciel FULLPROF⁸ à l'aide d'une fonction de Thompson-Cox-Hasting pour générer les pics des raies de diffraction.

III. Magnétométrie SQUID

Les caractérisations magnétiques des couches minces ont été réalisées par un magnétomètre MPMS SQUID-VSM (Quantum Design). Le détecteur SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) est constitué d'un anneau supraconducteur segmenté par une ou deux régions isolantes d'épaisseur très fine constituant des jonctions Josephson. L'insertion de ces régions isolantes dans un champ magnétique a pour conséquence le passage d'un courant par effet tunnel des porteurs de charges prédit par Josephson. L'amplitude de ce courant est fonction du flux magnétique. La mesure du courant traversant la jonction permet de remonter au flux de champ magnétique. Ce type de détection de champ magnétique est le plus sensible qui existe avec une précision de 10^{-8} uem. Le dispositif VSM (Vibrating Sample Magnetometer) utilisé, dans lequel l'échantillon oscille rapidement dans l'anneau supraconducteur, permet une caractérisation des échantillons sur une large gamme de températures (1,8 K à 400 K) et pour des champs allant jusqu'à 7 T. Cette configuration permet une acquisition des mesures plus rapide qu'un SQUID traditionnel.

L'axe de facile aimantation du composé GaFeO₃ se situe le long de l'axe cristallographique *c*. Dans le cas des mesures magnétiques de couches minces, la configuration « parallèle » a été adoptée, *i.e.* le champ magnétique a été appliqué dans le plan de l'échantillon, dans lequel se trouve l'axe de facile aimantation. L'orientation de l'échantillon importe peu, du fait de la présence des trois variants équivalents.

Dans le cas des courbes d'aimantation $M = f(H)$, il existe pour toute mesure effectuée, une contribution diamagnétique qui provient de la paille dans lequel sont placés les échantillons,

ainsi que du substrat lui-même. Ainsi, il est nécessaire de retirer cette contribution pour n'obtenir *in fine* que celle intrinsèque du matériau. Pour ce faire, on détermine à température ambiante la pente (à haut champ, typiquement entre 5 et 7 T) qui correspond à la partie diamagnétique du signal, qu'on vient soustraire à la contribution totale. On obtient alors des courbes saturées. On applique ensuite cette même soustraction aux cycles enregistrés aux autres températures.

Pour obtenir la température de Néel des composés étudiés, qui correspond à la divergence soudaine de la susceptibilité magnétique, N'ayant pas réalisé de telles mesures, notre choix s'est porté sur deux méthodes « graphiques ». La première consiste à utiliser la dérivée seconde de l'aimantation en fonction de la température, et de relever un optimum de cette courbe, à laquelle correspondrait une estimation de la température de Néel. La seconde technique consiste à tracer les tangentes à la courbe thermomagnétique en deux points (un peu avant la suppression du moment et une fois que celui-ci est nul), leur intersection donnant ainsi une estimation de la valeur de la température de transition.

IV. Caractérisations électriques

IV. 1. *c-AFM*

Le dispositif AFM à pointe conductrice est un dispositif comparable au dispositif classique d'AFM en mode contact mais employant une pointe conductrice. Une électrode inférieure conductrice est nécessaire. Tout en balayant la surface d'un objet, il est possible d'appliquer une tension continue entre l'électrode inférieure et la pointe et de réaliser des cartographies de résistance (ou cartographies de courants). Les mesures de *c-AFM* étant sensibles à la topographie de l'échantillon, il est ainsi possible de corrélérer les variations de courants observées au relief des couches minces. Le dispositif de détection utilisé est le mode TUNA (pour Tunneling AFM), d'une sensibilité entre 100 fA et 100 pA, et permet la détection de « points chauds » dans une couche mince, *i.e.* des zones de court-circuit potentielles. Il est également possible de réaliser des mesures statiques, des lors que la pointe est arrêtée, pour obtenir des courbes I-V locales avec une très grande sensibilité. L'étude microscopique sur les

échantillons déposés sur platine monocristallin a été réalisée par l'équipe du professeur Brice Gautier de l'INSA/INLyon.

IV. 2. Microscopie à force piézoélectrique

Le dispositif PFM (Piezoresponse Force Microscopy) est une technique utilisée pour l'observation et la manipulation de domaines ferroélectriques. Elle utilise l'effet piézoélectrique inverse, *i.e.* le déplacement mécanique d'un composé sous l'effet d'une tension alternative. Compte tenu des faibles valeurs des coefficients piezoélectriques d_{xy} des matériaux observés, il est nécessaire d'utiliser une technique dite « Lock-in », où un signal de référence est appliqué à la pointe, donnant lieu à une déformation de la surface. Celle-ci est transmise au cantilever et est détectée par la photodiode. Un amplificateur « Lock-in » permet alors d'obtenir la phase et l'amplitude du déplacement mesuré. Il est uniquement possible de mesurer la composante perpendiculaire au levier. Enfin, si l'on applique une tension suffisante, cette technique permet la manipulation de domaines ferroélectriques : leur polarisation et leur renversement. On peut ainsi accéder à des mesures de fatigue du matériau. L'étude par microscopie à force piézoélectrique a été réalisée par l'équipe du professeur Brice Gautier de l'INSA/INLyon.

IV. 3. Caractérisations ferroélectriques dynamiques

Les mesures ferroélectriques ont été réalisées par S. Cherifi (IPCMS) à l'aide d'un analyseur TF 2000 (AixCCT) après avoir déposé des électrodes supérieures d'au par évaporation e-beam. Ces électrodes sont de forme carrée, avec des dimensions variables entre 20 et 50 μm de côté. Les mesures d'hystérèses dynamiques sont acquises comme suit : une tension triangulaire est appliquée à l'échantillon à différentes fréquences (jusqu'à 3 kHz). Dans la Figure 41, on se place sur la courbe verte. Une prépolarisation permet de fixer la polarisation dans un état donné (par exemple la polarisation rémanente négative, ici notée **1**). On applique ensuite trois signaux d'excitation bipolaires, séparé chacun par une seconde de relaxation.

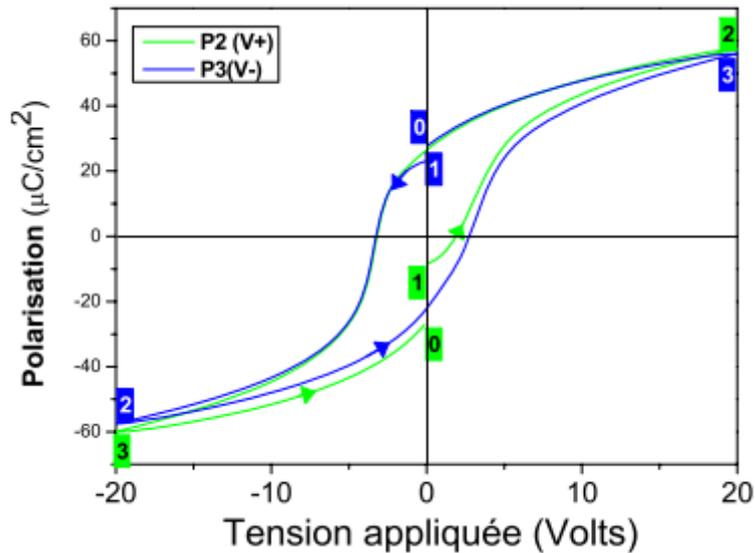


Figure 41. Principe de mesure ferroélectrique dynamique

Le premier signal va établir la polarisation dans un état saturé positif (2). La seconde va permettre l'obtention de la saturation négative (3), et le troisième va ramener le système dans un état de polarisation rémanente négative (0). On réalise ensuite cette étape une seconde fois (courbe bleue), en partant de la rémanence positive (1) pour aller dans l'état de saturation négatif (2), puis on applique une tension jusqu'à obtenir la saturation positive (3). Enfin, on revient dans l'état de rémanence positive (0). L'hystérèse finale est alors déduite de la seconde partie de la première excitation (entre 2 et 3), et de la seconde partie de la deuxième excitation (entre 2 et 3).

IV. 4. Spectroscopie ellipsométrique

Une onde lumineuse est une onde plane, constituée d'un champ électrique et un champ magnétique, tous deux orientés perpendiculairement à la direction de propagation. La technique d'ellipsométrie repose sur la mesure du changement de l'intensité et de la polarisation d'un faisceau lumineux incident (avec une polarisation rectiligne) après réflexion sur une surface. Ce changement de polarisation (celle-ci est désormais elliptique) est décrit par les angles ellipsométriques Ψ et Δ . Le champ électrique associé à cette onde lumineuse a deux composante : p et s.

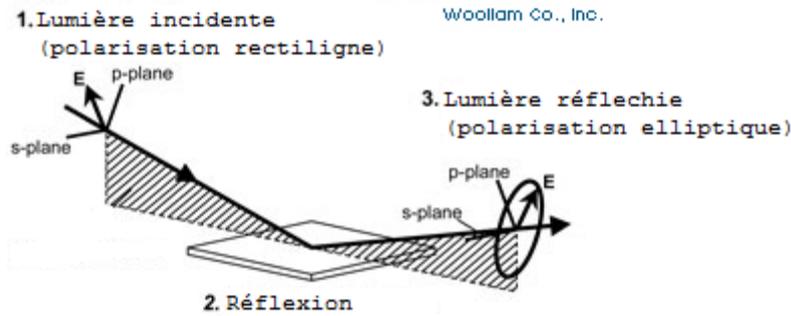


Figure 42. Schéma de la réflexion d'une onde lumineuse (polarisation rectiligne) sur une surface, résultant en la polarisation elliptique de l'onde réfléchie

On considère alors les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence R_p et R_s , tels que

$$(5) \quad R_p = r_p e^{i\delta_p} \text{ et } R_s = r_s e^{i\delta_s}$$

leur rapport est égal à

$$(6) \quad \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

où $\tan \Psi$ est l'amplitude réfléchie du champ, et Δ la différence de phase. A l'aide d'un prisme rotatif (comme dans le cas d'un ellipsomètre à analyseur rotatif), il est possible d'obtenir ces deux valeurs. On réalise ensuite un modèle multi-couches avec pour variables les épaisseurs, indices de réfraction, rugosité de surface, des différentes couches. On effectue alors, à l'aide d'un modèle mathématique composé d'une série d'oscillateurs, l'affinement de ces variables (par la méthode des moindres carrés) en accord avec les mesures d'angles ellipsométriques obtenues. En utilisant des spectres de référence pour le substrat et les différentes couches, on peut arriver à dégager la contribution de la couche d'intérêt. La technique a été utilisée avec succès pour investiguer le caractère multiferroïque de couches minces.^{9,10,11} Les expériences ont été réalisées sur une gamme de 0,73 to 6,45 eV à l'aide d'un ellipsomètre M2000-DI model (J.A. Woollam Inc.), en collaboration avec le Pr. S. Choi, du NREL, Golden (CO), USA.

V. Détermination des compositions

V. 1. Analyse dispersive en énergie

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est équipé d'un système d'analyse élémentaire EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Ce dispositif permet

d'avoir accès à la nature des éléments présents et à la composition des couches minces. L'analyse EDX est basée sur l'interaction entre l'échantillon et le faisceau électronique. L'émission d'électrons secondaires a pour conséquence la formation de trous. Les électrons situés sur les couches plus externes occupent alors ces niveaux d'énergies plus faibles. Le passage d'un niveau d'énergie élevé vers un niveau d'énergie plus faible génère un rayonnement X caractéristique de l'élément considéré, permettant d'évaluer sa concentration dans l'échantillon observé. La surface analysée est d'1 μm^2 , la profondeur sondée est ajustable en fonction de l'énergie du faisceau incident. Dans notre cas, il est important de relever deux limitations de la technique, qui sont :

- les épaisseurs varient légèrement d'une couche à l'autre tandis que l'énergie de travail restant toujours constante, le substrat peut devenir visible par cette technique et apporter une légère contribution au signal total pour se superposer au signal de la couche. Une simulation de pénétration des électrons dans une couche de GFO / Pt // YSZ est présentée en Figure 43.

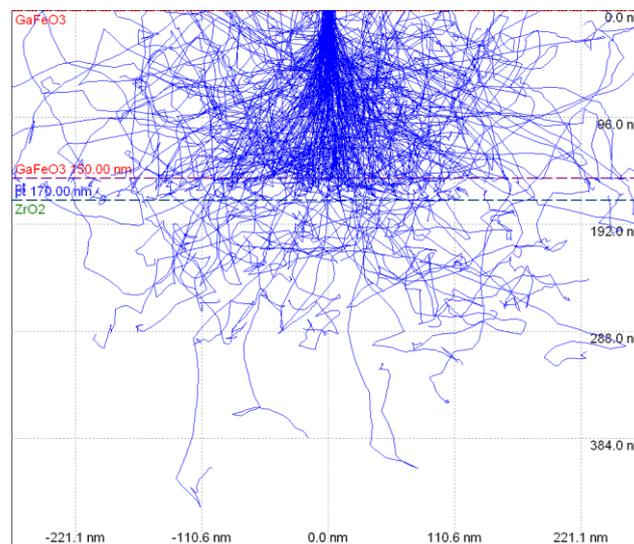


Figure 43. Simulation de pénétration des électrons dans une couche de GFO (150 nm) / Pt (17 nm) / ZrO₂ à une énergie de 7 keV (Logiciel Casino)

- un léger recouvrement des pics d'émission du fer et du gallium, qui peut poser problème lors du calcul des teneurs de chaque élément

La marge d'erreur sur les valeurs de concentrations obtenues est généralement considérée égale à 3-5 % des valeurs obtenues.

V. 2. ICP-AES

La spectroscopie d'émission à torche atomique (Inductively Coupled Plasma Atomic/Optical Emission Spectroscopy) utilise le fait que les électrons des atomes excités par ionisation, émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément lorsqu'ils retournent à l'état fondamental. La torche à plasma est formée de trois tubes de quartz concentriques autour de laquelle est placée une bobine RF. Un gaz d'argon est introduit dans la chambre, et ionisé dans un champ magnétique intense. Les atomes ainsi formés vont entrer en collision avec ceux de la solution à analyser qui est injectée en phase vapeur à travers le plasma. La lumière totale émise par le plasma est analysée par un monochromateur. Celles émises par les éléments recherchés sont alors détectées et mesurées, et leurs intensités comparées à celles émises par le même élément présent dans une solution étalon de concentration connue, analysé dans des conditions identiques. Les trois grands avantages de la torche à plasma sont :

- analyse rapide de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique, liée à la température élevée du plasma (entre 6000 et 8000 K), limitant le temps de séjour des atomes à quelques millisecondes,
- absence de réactivité et coût modéré du gaz utilisé pour former le plasma, ce qui limite les interférences dans le spectre final,
- limite de détection extrêmement faible (entre 10 et 100 ng.mL⁻¹),
- possibilité de quantifier des ratios isotopiques.

Les analyses chimiques ont été réalisées par A. Boos et P. Ronot (Laboratoire de chimie analytique et minérale de l'ECPM). Pour réaliser la solubilisation des espèces, les couches minces ont été plongées dans une solution acide (HNO₃/HCl), sous agitation micro-onde. On s'est assuré que le substrat d'YSZ n'était pas mis en solution par ce milieu d'attaque, à la fois par analyse du substrat après solubilisation (par microscopie) ainsi que par l'absence des éléments (Zr et Y) des analyses réalisées.

Références bibliographiques

- 1 P. Willmott and J. Huber, *Reviews of Modern Physics* **72** (1), 315 (2000).
- 2 R. Eason, *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. (John Wiley & Sons, 2007).
- 3 E. Eberg, Å. F. Monsen, T. Tybell et al., *Journal of Electron Microscopy* **57** (6), 175 (2008).
- 4 H. Béa, M. Bibes, S. Petit et al., *Philosophical Magazine Letters* **87** (3-4), 165 (2007).
- 5 L. H. Robins, D. L. Kaiser, L. D. Rotter et al., *Journal of Applied Physics* **76** (11), 7487 (1994).
- 6 C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli et al., *Advanced Functional Materials* **19** (16), 2577 (2009).
- 7 R. Palai, H. Schmid, J. F. Scott et al., *Physical Review B* **81** (6), 064110 (2010).
- 8 J. Rodriguez-Carvajal, presented at the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, 1990 (unpublished).
- 9 S. Iakovlev, C. H. Solterbeck, M. Kuhnke et al., *Journal of Applied Physics* **97** (9), 094901 (2005).
- 10 M. Bastjan, S. G. Singer, G. Neuber et al., *Physical Review B* **77** (19), 193105 (2008).
- 11 H. Deng, H. Deng, P. Yang et al., *J Mater Sci: Mater Electron* **23** (6), 1215 (2012).

Chapitre 4

Etude de la polarisation
et des transitions structurales
dans le matériau $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

I. Etude du ferrite de gallium sous forme massive	106
I. 1. Elaboration des poudres.....	106
I. 1. a. Détermination des conditions de mélangeage/broyage	107
I. 1. b. Etude de la formation de la phase GFO.....	110
I. 2. Propriétés structurales	112
I. 3. Propriétés magnétiques.....	115
I. 4. Propriétés optiques	116
I. 5. Position atomiques – Désordre cationique	120
I. 5. a. Diffraction des neutrons	121
I. 5. b. La théorie du champ moyen - Une méthode alternative	130
I. 6. Mesures électriques sur poudres	136
II. Couches minces du ferrite de gallium	141
II. 1. Caractérisation structurale des couches étudiées.....	142
II. 2. A la recherche d'une transition de phase	145
II. 2. a. Spectroscopie Raman	145
II. 2. b. Diffraction des rayons X – Mesures Magnétiques.....	151
II. 3. Désordre cationique en couches minces	154
Conclusion.....	163
Références bibliographiques	165

Dans ce chapitre, nous présenterons nos résultats concernant l'approfondissement des connaissances du matériau $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ tant sous forme massive qu'en couches minces. Les principaux points auxquels nous nous sommes attachés sont :

- l'étude du désordre cationique et de son influence sur les propriétés du matériau, en particulier sur les propriétés électriques,
- la recherche d'une éventuelle transition de phase structurale en relation avec l'étude de la mise en ordre de la polarisation du matériau pyroélectrique et de son éventuel retournement (ferroélectricité).

I. Etude du ferrite de gallium sous forme massive

I. 1. Elaboration des poudres

Les différentes compositions de GFO ($Ga_{2-x}Fe_xO_3$ avec $0,7 \leq x \leq 1,4$) ont été préparées par voie céramique à l'aide de poudres commerciales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Prolabo > 99%) et $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar 99,9%). Une synthèse de ce type requiert trois étapes distinctes (Figure 44) : le mélangeage/broyage, la mise en forme des échantillons et enfin l'étape de frittage réactif afin d'obtenir la phase désirée.

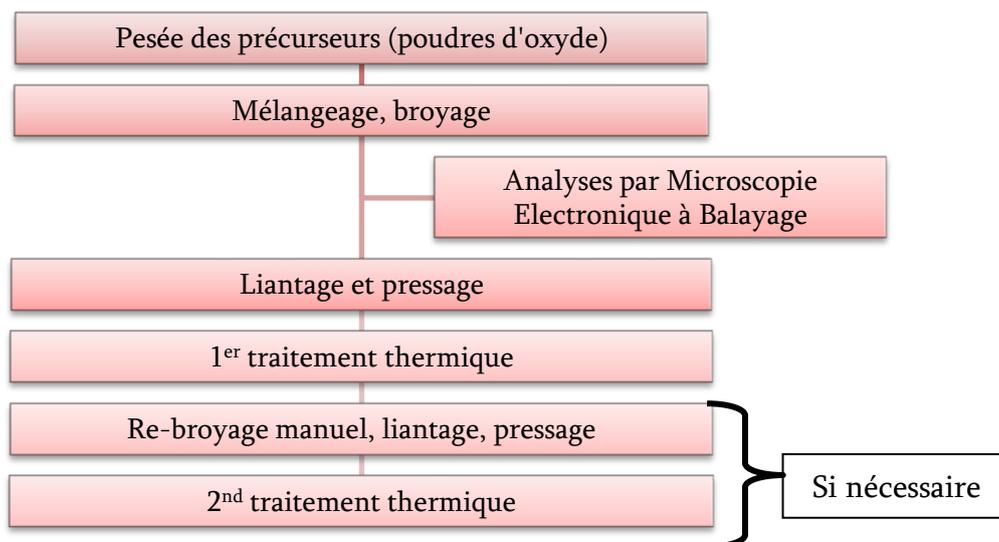


Figure 44. Schéma récapitulatif du processus d'élaboration des poudres de GFO

I. 1. a. Détermination des conditions de mélangeage/broyage

Le mélangeage/broyage est réalisé par attrition dans une enceinte en Téflon à l'aide de billes de zircon ($ZrSiO_4$) d'1 mm de diamètre (Netzsch SAZ 1/1.2). Cette technique a été privilégiée car elle permet un broyage plus énergétique des poudres. Contrairement à un broyeur planétaire, qui agit par chocs et écrasement des grains de poudre, l'attrition fonctionne par cisaillement des grains, ce qui permet d'obtenir *in fine* des tailles de particules plus faibles et d'une meilleure monodispersité. Ces deux propriétés permettront d'avoir une réactivité maximale pendant le cycle de calcination et ainsi de faciliter l'obtention d'une phase pure de GFO. Les paramètres tels que la durée du broyage et le milieu dispersant ont été optimisés par une étude en granulométrie (Malvern Mastersizer 2000) couplée à des observations par microscopie électronique à balayage et par des mesures de potentiel zêta (Malvern Zetasizer). Le potentiel zêta (exprimé en mV) représente le potentiel électrique de chaque grain de poudre mesuré sur la couche diffuse. Ces mesures nécessitent de travailler en milieu dilué, et il est possible d'approximer ces résultats aux conditions de mélange réelles. Il est admis que le potentiel zêta doit être le plus élevé possible et de même signe pour tous les constituants du mélange, afin de minimiser l'agglomération de particules lors du mélangeage/broyage. Un minimum de 20 mV (en valeur absolue) est considéré comme la référence pour l'obtention d'une dispersion suffisante des poudres. Le potentiel zêta de chaque précurseur a été mesuré en fonction du pH, par ajout de HCl pour les conditions acides, et de NH_3 pour les conditions basiques.

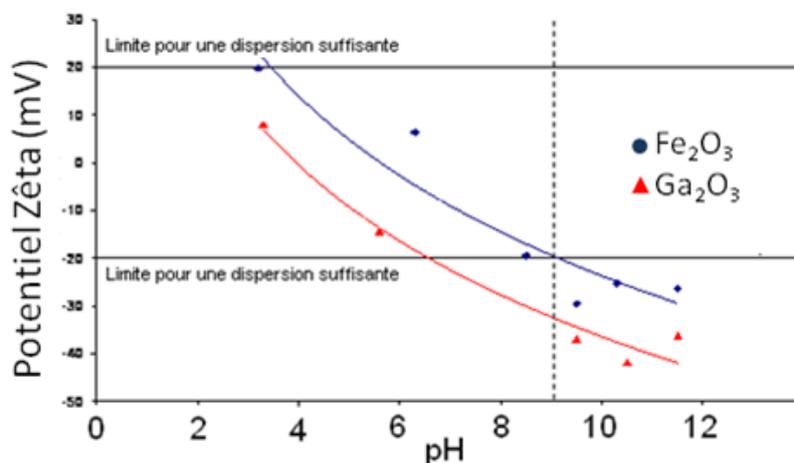


Figure 45. Courbes de potentiel Zêta des poudres de précurseurs de GFO en fonction du pH

La Figure 45 montre une diminution des valeurs du potentiel zêta avec l'augmentation du pH. Des conditions stables de dispersion sont obtenues pour les deux poudres de précurseurs à partir de $\text{pH} = 9$. Il serait également possible de réaliser des mélanges à $\text{pH} < 2$ mais les solutions acides mènent généralement à la solubilisation des poudres, c'est pourquoi la solution de NH_3 est privilégiée. Cette solution est choisie afin de s'affranchir de la présence de tout contre-ion (potassium dans KOH , sodium dans NaOH) résiduel dans les poudres mélangées.

L'influence du temps de broyage sur la granulométrie est ensuite étudiée. La formulation $x = 1,0$ est broyée pendant des durées respectives de 15, 30, 60 et 120 minutes et les résultats obtenus seront étendus aux autres compositions en GFO. La charge de la barbotine (*i.e.* le ratio entre la masse de poudre et la masse totale) est fixée à 25% pour assurer une viscosité adéquate pendant le mélangeage/broyage. Après cette étape, les barbotines sont séchées et la taille des grains est suivie par granulométrie et microscopie électronique à balayage (MEB).

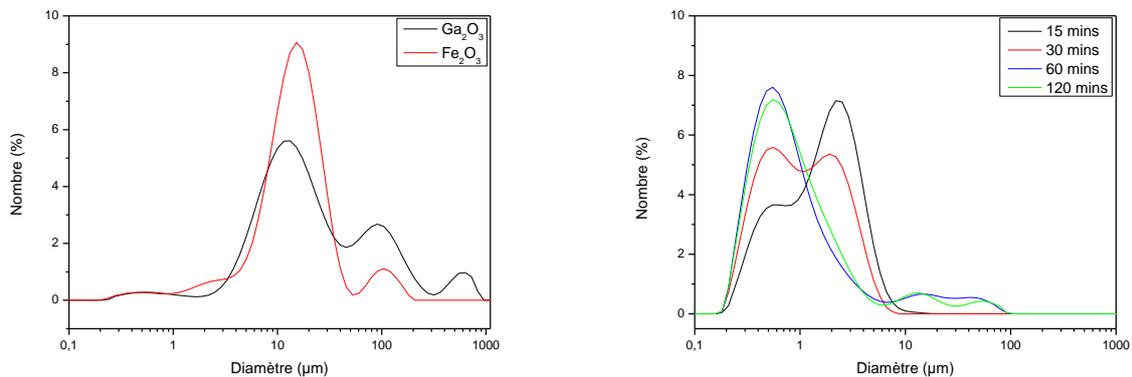


Figure 46. (a) Distribution granulométrique des poudres de précurseurs non broyées et (b) distribution granulométrique en fonction de la durée du broyage

La Figure 46 montre l'évolution de la distribution granulométrique par rapport au temps de broyage. Il apparaît qu'un broyage de 30 minutes ou moins ne suffit pas à obtenir une distribution monomodale de tailles de particules, celles-ci gardant d'ailleurs un diamètre supérieur à 1 μm. Ainsi, il est nécessaire que le temps de broyage soit de l'ordre de 60 minutes. Aucune amélioration significative dans la distribution de la taille des grains n'est observée après cette durée. L'épaule observée autour de 10 μm provient probablement d'une agrégation de particules durant la mesure, malgré un passage aux ultrasons préalable.

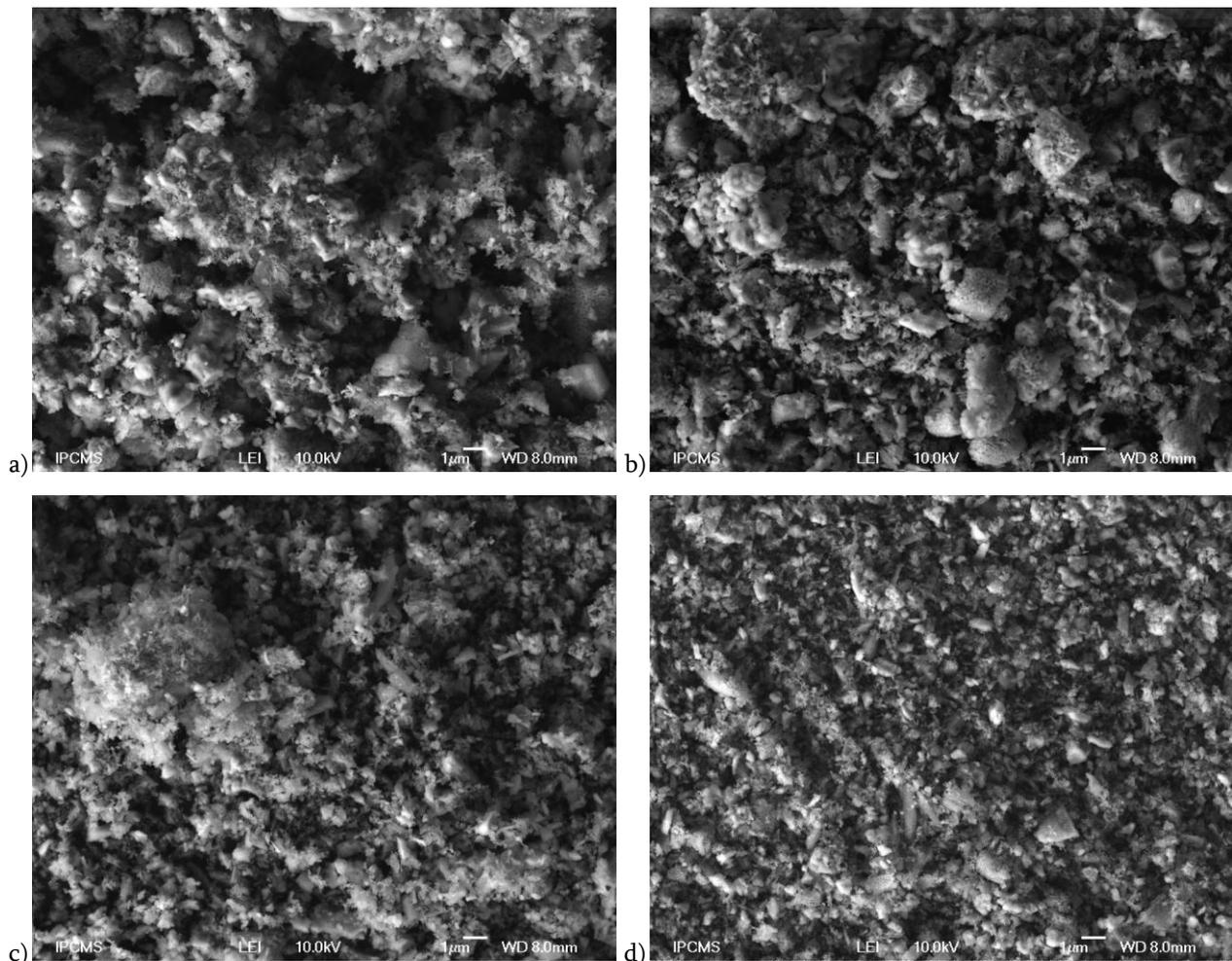


Figure 47. Images MEB des poudres broyées après (a) 15, (b) 30, (c) 60 et (d) 120 minutes

Les images MEB présentées en Figure 47 permettent d'apprécier la diminution de taille des particules avec une évolution entre 15 et 60 minutes, puis l'absence de différences majeures entre 60 et 120 minutes de broyage. En conclusion, le mélangeage/broyage des poudres sera systématiquement effectué dans une solution de NH_3 à $\text{pH} = 9$, pendant 60 minutes.

Les poudres de précurseurs sont donc pesées dans les proportions stœchiométriques et broyées selon les conditions déterminées précédemment. Un liant organique (Rhodoviol, *i.e.* alcool polyvinylique) est incorporé aux barbotines préalablement étuvées et désagglomérées, afin de faciliter la mise en forme. Des pastilles cylindriques de 15 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur sont alors pressées de façon uniaxiale sous $1,5 \text{ t.cm}^{-2}$ à l'aide d'une presse hydraulique.

Une étude dilatométrique (Setaram Setsys Evolution TMA) a été menée pour étudier l'influence du broyage sur les conditions de frittage et obtenir une base de travail en termes de températures à appliquer (Figure 48).

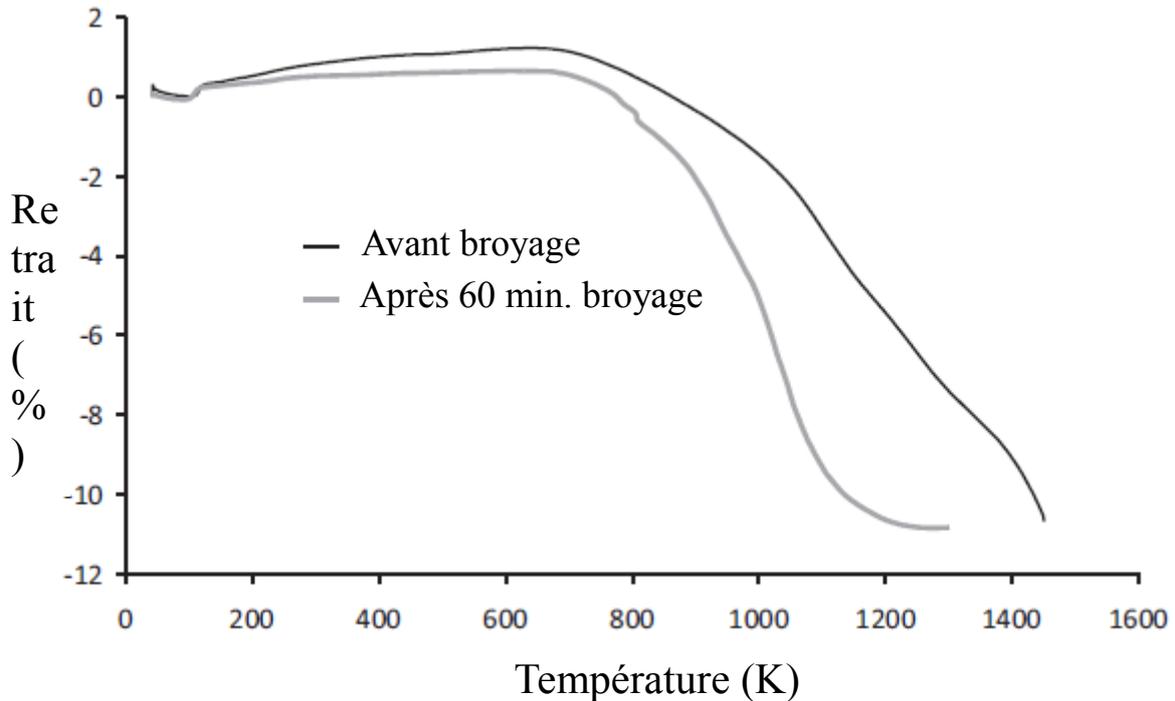


Figure 48. Courbes dilatométriques obtenues pour des poudres de GFO 1,4 non broyées et broyées durant 60 minutes

En comparant les mesures faites sur une poudre non broyée de GFO 1,4 et sur une poudre broyée 60 minutes, il est apparu que le broyage augmente de façon significative la réactivité des poudres en présence. En effet la température de frittage diminue de 250°C en raison de la diminution de la taille des grains. Il semble que le frittage réactif soit complet à 1200°C pour la poudre broyée, alors qu'il ne l'est pas encore à 1450°C pour la poudre non broyée.

I. 1. b. Etude de la formation de la phase GFO

La gamme de température de réaction ayant ainsi été déterminée, des mélanges sont réalisés pour différentes compositions en fer ($x = 0,7$ à $1,4$ par pas de $0,1$). Les poudres ainsi mélangées et broyées sont traitées thermiquement à des températures de 1100°C à 1400°C par pas de 100°C. Les rampes thermiques en montée et descente en température sont fixées à 100°C.h⁻¹ et 200°C.h⁻¹, respectivement. Les céramiques ainsi obtenues ont été analysées à la fois par diffraction des rayons X (Figure 49) et analyse dispersive en énergie (EDX). La composition $x = 1$ semble être la plus simple à obtenir, et tout excès de l'un ou l'autre des constituants

entraînera la formation d'une phase secondaire de l'oxyde majoritaire et tendra à augmenter la température d'obtention d'une phase pure seule.

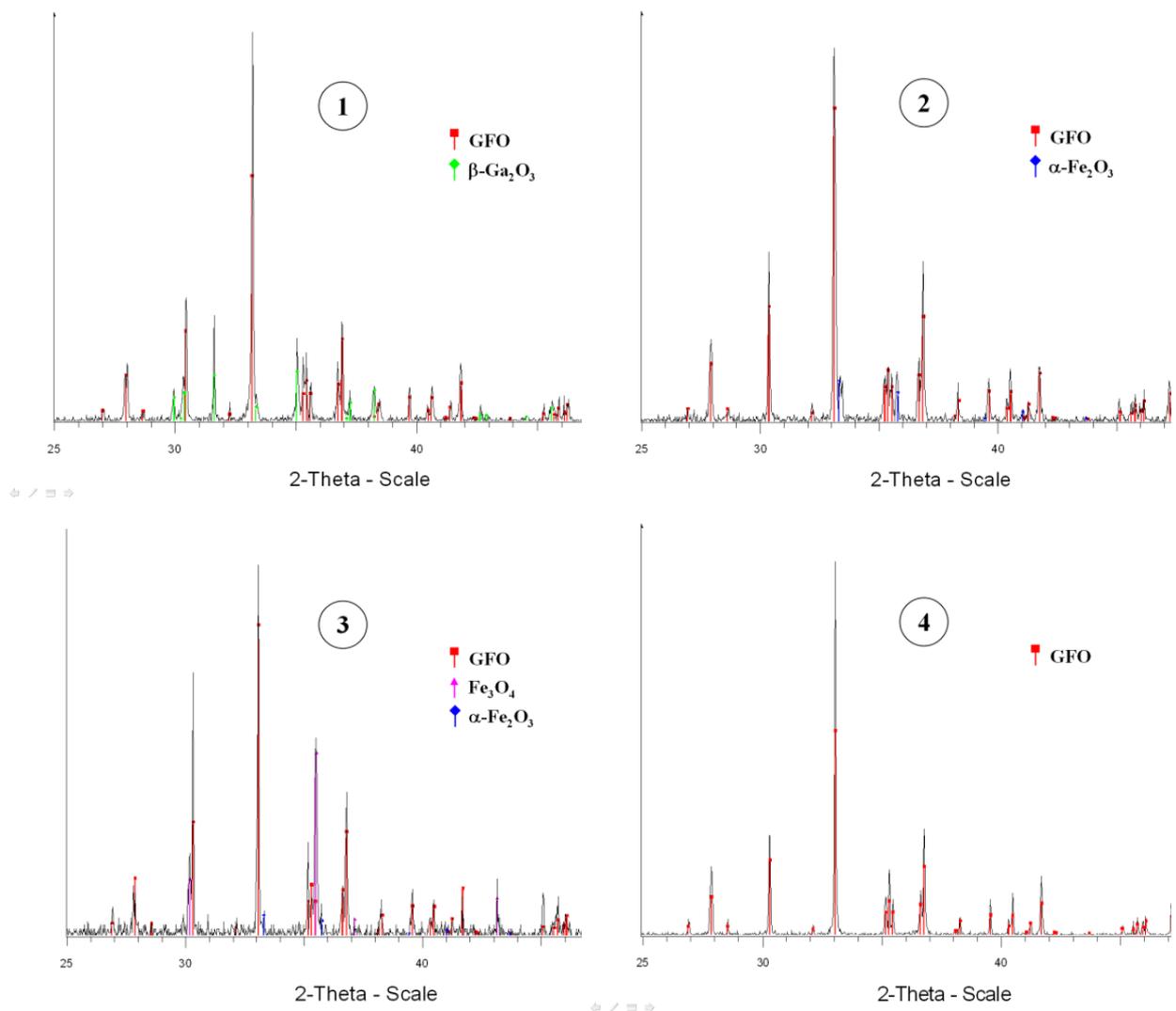
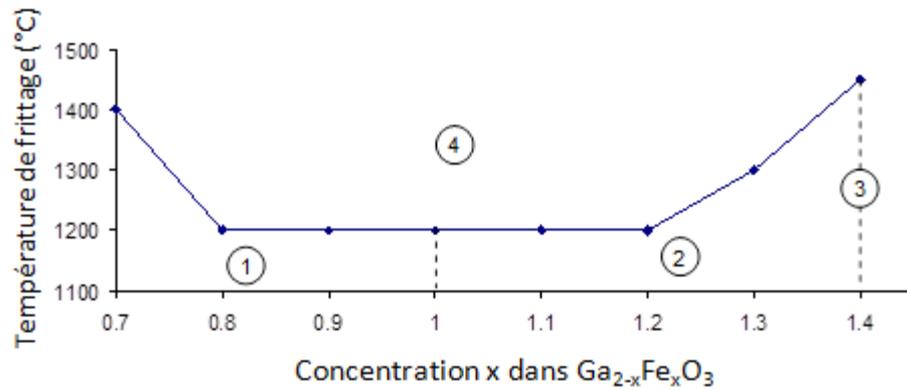
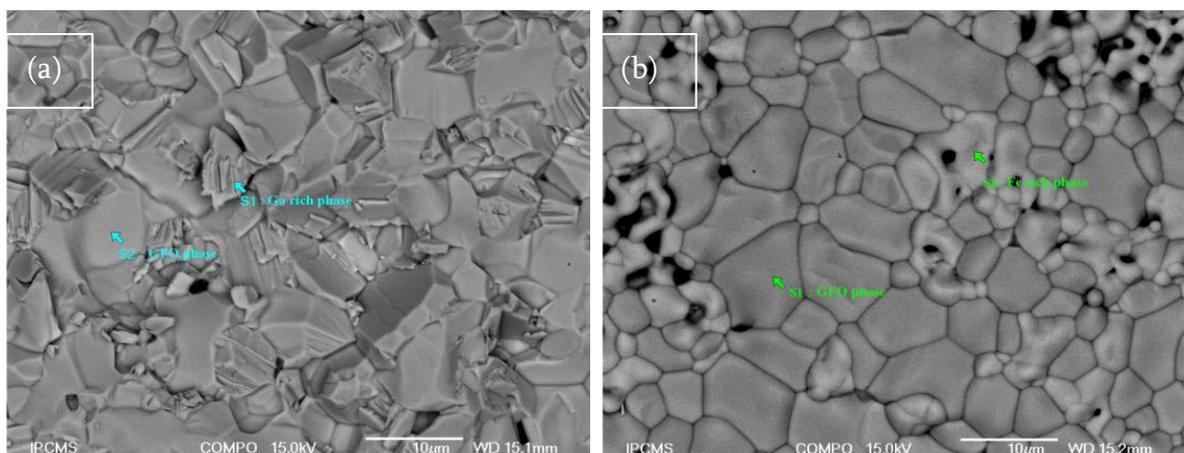


Figure 49. (a) Températures de frittage réactif déterminées pour chaque composition (b) Diffractogrammes RXs pour différentes zones de la figure 6(a)

Aux plus basses températures de traitement thermique, une phase d'oxyde de gallium $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est observée pour les compositions 0,7 à 0,9, alors qu'une phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est observée pour une composition supérieure à 1,1. Une phase de Fe_3O_4 est également observable pour la composition $x = 1,4$ à 1400°C . La présence de cette phase peut être expliquée par la formation de « clusters » à haute température (à partir de 830°C , il y a réduction des ions Fe (III) en Fe (II)), qui une fois inclus dans une matrice de GFO, sont préservés lors du retour à température ambiante. L'augmentation de la température de frittage à 1450°C ne permet pas de s'affranchir de cette phase. Il est donc nécessaire de réaliser un broyage manuel intermédiaire, puis un second cycle thermique de 20h à 1450°C . Ce broyage permet de réactiver la poudre, *i.e.* de permettre aux inclusions de Fe_3O_4 d'être plus facilement séparées et ainsi permettre l'inclusion du fer restant au sein de la structure GFO. Ainsi ces températures s'établissent comme suit : 1400°C pour $x = 0,7$, 1200°C pour $0,8 < x < 1,2$, 1300°C pour $x = 1,3$ et 1450°C pour $x = 1,4$.

I. 2. Propriétés structurales

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X (Figure 6) sont confirmés par les observations en microscopie électronique à balayage. Des zones plus riches en Gallium (pour $x < 1$) et en Fer (pour $x > 1$) sont clairement identifiables sur les microstructures de la Figure 50 obtenues aux températures les plus faibles, alors qu'une phase pure unique de GFO est observée pour les températures de frittage les plus élevées.



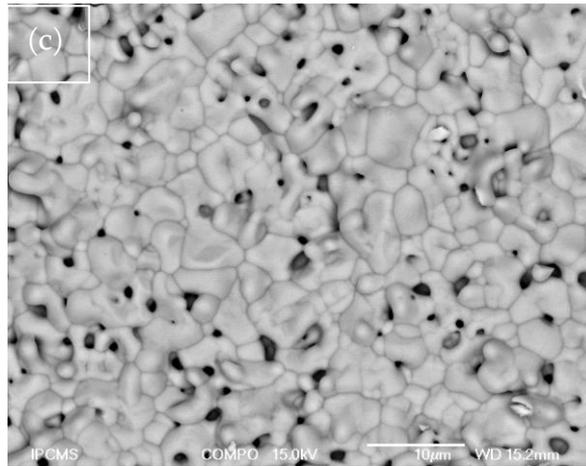


Figure 50. Images MEB des poudres frittées (a) GFO 0,7–1300°C, (b) GFO 1,4–1300°C, (c) GFO 1,2–1300°C second traitement

Les analyses élémentaires réalisées par spectroscopie EDX montrent également que l'augmentation de la température de frittage permet d'obtenir pour la phase de GFO formée un rapport Fe/Ga proche de la valeur théorique comme sur l'exemple de la Figure 51, ce qui montre que l'énergie supplémentaire apportée permet d'inclure davantage l'élément majoritaire (ici Ga) dans la structure de GFO. L'état de surface des pastilles s'avère extrêmement satisfaisant : les clichés de la Figure 50 permettent d'apprécier leur faible rugosité, ainsi qu'une porosité très réduite. Ceci permettra par la suite d'utiliser ces matériaux comme cibles pour l'ablation laser pulsée, pour l'élaboration des couches minces de GFO.

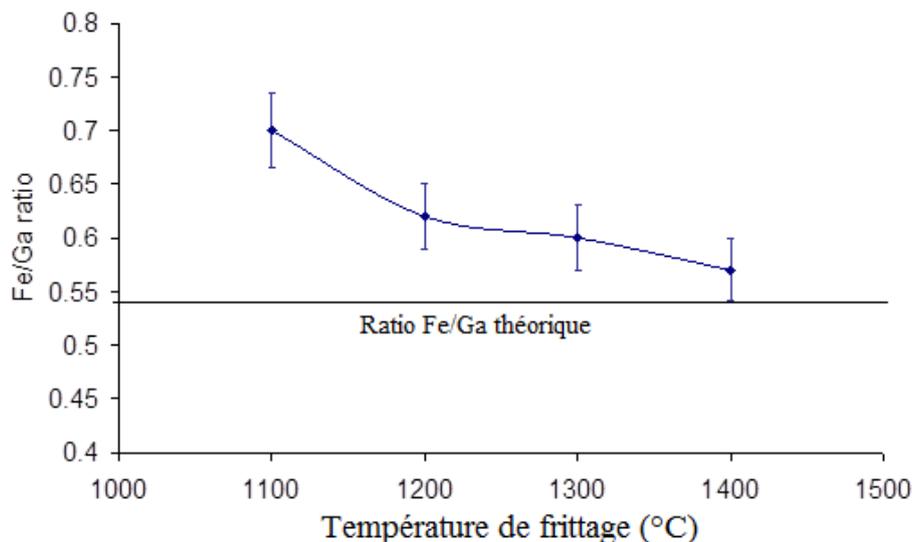


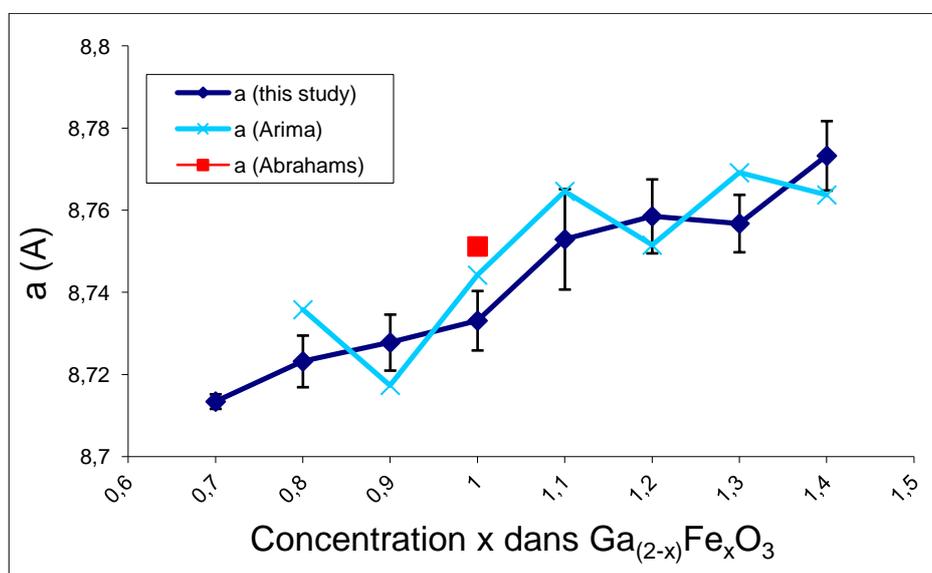
Figure 51. Evolution des rapports Fe/Ga dans la phase de GFO formée mesurés par EDX pour $Ga_{1,3}Fe_{0,7}O_3$ en fonction de la température de frittage

Les analyses EDX (Tableau 12) faites sur les poudres calcinées aux plus hautes températures, montrent que les compositions obtenues sont en parfaite adéquation avec les concentrations désirées.

Formule nominale	Fe/Ga attendu	Fe/Ga mesuré	Formule obtenue
$\text{Ga}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	0,54	0,57(8)	$\text{Ga}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$
$\text{Ga}_{1,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	0,66	0,70(7)	$\text{Ga}_{1,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$
$\text{Ga}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$	0,82	0,85(6)	$\text{Ga}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$
$\text{Ga}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_3$	1,00	1,01(5)	$\text{Ga}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_3$
$\text{Ga}_{0,9}\text{Fe}_{1,1}\text{O}_3$	1,22	1,17(6)	$\text{Ga}_{0,9}\text{Fe}_{1,1}\text{O}_3$
$\text{Ga}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_3$	1,50	1,51(7)	$\text{Ga}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_3$
$\text{Ga}_{0,7}\text{Fe}_{1,3}\text{O}_3$	1,86	1,81(9)	$\text{Ga}_{0,7}\text{Fe}_{1,3}\text{O}_3$
$\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$	2,33	2,10(9)	$\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$

Tableau 12. Résultats des analyses EDX effectuées sur les échantillons après frittage aux plus hautes températures

Pour ces poudres, les paramètres de maille ont été affinés à l'aide du logiciel Fullprof¹ et sont résumés dans la Figure 52. Ils sont comparés à ceux déterminés sur monocristal par Arima *et al.*² et sur poudres par Abrahams *et al.*³ On observe une augmentation des paramètres de maille avec l'augmentation du taux de fer. Ce résultat était attendu car le rayon ionique du fer est plus important que celui du gallium, ce qui entraîne un gonflement de la maille. Le paramètre de maille c semble être moins touché que les autres paramètres par la variation de la composition.



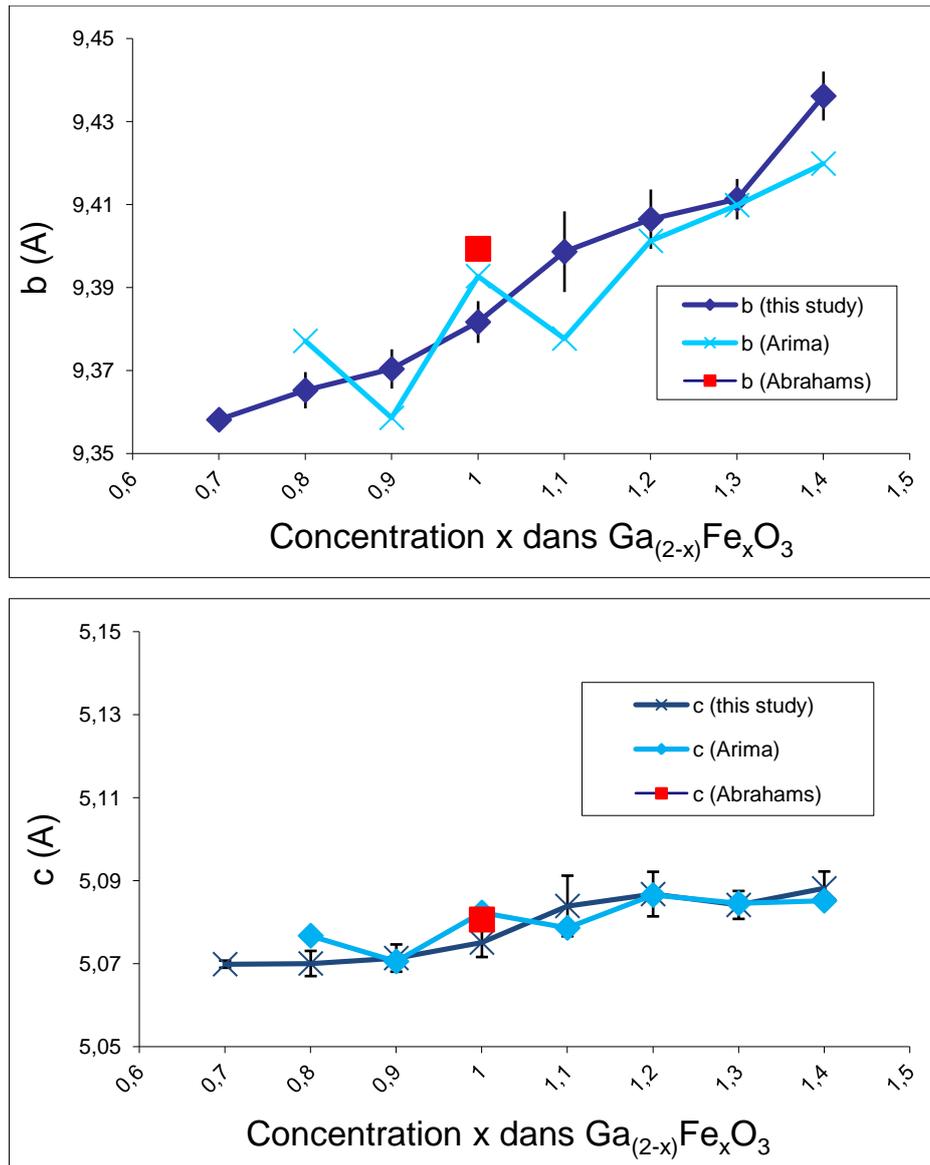


Figure 52. Evolution des paramètres de maille du GFO en fonction de la composition en fer

I. 3. Propriétés magnétiques

Les températures de transition magnétique des différentes compositions ont été déterminées par des mesures thermomagnétiques sous 75 Oe (Figure 53). Les températures de Néel mesurées sont très proches de celles déterminées par Remeika *et al.*⁴ sur matériau massif et par Arima *et al.*² sur monocristal (Figure 54). Il est important de remarquer la présence d'une aimantation non nulle à température ambiante pour des concentrations en fer supérieures à $x = 1,2$.

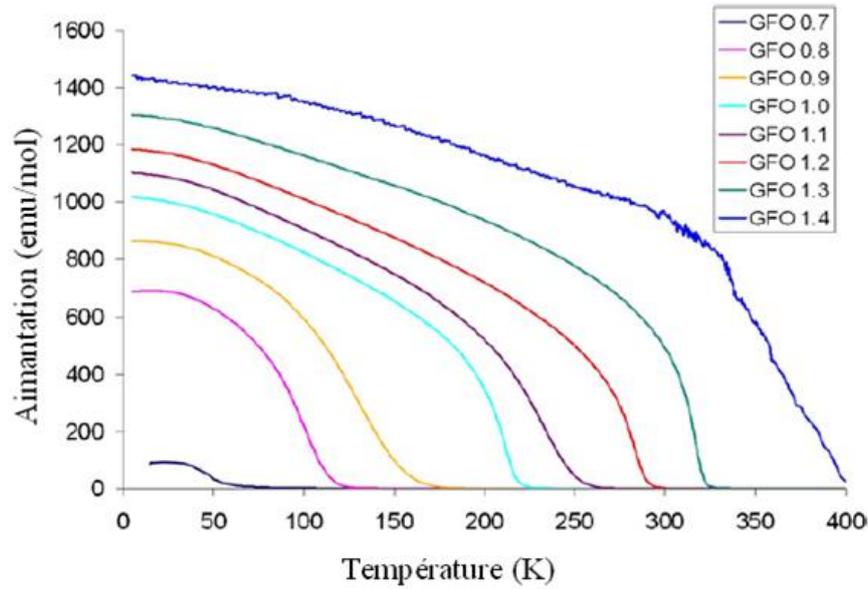


Figure 53. Courbes thermomagnétiques de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($0,7 \leq x \leq 1,4$) mesurées sous 75 Oe

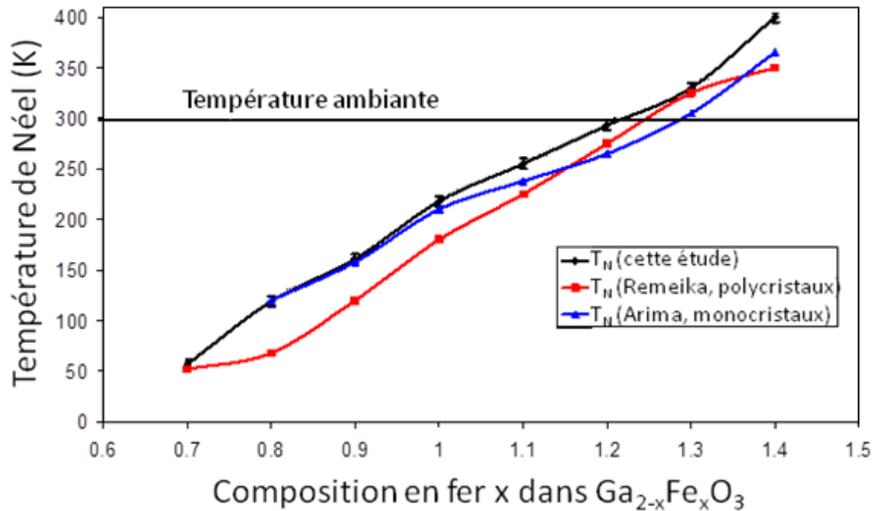


Figure 54. Evolution de la T_N en fonction du taux de fer (comparaison avec les T_N observées expérimentalement par Remeika et al.⁴, et Arima et al.²)

I. 4. Propriétés optiques

La spectroscopie joue un rôle prédominant dans la compréhension des structures électroniques des matériaux et de leurs propriétés. Les structures optiques dans le spectre de la fonction diélectrique $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ trouvent leur origine dans des transitions bande à bande dans les semi-conducteurs et des transitions de transfert de charge dans les complexes de métaux de transition. Il en résulte que les fonctions diélectriques déterminées expérimentalement sont très fréquemment utilisées pour vérifier les prédictions réalisées par des calculs théoriques de bandes électroniques. La technique d'ellipsométrie permet de

déterminer précisément les spectres de fonction diélectrique sur une large gamme d'énergies de photons, et a été utilisée pour l'étude de nombreux matériaux. Comme précisé dans le Chapitre 2, cette technique a été utilisée par Kalashnikova *et al.*⁵ qui a pu déterminer les énergies des transitions apparaissant dans GFO pour la concentration $x = 1,0$. Leur étude ne présentait pas l'influence possible de la rugosité de surface, ce qui a pu limiter la portée des résultats obtenus.

Ainsi, les mesures réalisées sur les poudres ont deux objectifs : obtenir des spectres de qualité élevée afin de les établir comme référence dans la perspective de réaliser une étude similaire sur couches minces d'une part, et déterminer avec précision les énergies des transitions optiques d'autre part. Les spectres de GFO sont extraits par une analyse multi-couches (milieu ambiant / rugosité de surface / pastille). La rugosité de la surface, estimée à 5 nm est représentée par une approximation de Bruggeman⁶ mélangeant 50% de matière et 50% de vide. Les fonctions optiques sont ensuite déterminées à partir des courbes de Ψ et Δ en utilisant des courbes de type B-spline.⁷ Les spectres d'ellipsométrie ont été enregistrés sur une gamme de 0,73 à 6,45 eV, avec une variation de l'angle d'incidence entre 65° et 75° par pas de 5°. Le rapport signal/bruit a été amélioré en réalisant les mesures sur 5000 cycles.

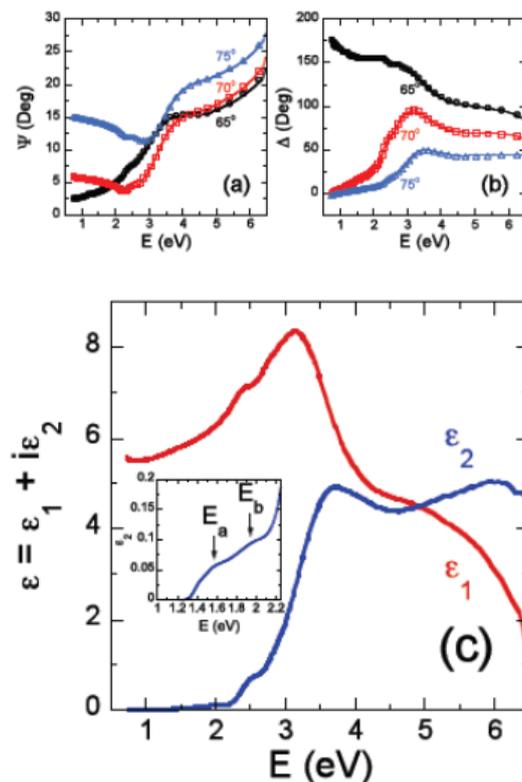


Figure 55. a) et b) Evolution des angles ellipsométriques Ψ et Δ et c) spectres ϵ_1 et ϵ_2 déduits

Les Figure 55 (a) et (b) montrent les résultats obtenus à différents angles d'incidence et les affinements correspondants. Seuls 10% des points sont présentés sur ces figures par souci de clarté. La Figure 55 (c) présente le spectre de la fonction diélectrique extrait des mesures ellipsométriques. Le système cristallographique orthorhombique du GFO implique en théorie une anisotropie optique biaxiale. Cependant, la nature polycristalline de l'échantillon rend impossible cette observation. Ainsi, on peut considérer que le spectre reporté est en réalité la moyenne des trois composantes principales

$$\frac{(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})}{3}$$

Sur la Figure 55 (c), deux structures optiques majeures sont observables à 3,5 et 6,0 eV, ainsi qu'un épaulement vers 2,4 eV. En insert, deux autres pics assez faibles sont présents à 1,55 et 1,95 eV dans le spectre de ϵ_2 .

Les deux pics majeurs sont attribués à une superposition de transferts métal-ligand (LMCT) des niveaux 2p des atomes d'oxygène vers les niveaux 3d des atomes de fer. Les trois pics observés en dessous de 3 eV sont attribués à des transitions entre niveaux électroniques de fer (transitions intra-bandes d-d). Dans la symétrie octaédrique, les cinq orbitales d sont séparées en deux niveaux : t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}) et e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). L'état fondamental 6A_1 provient de la configuration $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ des ions Fe^{3+} en haut spin, où trois électrons non appariés occupent les trois niveaux t_{2g} et deux électrons non appariés occupent les deux niveaux e_g . Le premier état excité accessible est $(t_{2g})^4 (e_g)^1$, avec les niveaux 4T_1 ou 4T_2 . Les niveaux suivants sont 4A_1 et 4E dans une configuration $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ de spin plus faible. Ainsi les trois premières transitions observées sont : ${}^6A_1 \Rightarrow {}^4T_1$, ${}^6A_1 \Rightarrow {}^4T_2$, and ${}^6A_1 \Rightarrow {}^4A_1$, 4E . La Figure 56 récapitule ces différentes transitions observables. Ces transitions intra-bandes d-d sont interdites par les règles de sélection⁸ car le nombre quantique « l » doit être changé (elles ne respectent donc pas la règle de Laporte). Cependant, elles sont fréquemment observées dans les oxydes métalliques⁹ en raison de l'existence de phénomènes tels que le couplage spin-orbite, le couplage vibronique ou l'hybridation des orbitales d avec d'autres niveaux énergétiques. Leurs intensités sont néanmoins plus faibles que les transitions LMCT, qui ne sont pas interdites par les règles de sélection.

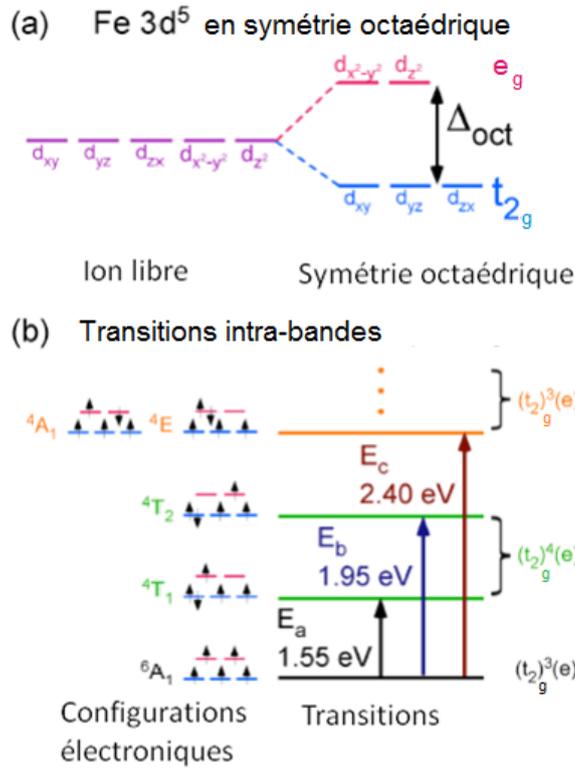


Figure 56. Transitions attendues pour le fer en symétrie octaédrique

Dans le but de déterminer les énergies des structures optiques dans le domaine des hautes énergies (région de LMCT), la dérivée seconde de $\langle \epsilon \rangle$ a été calculée en utilisant un algorithme de type Savitzky-Golay.¹⁰ Les énergies sont ensuite extraites par la méthode des moindres carrés. Les parties réelle et imaginaire ont été affinées simultanément, et les résultats sont présentés dans la Figure 57.

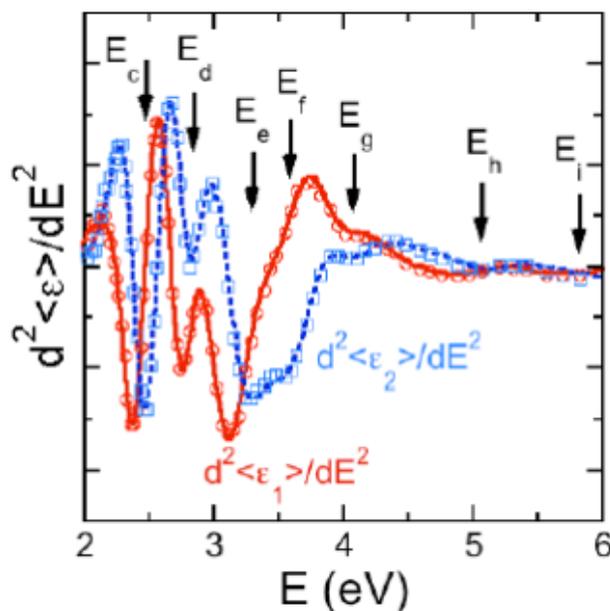


Figure 57. Dérivées secondes des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique

Grâce à cette méthode, il est maintenant possible de déterminer avec plus de précision les énergies des transitions déjà observées précédemment, ainsi que de noter l'apparition d'autres pics, comme par exemple à 2,72 eV. Au total, sept fréquences sont utilisées pour affiner le spectre obtenu entre 2 et 6 eV ; leurs énergies sont reportées dans le tableau 2.

La première transition visible sur la Figure 57, à 2,4 eV, correspond à la transition ${}^6A_1 \Rightarrow {}^4A_1$, 4E comme expliqué précédemment. La transition E_a à 2,72 eV correspond quant à elle à la transition LMCT de plus basse énergie, et peut être apparentée au gap optique du matériau. Bien que supérieure aux prédictions théoriques¹¹, cette valeur est proche de celle trouvée par Sun *et al.* (2,76 eV).¹²

Les transitions observables dans les plus hautes énergies (> 3 eV), sont attribuées dans un travail théorique récent¹³ à des transitions depuis les bandes de valence 3d du fer et 2p de l'oxygène vers les niveaux 3d du fer, 4p et 4s du gallium et 2p de l'oxygène.

Les résultats obtenus par ellipsométrie sur poudres ont donc permis d'associer les différentes transitions optiques mises en jeu au sein du matériau (Tableau 13), et d'estimer la valeur du gap de ce matériau.

	Transitions		Cette étude	Ref. ¹²	Ref. ¹⁴	Ref. ⁵
Transitions intrabande d-d	Ea	$6A_1 \rightarrow 4T_1$	1,55	1,5	1,55	1,5
	Eb	$6A_1 \rightarrow 4T_2$	1,95	2,18	1,95	2
	Ec	$6A_1 \rightarrow 4A_1, 4E$	2,4	-	2,84	2,5
Transitions de transferts de charge	Ed	$t2u(\pi) \rightarrow t2g$	2,72	2,76	-	-
	Ed	$t1u(\pi) \rightarrow t2g$	3,1	-	-	3,3
	Ef	$t1u(\sigma) \rightarrow t2g$	3,7	-	-	3,7
	Eg	$t2u(\pi) \rightarrow eg$	4,13	-	-	-
	Eh	$t1u(\pi) \rightarrow eg$	4,96	-	-	-
	Ei	$t1u(\sigma) \rightarrow eg$	5,85	-	-	6

Tableau 13. Energies des différentes transitions observées dans cette étude et comparées aux valeurs publiées dans la littérature

I. 5. Position atomiques – Désordre cationique

Les positions atomiques et l'occupation relative des quatre sites en fer et en gallium ont une influence considérable aussi bien sur les propriétés magnétiques (interactions de superéchange gouvernées par les distances interatomiques et les angles M – O – M) que sur les propriétés électriques (la polarisation dépend des déplacements des ions par rapport à leur

position d'équilibre). La détermination de ces positions atomiques est aisée quand il s'agit de matériau massif grâce à l'utilisation de la diffraction neutronique. Nous présenterons dans une première partie les résultats obtenus à l'aide de cette technique. Dans une seconde partie, nous exposerons une méthode alternative. Celle-ci, fondée sur la théorie du champ moyen, s'avèrera utile pour l'étude des couches minces pour lesquelles la faible quantité de matière ne permettra pas une étude par diffraction des neutrons.

I. 5. a. Diffraction des neutrons

La diffraction de neutrons est non seulement une technique privilégiée pour déterminer les positions anioniques et cationiques dans la maille, mais aussi pour déterminer les moments magnétiques portés par différents atomes. Cette technique permet de déterminer les occupations de chaque site de la maille de GFO. Une étude par diffraction des neutrons en température permet l'investigation de possibles déformations structurales du composé ainsi que la détermination de transitions magnétiques. Deux études de ce type réalisées sur GFO concernent la composition $x = 1,0$. La première, réalisée sur polycristaux, montre¹⁵ une surprenante variation non linéaire des paramètres de maille en fonction de la température (sur la gamme de température entre 5 et 300 K), avec un minimum à 150 K. La seconde¹⁶ montre la stabilité de la structure sur une gamme de température allant de 298 K à 1368 K, avec une légère diminution de la polarisation spontanée pour les hautes températures (de 15,3 à 14 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). Notre étude porte sur des échantillons polycristallins de compositions $x = 1,0$ et $x = 1,4$ qui n'a pas encore étudiée dans la littérature ; sur une gamme de 2 K à 400 K, permettant pour chacune d'observer la transition para/ferri-magnétique.

Les deux échantillons ont tout d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X à température ambiante. Tous les pics présents peuvent être indexés comme appartenant à une structure orthorhombique $Pc2_1m$ et la présence de phases secondaires a pu être exclue. Les résultats d'affinement des paramètres de maille utilisant la procédure de Le Bail¹⁷ sont présentés dans le Tableau 14. Ils sont cohérents avec des études précédemment publiées. La composition de chaque échantillon a été vérifiée par EDX, et les valeurs référencées sont des moyennes calculées sur trois points de mesure bien distincts, avec une déviation inférieure à 1% en masse. Les valeurs obtenues coïncident parfaitement avec celles attendues.^{2,18}

	GaFeO ₃	Ga _{0,6} Fe _{1,4} O ₃
Ga/Fe ratio	1,02(1)/0,98(1)	0,66(1)/1,34(1)
a	8,745(1)	8,765(2)
b	9,393(1)	9,422(2)
c	5,082(1)	5,086(2)

Tableau 14. Analyse EDX et paramètres de maille des poudres GaFeO₃ et Ga_{0,6}Fe_{1,4}O₃ déterminées par diffraction des rayons X à température ambiante

Pour rappel, les courbes magnétiques de ces échantillons sont caractéristiques d'un comportement ferrimagnétique avec des températures de Néel égales à 210 K et 370 K, respectivement pour les compositions 1,0 et 1,4. Les diffractogrammes neutroniques obtenus pour les poudres sur le diffractomètre 3T2 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB, collaboration avec F. Porcher et G. André), sont présentés dans la Figure 58.

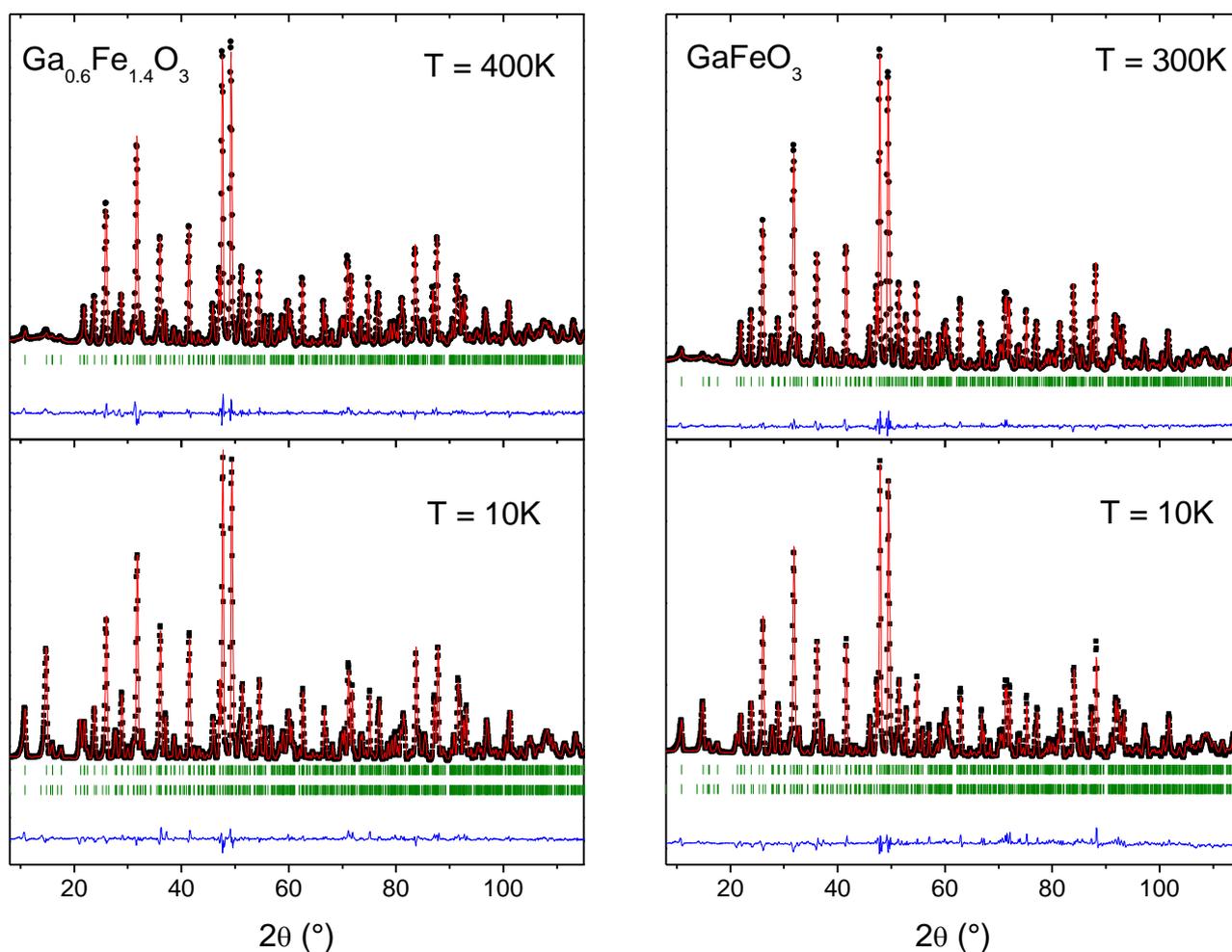


Figure 58. Tracés expérimentaux (noir), calculs (rouge) et résiduels (bleu) pour les poudres GaFeO₃ et Ga_{0,6}Fe_{1,4}O₃ dans l'état paramagnétique et à T = 10K enregistrés sur le diffractomètre 3T2 ($\lambda = 1,22523 \text{ \AA}$).

Les coordonnées atomiques, les taux d'occupation ainsi que les paramètres de mailles après affinement sont reportés dans le Tableau 15. Tous les résultats sont cohérents avec des études précédentes, aussi bien au niveau des paramètres de maille (avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X) que les positions atomiques (précédemment déterminées par Abrahams *et al.*³).

Arima *et al.*² ainsi que Popov *et al.*¹⁹ avaient présumé que l'effet magnétoélectrique dans GFO était lié à des déplacements opposés des cations situés dans les sites Fe1 et Fe2 hors de leurs barycentres, et ayant des directions de moments magnétiques opposées. C'est bien ce qui est constaté ici : des déplacements selon l'axe *b* (à 10 K) pour Fe1 et Fe2 de +0,25(1) Å et -0,13(1) Å pour GFO, et de +0,27(1) Å and -0,14(1) Å pour GFO 1,4 sont observés, à l'inverse du mécanisme originellement proposé par Abrahams.³

Site		GaFeO ₃		Ga _{0,6} Fe _{1,4} O ₃	
		T = 10K	T = 300K	T = 10K	T = 400K
Ga1	x	0,1539(5)	0,1504(4)	0,1530(4)	0,1523(4)
	y	0	0	0	0
	z	0,1748(6)	0,1763(5)	0,1756(6)	0,1753(6)
	Occ (Ga/Fe)	0,86(2)/0,14(2)		0,67(2)/0,33(2)	
Ga2	x	0,1601(4)	0,1602(4)	0,1599(3)	0,1593(3)
	y	0,3078(5)	0,3056(4)	0,3078(3)	0,3087(4)
	z	0,8089(7)	0,8121(6)	0,8079(5)	0,8096(5)
	Occ (Ga/Fe)	0,64(2)/0,36(2)		0,21(2)/0,79(2)	
Fe1	x	0,1521(5)	0,1543(4)	0,1518(4)	0,1527(4)
	y	0,5852(4)	0,5821(3)	0,5839(3)	0,5846(3)
	z	0,1881(6)	0,1885(6)	0,1905(6)	0,1920(6)
	Occ (Ga/Fe)	0,11(3)/0,88(3)		0,03(2)/0,97(2)	
Fe2	x	0,0309(5)	0,0332(3)	0,0316(3)	0,0333(3)
	y	0,7993(5)	0,7966(4)	0,7963(4)	0,7986(4)
	z	0,6788(6)	0,6794(6)	0,6809(5)	0,6782(5)
	Occ (Ga/Fe)	0,44(2)/0,56(2)		0,18(2)/0,82(2)	
O1	x	0,3217(5)	0,3247(5)	0,3241(5)	0,3242(5)
	y	0,4295(7)	0,4278(5)	0,4280(5)	0,4277(5)
	z	0,9763(8)	0,9807(5)	0,9793(8)	0,9768(5)
O2	x	0,4908(8)	0,4900(6)	0,4893(6)	0,4887(6)
	y	0,4326(7)	0,4310(7)	0,4325(7)	0,4338(5)
	z	0,5135(8)	0,5180(6)	0,5170(7)	0,5162(5)
O3	x	0,0011(7)	0,0010(6)	0,9986(5)	0,9988(5)
	y	0,2025(8)	0,2010(5)	0,1993(5)	0,2049(4)

	z	0,6567(8)	0,6505(8)	0,6532(8)	0,6527(8)
O4	x	0,1618(6)	0,1600(5)	0,1599(5)	0,1605(6)
	y	0,1994(6)	0,1984(4)	0,1961(4)	0,1989(5)
	z	0,1507(8)	0,1534(7)	0,1535(8)	0,1555(9)
O5	x	0,1670(6)	0,1694(6)	0,1655(5)	0,1677(5)
	y	0,6749(7)	0,6709(5)	0,6711(5)	0,6744(5)
	z	0,8415(8)	0,8409(8)	0,8453(8)	0,8437(8)
O6	x	0,1687(8)	0,1689(5)	0,1682(6)	0,1690(7)
	y	0,9374(7)	0,9370(6)	0,9370(6)	0,9375(6)
	z	0,5136(8)	0,5169(7)	0,5168(8)	0,5149(8)
a(Å)		8,7376(1)	8,7467(1)	8,7534(1)	8,7726(1)
b(Å)		9,3885(1)	9,3962(1)	9,4185(1)	9,4272(1)
c(Å)		5,0784(1)	5,0845(1)	5,0799(1)	5,0930(1)
m(μB)		3,85(4)		3,89(1)	

Tableau 15. Paramètres affinés pour les poudres $GaFeO_3$ et $Ga_{0,6}Fe_{1,4}O_3$ à partir des données de diffraction de neutrons sur le diffractomètre 3T2

La détermination de la distribution cationique dans la structure a été réalisée en considérant, comme hypothèse de départ, que les cations étaient introduits de façon équivalente dans chaque site (i.e. Fe/Ga = 0,5/0,5 pour GFO et Fe/Ga = 0,7/0,3 pour GFO 1,4). Après ajustement, le site Ga1 est principalement occupé par Ga^{3+} (0,86(2) et 0,67(2) pour GFO et GFO 1,4, respectivement) alors que Fe1 est occupé par Fe^{3+} en majorité, et quasi-exclusivement pour la concentration en fer la plus élevée (0,88(3) et 0,97(2) pour GFO et GFO 1,4, respectivement). La différence d'occupation entre GFO 1,0 et GFO 1,4 permet d'avoir une idée de l'affinité du fer envers chacun des sites cationiques. En effet, après le remplissage presque total de Fe1, les deux autres sites octaédriques (Ga2 et Fe2) sont les suivants à être remplis par le fer, le gallium se « réservant » l'occupation du site tétraédrique. Un tel comportement est cohérent avec la coordination préférentielle du gallium en site tétraédrique mise en évidence dans d'autres composés de ferrites de gallium ou dans certaines structures type grenat^{20,21}. Enfin, les occupations affinées donnent une composition globale en fer et en gallium qui correspond très bien aux valeurs attendues pour les deux échantillons : $Ga_{2,05}Fe_{1,95}O_6 \cong GaFeO_3$ et $Ga_{1,09}Fe_{2,91}O_6 = Ga_{0,55}Fe_{1,45}O_3 \cong Ga_{0,6}Fe_{1,4}O_3$. On peut remarquer que les valeurs obtenues après ajustement sont situées entre les résultats déterminés par Bakr *et al.*²² et Arima *et al.*², et proches de celles obtenues par Wang *et al.*²³ (Tableau 16). Ces résultats

confirment bien que la méthode d'élaboration joue un rôle primordial sur le désordre cationique régnant à l'intérieur du composé.

Occupations en fer	Fe1	Fe2	Ga1	Ga2
Arima <i>et al.</i> ²	0,84	0,83	0,10	0,24
Bakr <i>et al.</i> ²²	0,58	0,66	0,09	0,83
Wang <i>et al.</i> ²³	0,78	0,71	0,15	0,41
Cette étude	0,88	0,56	0,14	0,36

Tableau 16. Comparaison des occupations en fer des sites cationiques déterminées dans cette étude et celles publiées dans la littérature pour le composé $GaFeO_3$

Lors de la descente en température, on remarque l'augmentation de l'intensité des pics (110) et (020) suggérant que le moment magnétique est orienté selon l'axe cristallographique c . Ce comportement est mis en évidence sur la Figure 59, qui montre les diffractogrammes obtenus pour GFO entre 15° et 45° , pour des températures allant de 298 K à 2 K.

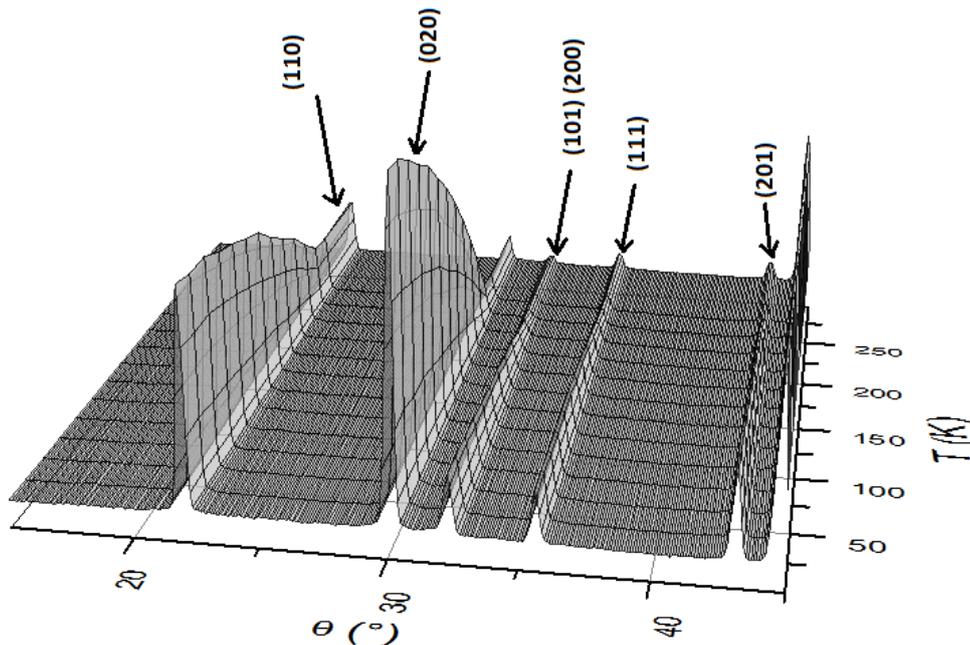


Figure 59. Evolution des diffractogrammes de diffraction neutronique de $GaFeO_3$ en fonction de la température

Aucun pic supplémentaire n'apparaît lorsque la transition magnétique est franchie. Les positions des pics nucléaires et magnétiques étant identiques, on en déduit un vecteur de propagation $k = (0,0,0)$ et ainsi que les réseaux magnétiques et chimiques sont confondus, ce qui est en accord avec des travaux précédemment publiés.²⁴ Pour chaque composition, les

occupations déterminées dans l'état paramagnétique sont gardées constantes, et la valeur initiale du moment Fe^{3+} est prise égale à $5 \mu_B$, correspondant à celle de l'état de haut spin. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 17.

	GaFeO_3		$\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$	
	T = 10K	T = 300K	T = 10K	T = 400K
Ga_1O (Tétraèdre)				
M-O ₂ (Å)	1,829(5)	1,834(5)	1,848(4)	1,845(5)
M-O ₄ (Å)	1,870(5)	1,870(4)	1,851(4)	1,879(4)
M-O ₆ (Å)	1,823(4)	1,837(6)	1,837(6)	1,833(6)
M-O ₆ (Å)	1,849(5)	1,872(5)	1,857(6)	1,863(6)
Ga_2O (Octaèdre)				
M-O ₁ (Å)	2,005(4)	2,031(5)	2,026(5)	2,021(5)
M-O ₁ (Å)	2,044(5)	2,043(7)	2,022(5)	2,037(5)
M-O ₂ (Å)	2,047(5)	2,052(5)	2,050(5)	2,045(7)
M-O ₃ (Å)	1,873(4)	1,891(6)	1,913(4)	1,892(5)
M-O ₄ (Å)	2,013(5)	2,007(6)	2,047(5)	2,044(4)
M-O ₄ (Å)	2,025(4)	2,034(6)	2,050(4)	2,047(5)
Fe_1O (Octaèdre)				
M-O ₁ (Å)	2,343(5)	2,332(6)	2,363(5)	2,379(5)
M-O ₁ (Å)	2,082(4)	2,084(6)	2,086(4)	2,081(5)
M-O ₂ (Å)	2,098(6)	2,088(5)	2,083(5)	2,089(6)
M-O ₃ (Å)	1,904(6)	1,941(6)	1,883(4)	1,919(4)
M-O ₅ (Å)	1,955(4)	1,959(6)	1,941(6)	1,970(4)
M-O ₅ (Å)	1,953(5)	1,917(6)	1,961(6)	1,947(5)
Fe_2O (Octaèdre)				
M-O ₁ (Å)	2,336(5)	2,347(5)	2,346(5)	2,337(5)
M-O ₂ (Å)	2,032(6)	2,026(5)	2,035(5)	2,049(5)
M-O ₃ (Å)	1,951(6)	1,926(6)	1,946(5)	1,924(4)
M-O ₄ (Å)	2,114(4)	2,105(6)	2,101(4)	2,120(5)
M-O ₅ (Å)	1,860(6)	1,868(6)	1,861(5)	1,862(5)
M-O ₆ (Å)	1,958(6)	1,958(6)	1,970(6)	1,955(5)
Angles (°)	GaFeO_3		$\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$	
Fe ₁ -O ₁ -Fe ₂	168,6(3)		167,4(3)	
Fe ₁ -O ₁ -Ga ₂	166,7(4)		164,7(3)	
Fe ₂ -O ₄ -Ga ₁	112,1(3)		113,0(3)	
Ga ₂ -O ₄ -Ga ₁	123,7(3)		120,9(3)	
Ga ₁ -O ₆ -Fe ₂	124,1(4)		124,7(3)	
Ga ₁ -O ₂ -Ga ₂	114,7(4)		117,6(3)	
Fe ₂ -O-Ga ₂	86,6(3)		86,6(3)	
	à 104,5(4)		à 104,0(3)	

Tableau 17. Distances et angles interatomiques pour les compositions GaFeO_3 et $\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$

Le moment magnétique moyen à basse température est égal à $3,85 \mu_B$ pour GFO et à $3,89 \mu_B$ pour $GFO 1,4$. Ces valeurs sont proches de celle reportées précédemment², mais différentes de la valeur théorique de $5 \mu_B$. Il existe une hybridation des orbitales du fer, ce qui entraîne le transfert partiel du moment magnétique du fer sur les atomes de gallium, et même sur certains atomes d'oxygène. Le désordre cationique dans la structure pourrait également en partie expliquer cette différence, car les chemins magnétiques entre les ions Fe^{3+} sont rompus de façon aléatoire par la présence de Ga^{3+} . Les distances interatomiques et les angles M-O-M' sont reportés dans le tableau 7. De plus, il est possible d'estimer la variation du moment moyen par atome en fonction de la température, comme présentée en Figure 60.

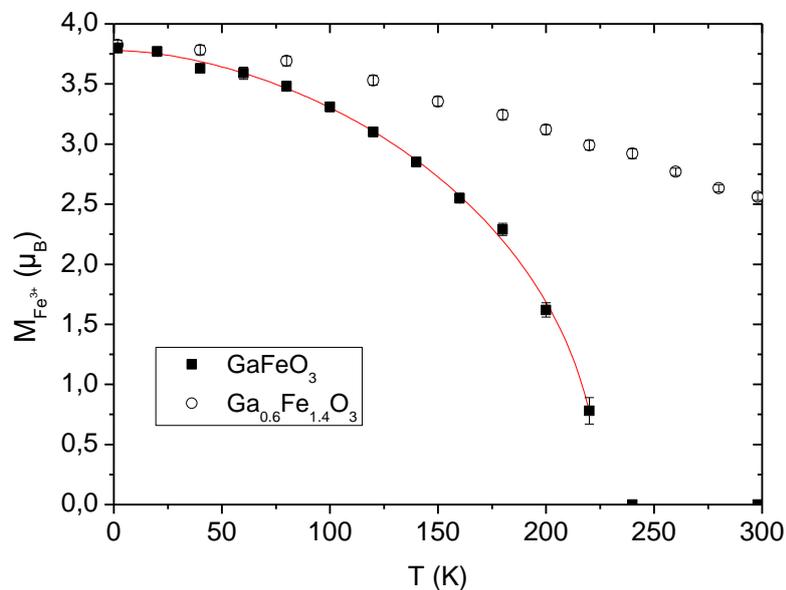


Figure 60. Variation thermique du moment magnétique porté par le fer pour les composés $GaFeO_3$ et $Ga_{0,6}Fe_{1,4}O_3$

Les températures de Néel des deux compositions sont liées aux interactions de superéchange entre les ions Fe^{3+} voisins. Dès lors que les angles Fe-O-Fe ne sont pas modifiés significativement par une variation du taux de fer, les changements de T_N ne doivent plus être attribués qu'à une dilution magnétique des différents sous-réseaux. De plus, les distances interatomiques obtenues montrent que les polyèdres $Ga1O_4$ et $Ga2O_6$ sont quasi-réguliers alors que les distances dans les sites $(Fe1/Fe2)O_6$ sont assez hétérogènes. Le modèle de Brown²⁵ établit une relation phénoménologique entre l'état de valence d'un métal M et la longueur de liaison M-O correspondante. Ces longueurs de liaison observées

expérimentalement sont en très bonne adéquation avec les valeurs prédites par ce modèle pour une valence de +III. Le paramètre de distorsion (par rapport à un polyèdre régulier) pour les différents polyèdres peut être évalué à l'aide de la formule²⁶

$$(1) \quad \Delta = \frac{1}{m} \sum_1^m [(l_i - \langle l \rangle) / \langle l \rangle]^2$$

où $\langle l \rangle$ est la longueur moyenne de la liaison M-O et m le nombre de sommets des polyèdres (atomes d'oxygène). Les résultats sont résumés dans le Tableau 18.

	GaFeO ₃		Ga _{0,6} Fe _{1,4} O ₃	
	Δ (%)	VE	Δ (%)	VE
Ga1	0,013	2,99(3)	0,004	2,98(3)
Ga2	0,201	3,01(3)	0,074	2,96(3)
Fe1	0,599	2,85(2)	0,640	2,92(2)
Fe2	0,766	2,91(3)	0,652	2,96(3)

Tableau 18. Paramètre de distorsion des polyèdres et valence effective pour les cations dans chaque site à 10 K

En considérant cette approche, on retrouve les résultats énoncés précédemment, *i.e.* le tétraèdre Ga1O₄ présente le moins de déformation par rapport au polyèdre parfait ($\Delta = 0,013\%$ et $0,004\%$, respectivement, pour GFO et GFO 1,4), renforçant l'idée que ce site n'est pas affecté par l'augmentation du taux de fer, alors qu'il aurait été possible d'imaginer que l'inclusion de davantage de fer (14% à 33% d'occupation en fer) dans ce site engendre une déformation plus importante, de par la différence de rayon ionique. Dans le même temps, le site Fe2 est le plus déformé ($\Delta = 0,76\%$ et $0,65\%$, respectivement, pour GFO et GFO 1,4). La diminution du degré de distorsion pourrait mener à penser que l'intensité de la polarisation dans le composé diminue lorsque davantage de fer est introduit. Il est possible de calculer les valeurs de polarisation à l'aide d'un modèle de charges ponctuelles en utilisant les coordonnées atomiques affinées. Il a été établi par D. Stoeffler²⁷ que la polarisation n'était présente que le long de l'axe cristallographique *c*. Le formalisme s'exprime donc sous la forme

$$(2) \quad P_z = \frac{e}{V} (3(u_{z,\{Ga\}} + u_{z,\{Fe\}}) - 2u_{z,\{O\}})$$

avec u_{zi} le déplacement de l' $i^{\text{ème}}$ atome relativement à une structure centrosymétrique (dont les coordonnées des atomes constitutifs sont déterminées en utilisant le code du serveur Bilbao²⁸), et $u_{zi}\{X\}$ représente la somme sur tous les atomes X. Ainsi, on obtient $-25,3 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $-23,3 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $T = 10 \text{ K}$ et $-25,8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $-24,5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ à température ambiante pour GFO et à 400 K pour GFO 1,4, respectivement. La diminution de la distorsion des polyèdres n'entraîne donc pas une disparition de la polarisation. Ce résultat avait déjà été souligné par Mishra *et al.*¹⁶, où une diminution de la polarisation de seulement $1,3 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre 300 et 1368 K avait été observée. La conclusion principale de ces résultats est que les propriétés magnétiques sont fortement modifiées par la variation du taux de fer dans la structure alors que les propriétés électriques sont très peu affectées. Les variations thermiques du volume de la maille dans la gamme de température 2 K à 300 K peuvent aussi être déduites des affinements, et sont présentés en Figure 61.

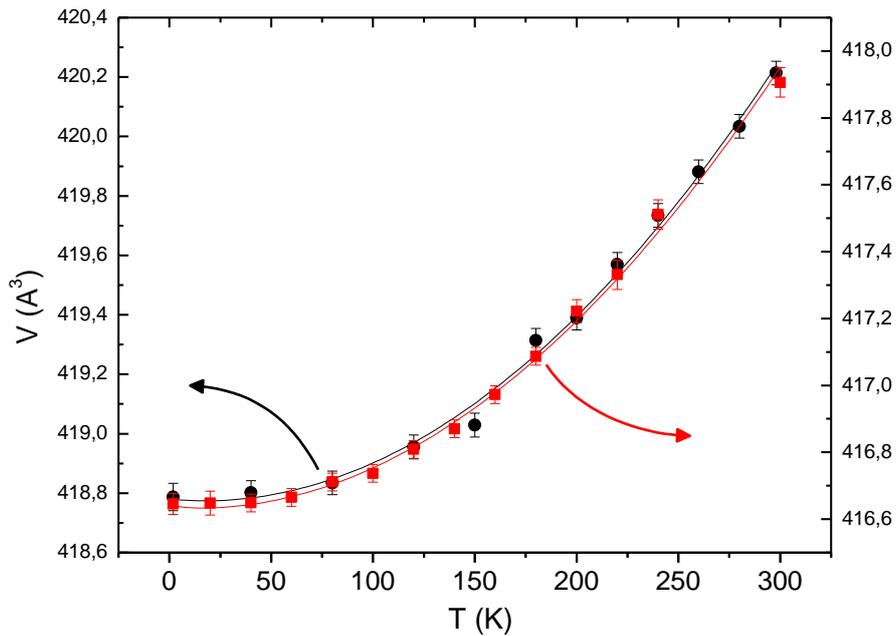


Figure 61. Variation du volume de la maille de GaFeO_3 (rouge) et $\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$ (noir) en fonction de la température

Aucune transition brutale n'est observée, le volume de la maille suivant une variation quadratique. De plus, il n'est pas observé de minimum dans la région 100 – 150 K comme l'avaient rapporté Saha et al.¹⁵ Il est possible d'affiner cette évolution en utilisant l'équation $V(T) = V_0 \exp[\int_0^T \alpha(T) dT]$ où $\alpha(T)$ est le coefficient d'expansion thermique défini par $\alpha(T) =$

$\alpha_0 + \alpha_1 T$. Les valeurs α_0 , α_1 et V_0 qui représente le volume de la maille à 0 K) sont données dans le Tableau 19.

	GFO	GFO1,4
α_0 (K ⁻¹)	-1,2(4).10 ⁻⁶	-1,5(5).10 ⁻⁶
α_1 (K ⁻²)	3,9(1).10 ⁻⁸	4,4(4).10 ⁻⁸
V_0 (Å ³)	416,6(8)	418,7(3)

Tableau 19. Valeurs affinées du volume et des coefficients d'expansion thermique à 10 K pour chaque composition

Ces valeurs sont très proches pour les deux compositions, montrant que l'expansion thermique dépend très peu du taux de fer. La non-évolution de $\alpha(T)$ peut être reliée au fait que les atomes métalliques en présence ont des électronégativités très proches, et donc que le GFO se comporte davantage comme un solide covalent plutôt qu'un solide ionique, pour lesquels les coefficients d'expansion thermique sont généralement bien plus importants ($\alpha_0 \approx 10^{-4}$ à 10^{-5} K⁻¹).²⁹

En résumé, il est apparu grâce à ces mesures que si les propriétés magnétiques sont sensibles à une variation de composition, la polarisation calculée du matériau ne semble pas varier avec la composition. L'évolution de la maille (angles et distances interatomiques) a été suivie en fonction de la température pour différentes compositions en fer. Cette étude a permis de donner une idée de la déformation des polyèdres constituant la maille, et surtout de donner une estimation des occupations des sites cationiques en fonction de la composition.

I. 5. b. La théorie du champ moyen - Une méthode alternative

La théorie du champ moyen (MFT pour Mean Field Theory) a été mise en place par P. Weiss³⁰ au début du 20^e siècle. Elle constitue un outil rendant compte des interactions entre différents sous-réseaux magnétiques. L'idée est de comparer les résultats obtenus avec cette technique et ceux issus des mesures magnétiques afin de remonter à l'occupation cationique des sites la plus probable.

Dans le cas du GFO, un modèle comportant quatre sites non équivalents (Fe1, Fe2, Ga1 et Ga2) a été utilisé pour la détermination de la température de Néel. La méthode peut succinctement être expliquée comme suit : sans application d'un quelconque champ

magnétique, les champs moléculaires agissant sur chaque site peuvent être exprimés sous la forme

$$(3) \quad H_i = \sum_j n_{ij} M_j,$$

où M_j est l'aimantation du j -ième site et n_{ij} le coefficient du champ moléculaire lié à l'interaction de superéchange J_{ij} donné par

$$(4) \quad n_{ij} = \frac{2Z_{ij}J_{ij}}{Ng^2\mu_B^2}$$

où Z_{ij} est le nombre de chemins d'interaction entre i et j , g est le facteur de Landé, N le nombre de moments atomiques considéré, et μ_B le magnéton de Bohr. Pour le calcul, les différentes interactions J_{ij} (dans le cas $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$) ont été prises en compte en utilisant la formule empirique³¹

$$(5) \quad J_{i-O-j} = J_{90^\circ} \sin^2(\varphi) + J_{180^\circ} \cos^2(\varphi)$$

où $J_{90^\circ} = -100$ K et $J_{180^\circ} = -900$ K. L'angle φ représente l'angle Métal – Oxygène – Métal, ses différentes valeurs ayant été tabulées à partir des données cristallographiques déduites des affinements Rietveld réalisés sur les poudres de GFO.²

Les calculs ont été réalisés pour plusieurs distributions cationiques. L'aimantation des sous-réseaux peut s'exprimer sous la forme

$$(6) \quad M_j = M_{0j} B_s(x)$$

où M_{0j} représente l'aimantation à saturation du $j^{\text{ième}}$ site et $B_s(x)$ la fonction de Brillouin qui, dans le domaine paramagnétique, peut être réduite à une expression plus simple :

$$(7) \quad B_s(x) \sim \frac{s+1}{s} x \quad \left(x = \frac{g\mu_B S H}{kT} \right)$$

permettant ainsi de linéariser le système matriciel. L'aimantation à saturation du $j^{\text{ième}}$ sous-réseau s'exprime sous la forme

$$(8) \quad M_{j0} = (1 - r) g S_j \mu_B$$

où r est la concentration en Ga dans le $j^{\text{ième}}$ sous-réseau, décrivant ainsi la dilution du sous-réseau considéré. En considérant que l'aimantation totale M est la somme des aimantations des sous-réseaux, et $\frac{1}{\chi} = 0$ pour $T = T_N$ (avec $\chi = \partial M / \partial H$), la température de Néel devient

fonction des différents paramètres S , g et n_{ij} . Dans notre cas, T_N est seulement affectée par la distribution cationique, et par le volume de la maille. Il est alors possible de prévoir la valeur de T_N attendue pour un certain quadruplet d'occupations. Ces calculs seront alors comparés aux observations faites sur les poudres de GFO.

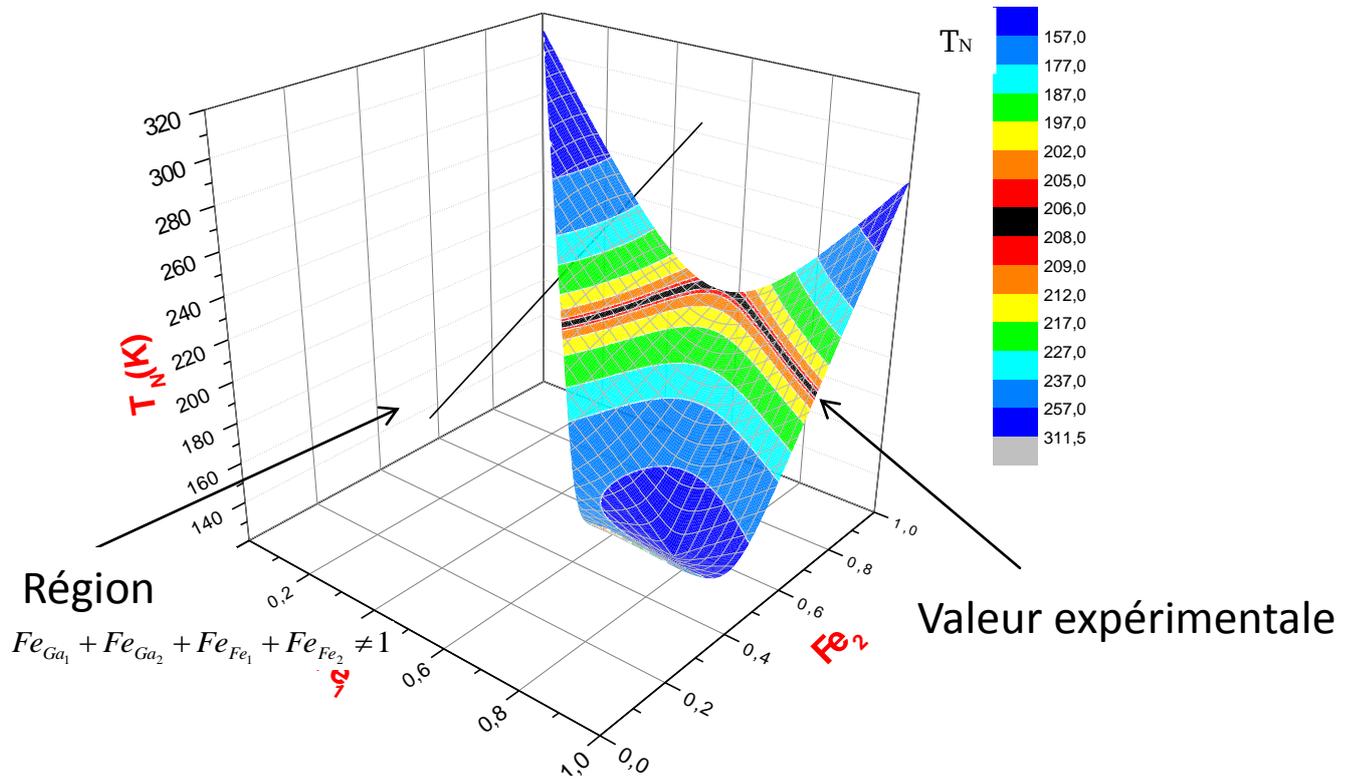
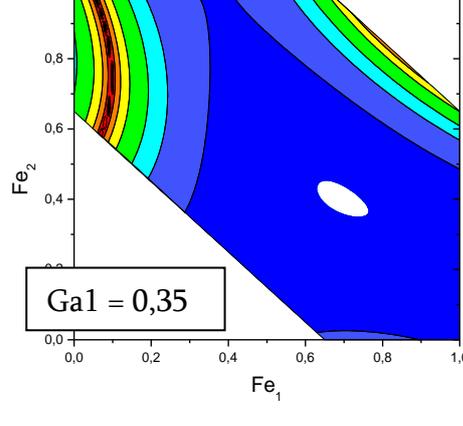
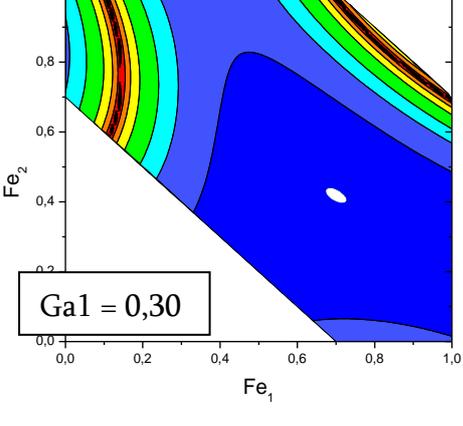
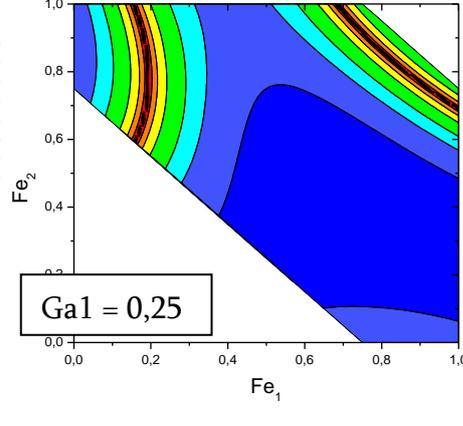
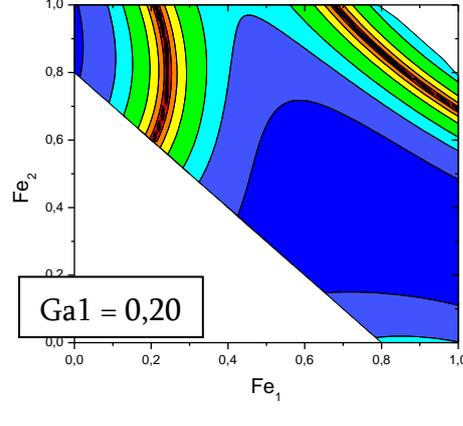
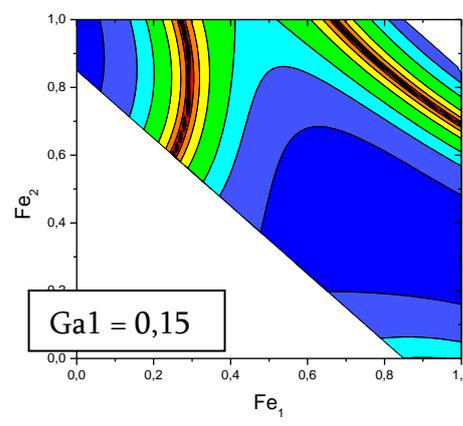
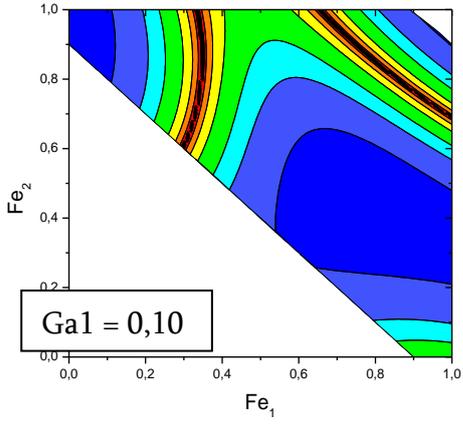
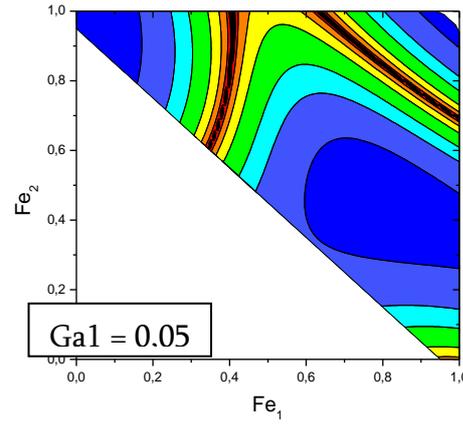
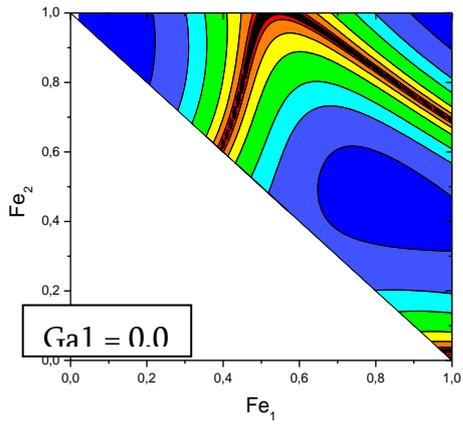


Figure 62. Estimation de la T_N en fonction de l'occupation des sites (avec $[Fe]_{Ga1} = 0$)

La Figure 62 présente les résultats des calculs MFT pour une composition $x = 1,0$, avec une occupation du site Ga1 par un atome de fer fixée et considérée nulle. Sur cette figure, la zone noire correspond à la température de Néel mesurée expérimentalement, et donne une idée des différents paramètres d'occupations possibles pour obtenir cette température de transition. On choisit ensuite d'étudier l'influence du remplissage du site tétraédrique Ga1 par du fer (Figure 63).



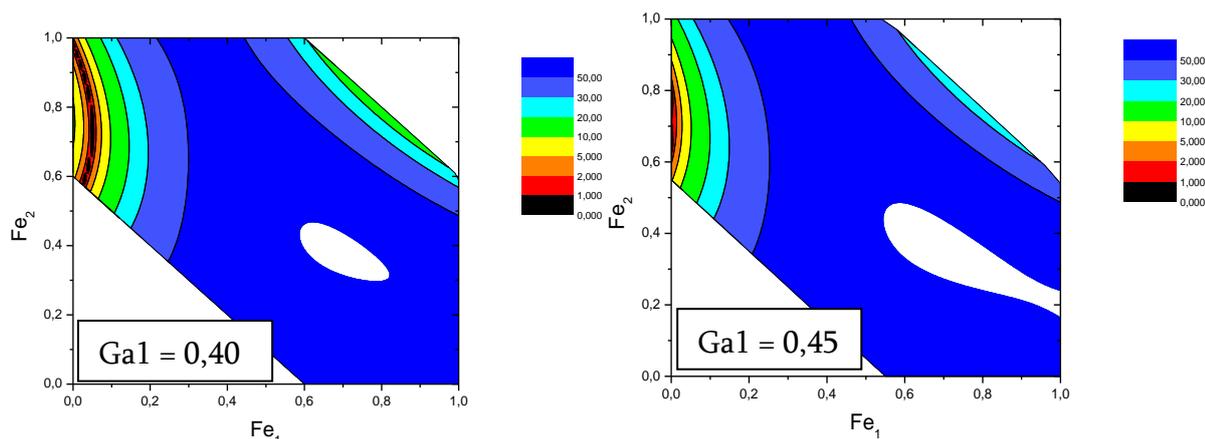


Figure 63. Résultats obtenus avec des occupations de Ga1 en fer croissantes. Les axes x et y portent les occupations en fer des sites Fe1 et Fe2, l'échelle d'intensité étant la valeur absolue de la différence entre la température de Néel calculée et celle déterminée

Les coordonnées x et y représentent l'occupation en fer des sites Fe1 et Fe2. L'échelle des couleurs est choisie afin de mettre en évidence la différence ΔT entre la température de Néel calculée par cette méthode MFT et la température de Néel déterminée expérimentalement. Malgré l'infinité de solutions possibles, il n'existe qu'une zone assez restreinte où les données expérimentales et calculées concordent : les taux d'occupation des sites se situent donc dans cette zone noire. Les fortes concentrations en fer dans le site Ga1 conduiraient à des taux d'occupation impossibles avec un dépeuplement presque total du site Fe1 en fer. Toutefois cette méthode, loin de discréditer le positionnement d'une partie du fer dans le site tétraédrique du GFO, permet d'apprécier qu'il est même extrêmement probable qu'une part non négligeable des cations Fe^{3+} se trouvent effectivement en coordination tétraédrique. Nous avons voulu confronter ces résultats avec ceux obtenus par Arima² sur monocristaux. Les occupations qui avaient été déterminées sont résumées dans le Tableau 20.

Composition	0,8	1	1,2
Ga1(Ga/Fe)	0,93/0,07	0,90/0,10	0,74/0,25
Ga2(Ga/Fe)	0,80/0,20	0,76/0,24	0,55/0,45
Fe1(Ga/Fe)	0,35/0,65	0,16/0,84	0,14/0,86
Fe2(Ga/Fe)	0,32/0,68	0,17/0,83	0,15/0,85
T_N (K)	125	210	275

Tableau 20. Occupations des différents sites et températures de Néel déterminées par Arima et al.²

Ces valeurs ont été placées sur les graphiques correspondant aux occupations des trois compositions, i.e. $x = 0,8$; $x = 1,0$ et $x = 1,2$ (Figure 64). Une parfaite adéquation entre les

températures de Néel mesurées par Arima² et celles calculées par la méthode de MFT est observée. Les valeurs de température de transition magnétique suivent la tendance attendue, *i.e.* une augmentation avec le taux de fer.

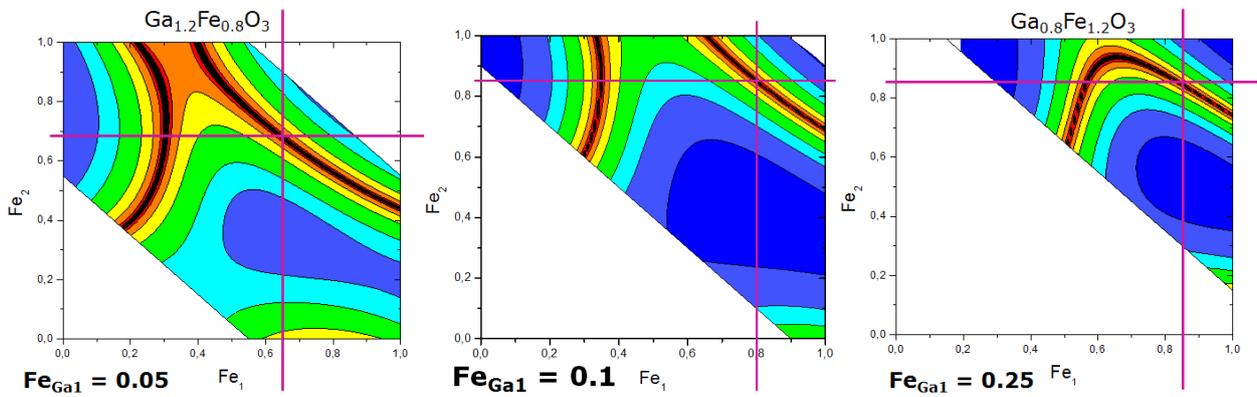


Figure 64. Comparaison entre calculs MFT et valeurs de températures de néel et occupations de sites déterminés expérimentalement. L'échelle de couleur indique la valeur absolue de la différence entre la température de Néel mesurée expérimentalement et celle calculée par MFT

Il a été possible, par la méthode MFT, de relier la température de Néel aux différents quadruplets d'occupation cationiques déterminés expérimentalement. Cependant, le nombre de ces quadruplets reste assez élevé. Il a donc été envisagé d'inclure un second paramètre magnétique afin d'encore davantage réduire les possibilités d'occupations. Les valeurs de moments à saturation déterminées par magnétométrie SQUID ont donc permis de réaliser une seconde cartographie : l'aimantation globale avec ces différentes configurations est calculée, en prenant un moment par site égal à 3,9 μB . Afin de s'assurer de la validité de cette méthode, les résultats obtenus par Arima² ont une nouvelle fois été utilisés. Les cartographies correspondantes sont présentées en Figure 65.

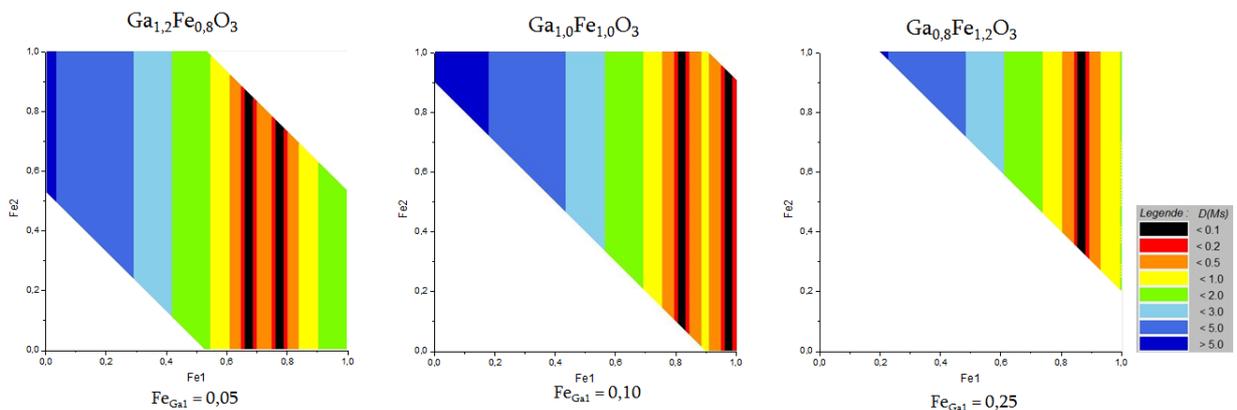


Figure 65. Cartographies des valeurs de moments à saturation. Les axes x et y portent les occupations en fer des sites Fe1 et Fe2, l'échelle d'intensité étant la valeur absolue de la différence entre la valeur de MS mesurée et celle déterminée par calculs

Il est ensuite possible de confondre les différentes cartographies obtenues, afin de jauger à la fois des résultats obtenus par étude du moment à saturation et de la température de mise en ordre ferrimagnétique. Les résultats obtenus pour les poudres élaborées par Arima *et al.* sont présentés

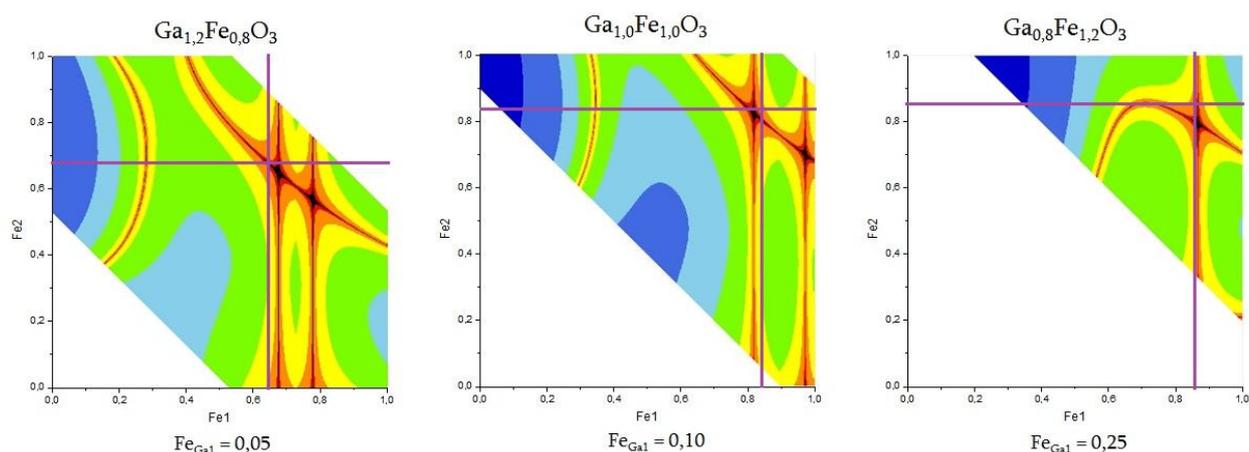


Figure 66. Pour réaliser cette combinaison, on considère le produit des écarts entre les valeurs expérimentales et celles déterminées par le modèle et on détermine une légende, de la même façon que pour les cartographies n'incluant qu'un seul paramètre. Il est ainsi possible de remarquer qu'une fois encore, le modèle de MFT permet d'obtenir un des sets d'occupation les plus probables extrêmement proches des compositions déterminées par diffraction des neutrons.

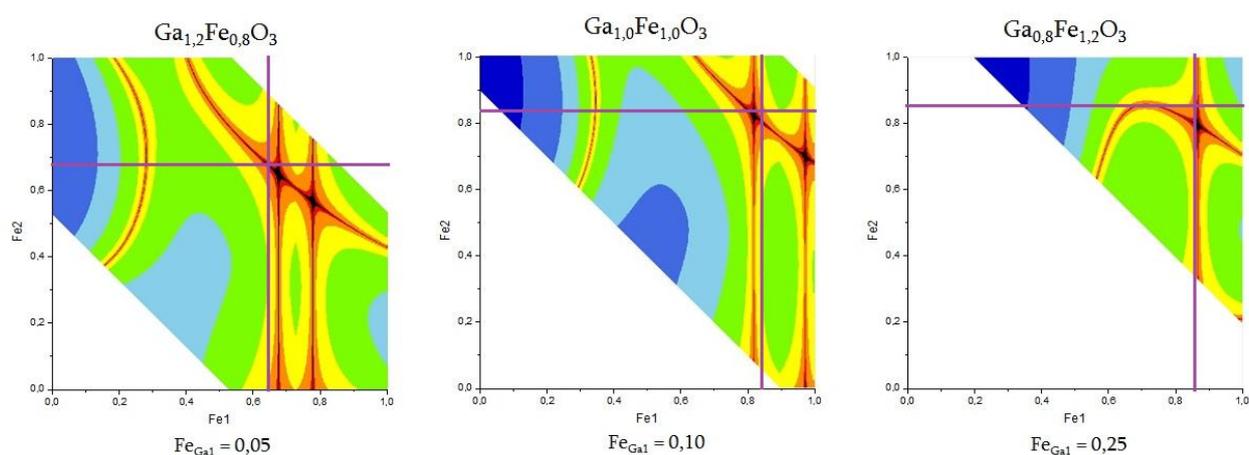


Figure 66. Cartographies combinées des valeurs de moments à saturation et de température de Néel.

En conclusion, le modèle utilisé est un outil particulièrement intéressant et efficace pour déterminer les occupations cationiques lorsqu'elles ne sont pas accessibles par d'autres techniques. En particulier dans le cas de couches minces, ce modèle s'avèrera très utile pour accéder à ces grandeurs.

I. 6. Mesures électriques sur poudres

Alors que les propriétés magnétiques de GFO sont connues depuis plusieurs décennies, les interrogations sur le comportement électrique du matériau restent nombreuses. La première concerne par exemple l'existence et l'observation d'une mise en ordre de la polarisation. Il est possible d'observer la transition vers un état polaire par l'observation d'un maximum dans la variation de la permittivité diélectrique, engendrée par une réorientation des dipôles. Aucune des études^{23,32,33,34} publiées à ce jour concernant la composition $x = 1,0$ n'a montré un tel maximum. La seule observation de ce type de comportement a été faite sur un échantillon polycristallin de GFO dopé au manganèse.³⁵ Plus récemment, un retournement de l'ordre de $0,3 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ a été observé pour des températures inférieures à 100 K par Saha *et al.*³⁶, grâce à des mesures de pyrocourant. Seule une partie de cette polarisation s'est avérée retournable. Étonnamment, ce retournement a été observé dans le plan xy et non pas comme attendu selon l'axe polaire du matériau, et la température de Curie s'est révélée peu élevée, avec une valeur proche de 100 K.

Nous avons donc décidé de réaliser des mesures diélectriques en collaboration avec B. Kundys (IPCMS) sur pastilles frittées, sous vide, à différentes fréquences à l'aide d'un LCM-mètre Agilent sur une large gamme de compositions ($0,9 \leq x \leq 1,4$). L'étude en température (entre 150 et 600 K) a été rendue possible par l'utilisation d'un cryostat Instec. Des valeurs de polarisation électrique ont été déduites de mesures de pyrocourant et résolues par intégration temporelle à l'aide d'un électromètre Keithley. Les résultats obtenus pour les différentes compositions sont présentés en Figure 67 (a). Un maximum de la permittivité est clairement visible pour les compositions $x > 1,0$, indiquant ainsi la présence d'une mise en ordre électrique, donc d'une polarisation. La position du maximum varie entre 570 K pour $x = 1,1$ et 400 K pour $x = 1,3$.

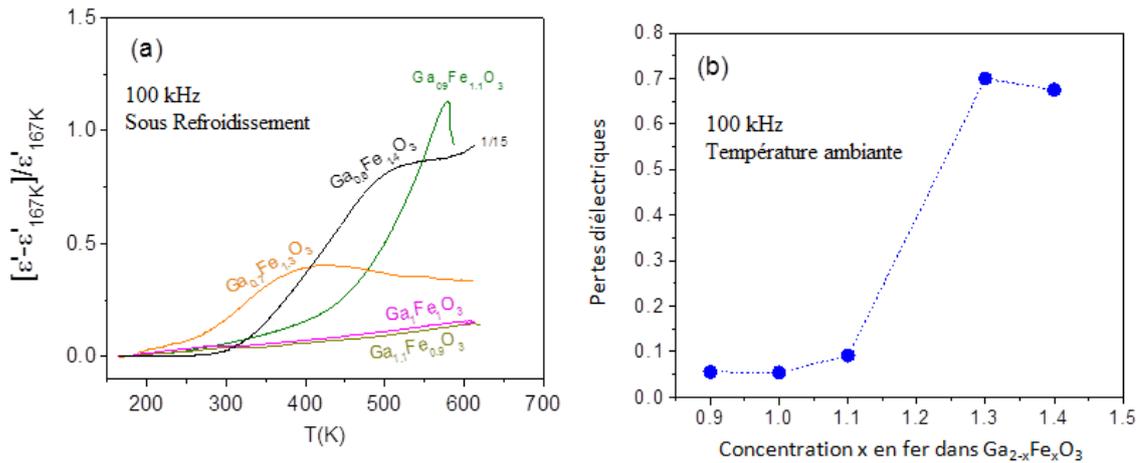


Figure 67. (a) Variation de la permittivité électrique en fonction de la température mesurée à 100 kHz pour différentes compositions en fer ($0,9 \leq x \leq 1,4$) (b) Pertes diélectriques en fonction de la composition en fer

Ainsi, la température de mise en ordre électrique est sensible au ratio Fe/Ga. L'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température est observable en Figure 67 (b).

On voit clairement une brusque augmentation de ces pertes pour une concentration en fer supérieure ou égale à $x = 1,3$. Pour ces compositions riches en fer ($Ga_{0,7}Fe_{1,3}O_3$ et $Ga_{0,6}Fe_{1,4}O_3$), la transition dépend de la fréquence de mesure, ce qui suggère un comportement de type relaxeur (Figure 68).

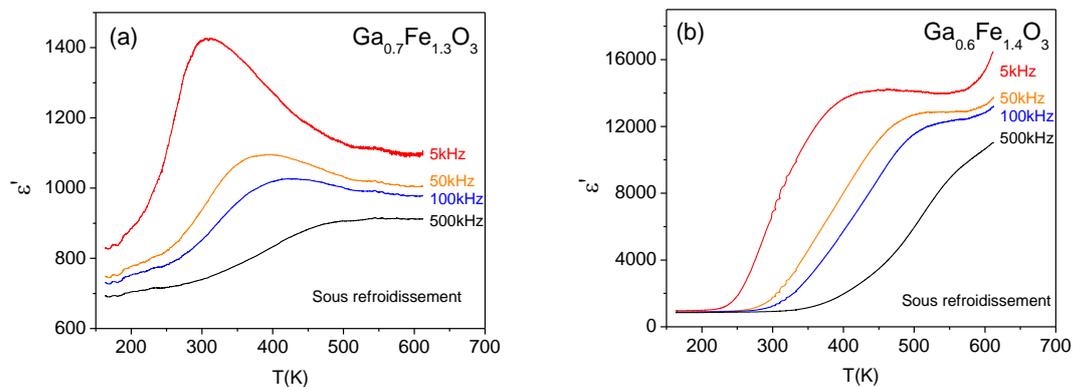


Figure 68. Variation thermique à différentes fréquences de la permittivité diélectrique pour (a) $Ga_{0,7}Fe_{1,3}O_3$ et (b) $Ga_{0,6}Fe_{1,4}O_3$

On va s'intéresser plus particulièrement à la composition présentant à la fois un maximum de permittivité électrique et de faibles pertes diélectriques : $x = 1,1$. Un maximum dans les mesures de permittivité diélectrique et de $\tan \delta$ est observé à 578 K quelle que soit la fréquence de mesure, suggérant une transition vers un état polaire (Figure 69).

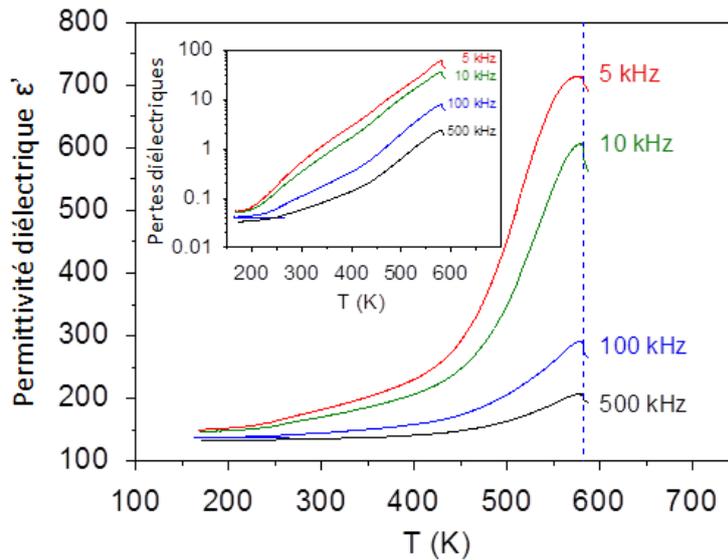


Figure 69. Permittivité diélectrique et pertes diélectriques (en insert) mesurées à différentes fréquences, en fonction de la température pour GFO 1,1

Les mesures pyroélectriques révèlent également une anomalie au voisinage de cette température (Figure 70). Ces mesures ont été acquises pendant le refroidissement de l'échantillon, soumis à un champ électrique de 0,05 V / 0,6 mm. L'intégration de ce courant conduit à une valeur de polarisation proche de 33 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ à la température ambiante. Cette valeur est en bon accord avec celle calculée par D. Stoeffler²⁷ (25 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$).

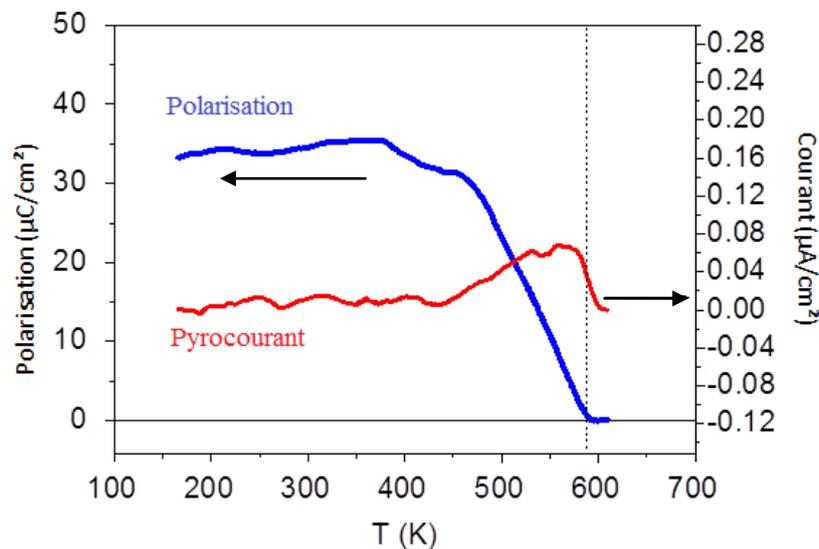


Figure 70. Polarisation électrique (bleu) pour GFO 1,1 déduite de la mesure de pyrocurrent (rouge) par intégration temporelle

Une polarisation électrique peut en principe être visualisée sous lumière polarisée à la condition qu'un bon angle de réflexion soit trouvé. Une telle étude a été réalisée sur l'échantillon $x = 1,1$ à l'aide d'images prises au microscope à lumière polarisée (Figure 71).

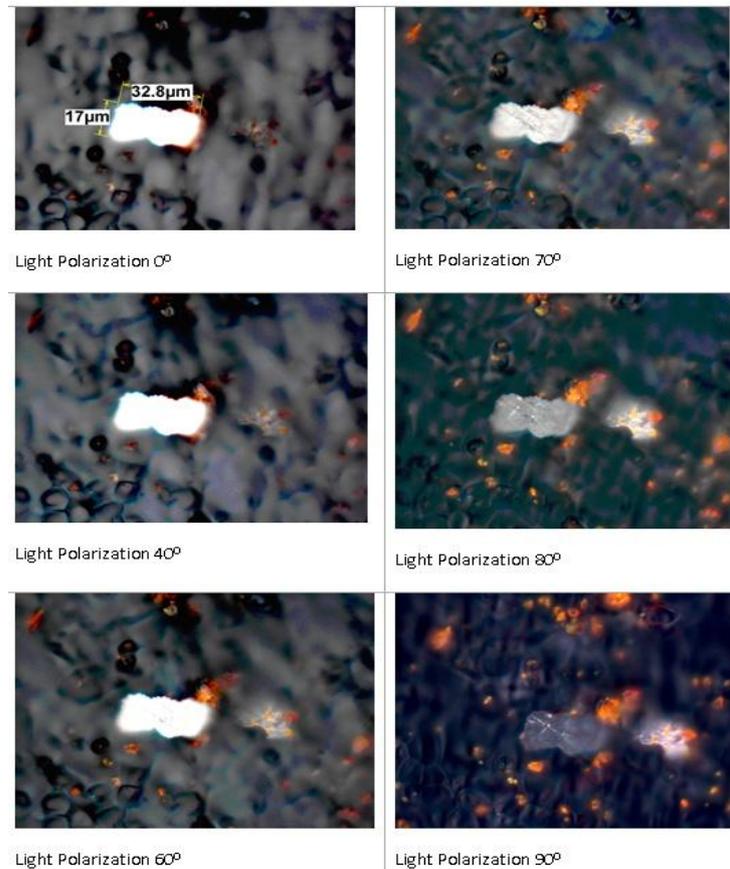


Figure 71. Images par microscope optique sous lumière polarisée du composé GFO 1,1

Quand l'angle est nul, un contraste est directement observé dans le mode réflexion. Une zone brillante de dimensions $17 \times 33 \mu\text{m}^2$ est observée. Cette région devient de plus en plus sombre à partir d'un angle de 40° . La région sombre adjacente sur la droite devient quant à elle de plus en plus brillante avec un maximum à 60° . Les images prises aux angles de 80° et 90° montrent une inversion du contraste entre les deux régions étudiées. Cette différence dans la réflexion de la lumière polarisée montre que ces deux régions sont dans des états de polarisation différents.

La Figure 72 résume les différentes phases observables pour le matériau, ainsi que les différentes températures d'ordre, en fonction de la composition en fer.

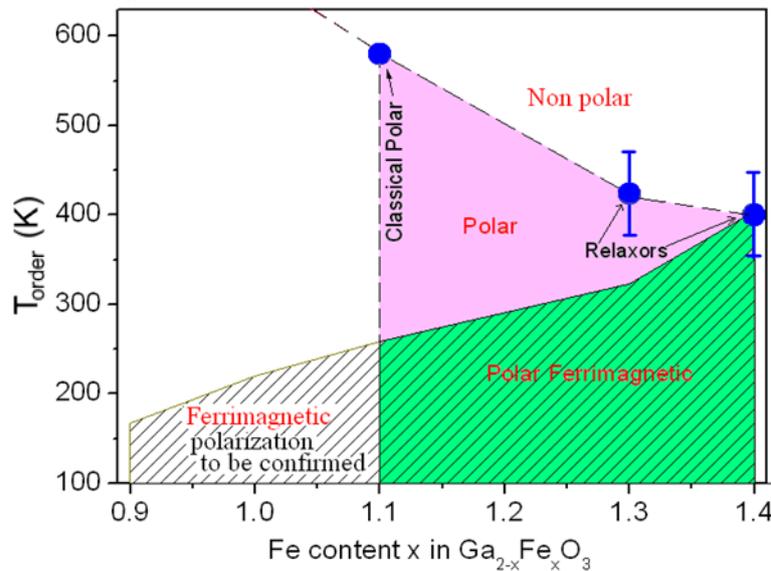


Figure 72. Diagramme de phase de la famille $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,9 \leq x \leq 1,4$)

En conclusion, il a été possible pour la composition GFO 1,1 de mesurer la polarisation du matériau par des mesures de pyrocourant, et d’observer des contrastes de polarisation au sein du matériau par microscopie optique sous lumière polarisée. Les compositions plus riches en fer montrent un comportement de type relaxeur. Les compositions plus faibles ne montrent pas de maximum dans la courbe de permittivité diélectrique sur cette gamme de température.

II. Couches minces du ferrite de gallium

Une intégration du matériau dans des applications technologiques requiert sa fabrication sous forme de couches minces. De plus, il est fréquent d’observer des divergences de propriétés entre le matériau massif et les couches minces, à cause de la réduction d’une des dimensions, qui permet d’approcher un système à deux dimensions. C’est pourquoi après avoir présenté une étude du matériau sous sa forme massive visant à en affiner notre compréhension, nous avons étudié des couches minces déposées par ablation laser pulsée (PLD). Les conditions expérimentales de dépôt ont été optimisées lors d’une précédente thèse³⁷ et sont résumées comme suit : une couche mince de GFO de 130 nm est déposée à 830°C et 1 mbar d’ $\text{O}_2:\text{N}_2$, sur une couche de 20 nm de Pt (111) déposée sous vide à 775°C sur des substrats de YSZ (111). Il est à noter qu’une couche d’accroche de titane de quelques nanomètres est indispensable à l’obtention d’une couche monocristalline de platine.

II. 1. Caractérisation structurale des couches étudiées

Les diffractogrammes de rayons X des différents films minces impliqués dans la suite de l'étude sont présentés en Figure 73. Ils montrent une bonne qualité des dépôts de l'électrode de Pt (111) ainsi que des films de GFO épitaxiés selon la direction $(0k0)$.

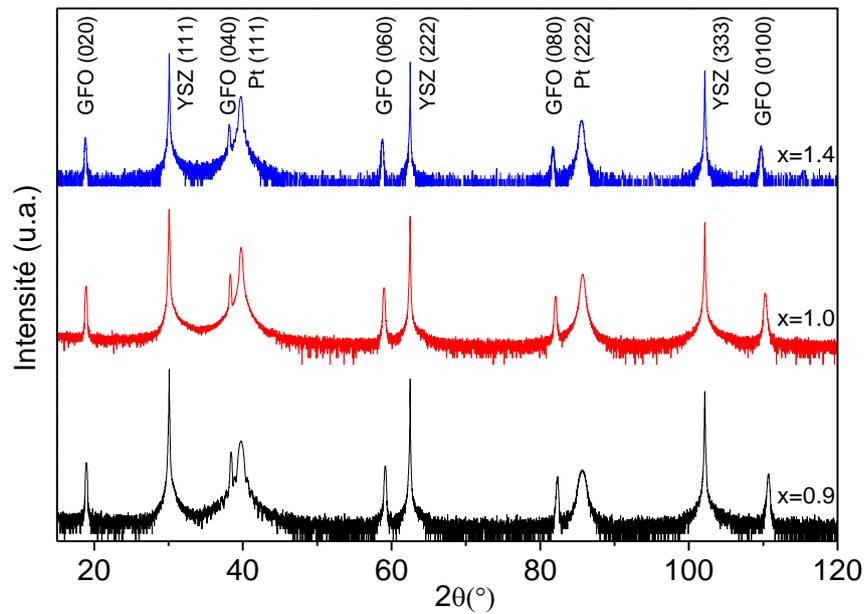


Figure 73. Diffractogrammes de rayons X des couches de $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x = 0,9 ; 1,0 ;$ et $1,4$)

De plus, la Figure 74 qui montre des diagrammes en Φ de nœuds particuliers du réseau réciproque de GFO $\{062\}$ et $\{570\}$ permet d'attester de l'existence de trois variants cristallographiques équivalents.

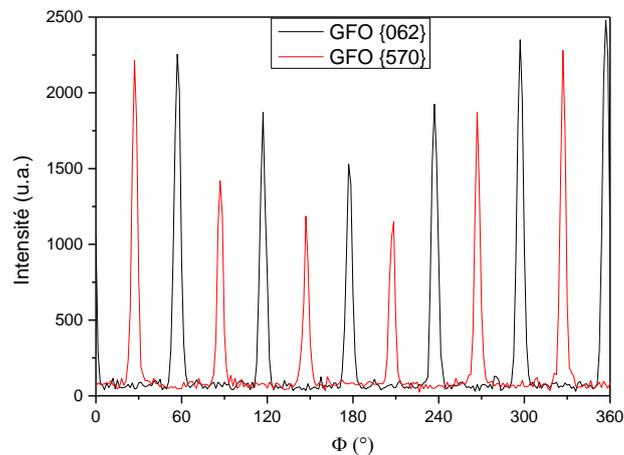


Figure 74. Phi-scans des nœuds $\{570\}$ et $\{062\}$ d'une couche de GFO 1,0

La technique de réflectivité permet d'obtenir des informations concernant la rugosité et l'épaisseur des couches minces. La Figure 75 présente une courbe représentative d'une couche de GFO 1,4, avec l'affinement correspondant. Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés dans le Tableau 21. Les épaisseurs sont sensiblement équivalentes entre les différentes couches (environ 20 nm de Pt et 130 nm de GFO), et les valeurs de rugosité sont relativement faibles.

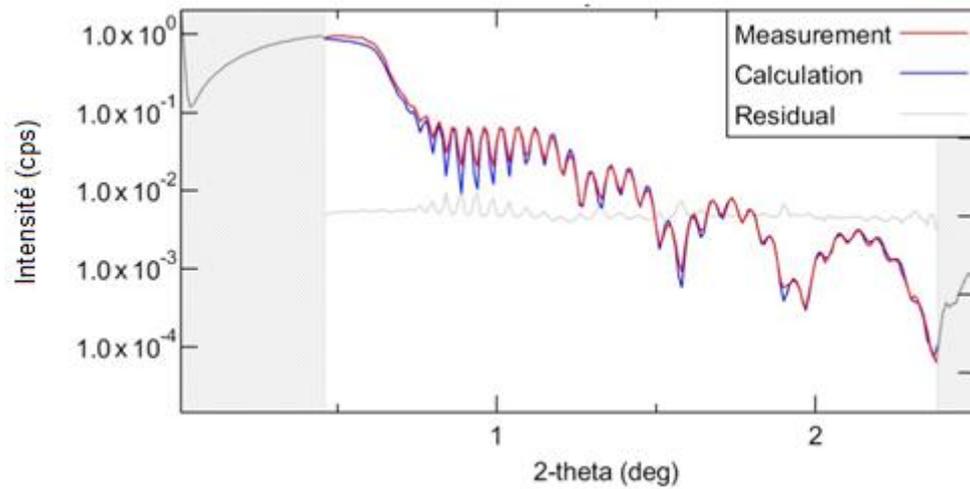


Figure 75. Courbe de réflectométrie X pour l'échantillon GFO 1,4 et l'affinement associé

Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ϵ GFO (nm)	r GFO (nm)	r GFO AFM (nm)	ϵ Pt (nm)	r Pt (nm)
GFO 0,9	8,731	9,364	5,075	126	3,3	4,5	16	0,1
GFO 1,0	8,761	9,389	5,069	135	4,0	2,5	20	0,8
GFO 1,4	8,770	9,421	5,076	126	1,2	1,0	17	0,3

Tableau 21. Valeurs de paramètres de maille de la phase GFO, de rugosité et d'épaisseur des différentes couches élaborées

Les couches sont également analysées par microscopie par force atomique, qui permet de juger de l'aspect de surface, et d'observer des défauts (comme le phénomène de gouttelettes dans le cas de la PLD). On peut également obtenir des informations sur le type de croissance (e.g. 2-D, 3-D, colonnaire) des couches. Les valeurs de rugosité moyenne sont données dans le tableau 10, et sont à comparer à celles déterminées par réflectométrie. Il est possible de noter une légère différence entre les deux méthodes, ceci étant probablement dû à la plus large zone explorée dans le cas de la réflectométrie, tandis que les images AFM (Figure 76) sont prises sur des surfaces de quelques dizaines de μm^2 .

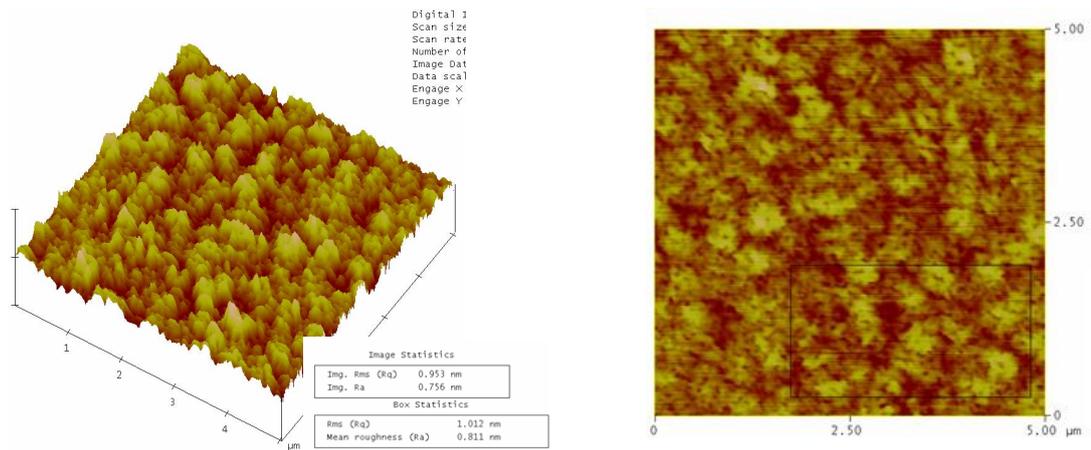
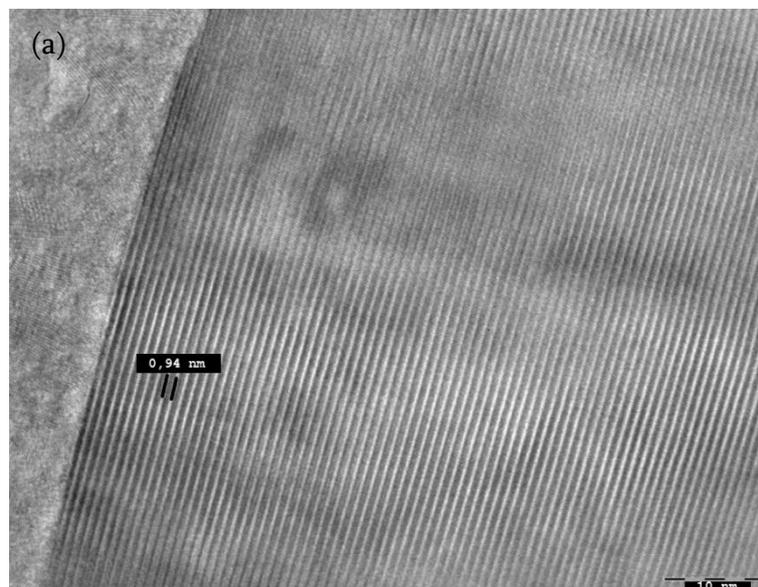


Figure 76. Images AFM de la couche GFO 1,4

Enfin, des clichés de microscopie électronique (Figure 77) en transmission ont été réalisés sur des couches minces de GFO (Corinne Ulhaq-Bouillet, IPCMS). Il est possible d'observer sur une image en vue transverse l'empilement des différents plans atomiques [010] de GFO, d'espacement interplanaire égal à 9,3 Å. Une image en vue plane permet d'observer la présence des trois variants qui avaient été mis en évidence par diffraction des rayons X.



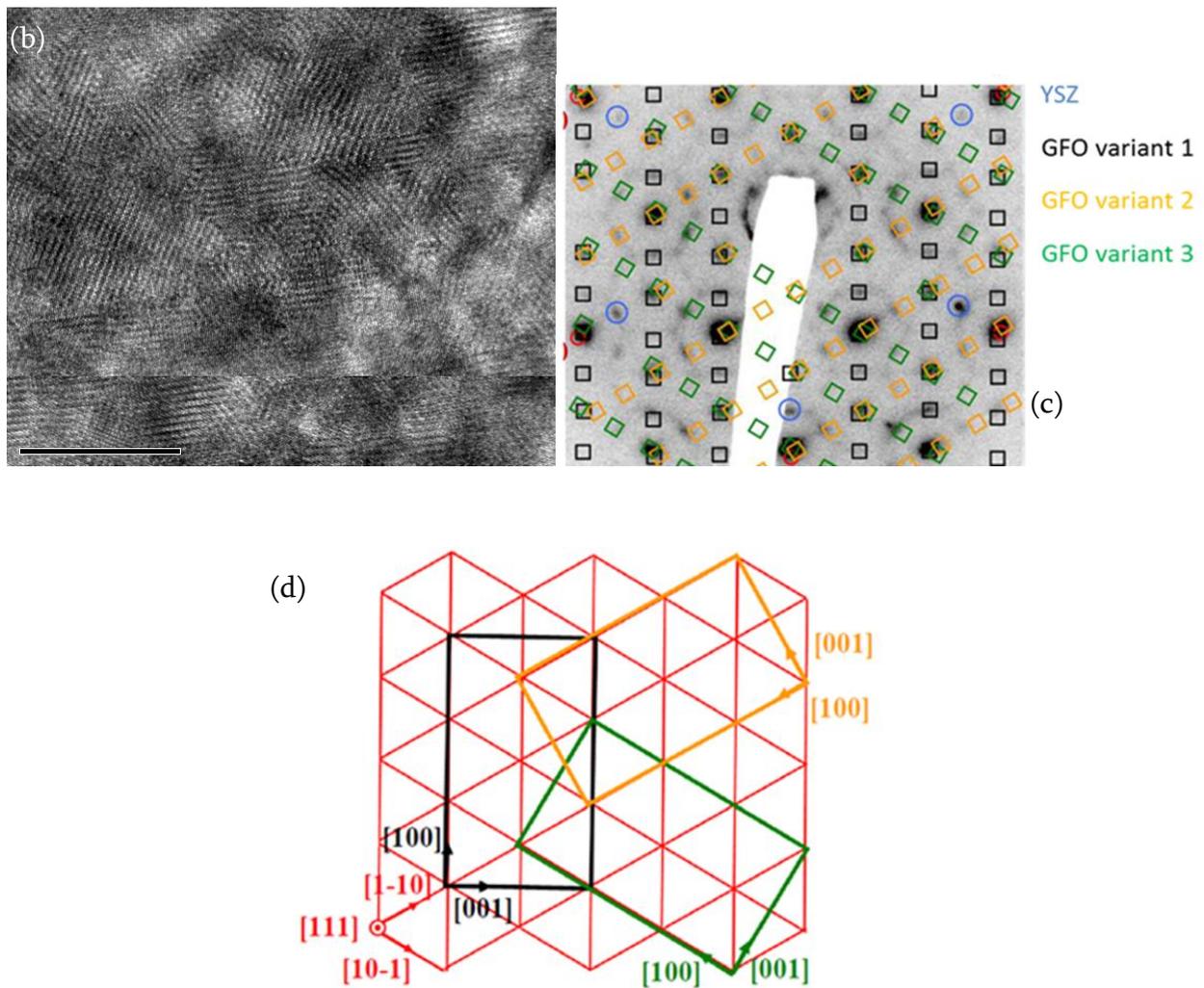


Figure 77. Images en microscopie électronique en transmission d'une couche de GFO 1,4 a) en vue transverse b) en vue plane (c) et sa diffraction électronique correspondante (d) schéma des différentes orientations possible de GFO sur le Pt (111)

II. 2. A la recherche d'une transition de phase

II. 2. a. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman constitue une alternative intéressante à d'autres techniques de mesures structurales. En effet, elle est rapide à mettre en place, non destructrice, et permet l'obtention d'une large gamme d'informations, tout en ne nécessitant qu'une très faible quantité de matière.^{38,39} Par le passé, cette technique a été employée pour étudier le comportement en température¹¹ du GFO, à différentes compositions.⁴⁰ Néanmoins, aucune mesure sur couches minces n'a été rapporté jusqu'à présent, et aucun résultat n'a pu être obtenu sur la composition $x = 1,4$ de fait de la difficulté d'obtention d'une phase pure de GFO à ce taux de fer si élevé. C'est dans cet esprit que nous avons mené une étude par

spectroscopie Raman en collaboration avec Jens Kreisel (LMGP-Minatec Grenoble). Les films minces de compositions $x = 1,0$ et $x = 1,4$ ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Raman LabRam Jobin-Yvon équipé d'un laser He-Ne (632,8 nm). Il est important de noter que les spectres Raman d'oxydes métalliques montrent souvent des dépendances selon l'énergie du laser utilisé, en raison d'un échauffement en surface. Plusieurs valeurs de puissance du laser ont donc été testées afin de s'assurer de l'absence de ce problème. Les analyses ont également été réalisées à différents endroits de la surface de l'échantillon afin de s'assurer d'une bonne reproductibilité. Une étude en température entre 80 et 500 K a été effectuée à l'aide d'un support chauffant LINKAM THS600 placé sous le microscope Raman. Les spectres à température ambiante obtenus après refroidissement et après chauffage sont identiques, attestant de la stabilité des couches étudiées durant les mesures.

Le GFO cristallise dans le groupe d'espace $Pc2_1n$, possède 8 unités formulaires, soit 40 atomes par maille. Il existe donc 120 modes normaux de vibration, parmi lesquels 117 sont actifs en spectroscopie Raman : $29A_1 + 30A_2 + 29B_1 + 29B_2$.¹¹ Il est commun de n'observer dans les oxydes métalliques qu'une partie seulement des modes, ce qui est le cas dans les précédentes études Raman du composé GFO. Ce fait expérimental est dû à l'intensité relative de certains modes par rapport à d'autres, où certains mouvements du réseau sont privilégiés. Il y a également des recouvrements, qui mènent à des pics qui peuvent être plus larges.

La Figure 78 présente les spectres Raman obtenus à 80 K pour les compositions $x = 1,0$ et $x = 1,4$. La qualité de ces spectres est très similaire à celle obtenue sur monocristaux avec des pics bien définis et il est possible de différencier 15 modes dans la gamme 200-900 cm^{-1} (Tableau 22). Les expériences de diffraction des neutrons précédemment réalisées sur poudres et monocristaux ont révélé que les sites sont occupés de façon mixte par les deux cations, les proportions de chacun variant en fonction du rapport Fer/Gallium. Ainsi, la structure peut être vue comme un assemblage de polyèdres $(\text{Fe,Ga})^{(3+)}\text{O}_6$ et $(\text{Fe,Ga})^{(3+)}\text{O}_4$. L'objectif serait donc de comparer les spectres obtenus dans le cas de nos couches minces, avec ceux obtenus pour d'autres oxydes de fer et de gallium en coordination tétraédrique et octaédrique.

Les barres verticales sur la Figure 78 correspondent aux positions de pics caractéristiques des oxydes binaires, permettant l'attribution de certains modes.

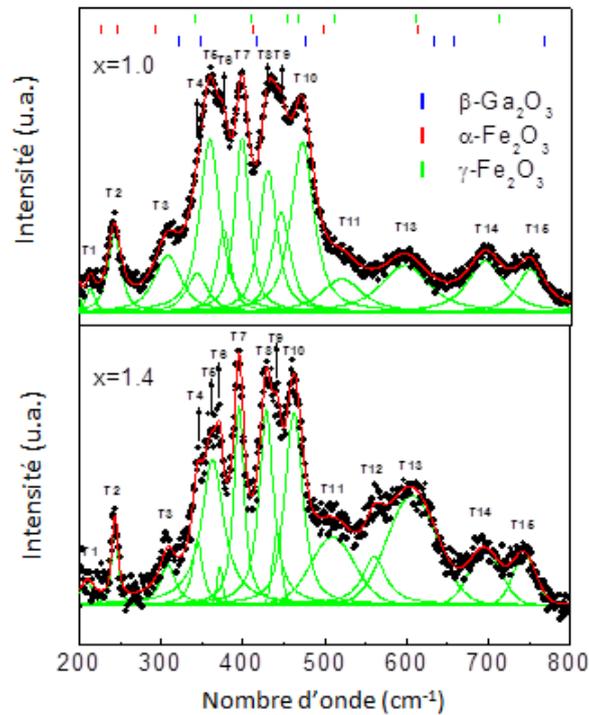


Figure 78. Spectres Raman des couches minces GFO 1,0 et GFO 1,4 à 80 K et les déconvolutions Lorentziennes associées

Les précédentes études⁴¹ réalisées sur une large gamme de ferrites montrent que les tétraèdres de fer possèdent des bandes caractéristiques dans la région 660 – 720 cm^{-1} , tandis que les modes se trouvant dans une gamme de 400 à 640 cm^{-1} sont caractéristiques des octaèdres de fer. Le pic à 740 cm^{-1} est quant à lui assimilable à un mode de vibration spécifique à $\text{Ga}^{(3+)}\text{O}_4$, qui apparaît sur le spectre du $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, alors qu'il est absent des spectres obtenus sur des ferrites ne contenant pas de gallium.

Il est également intéressant de noter que l'intensité des pics T5 (359 cm^{-1}) et T6 (370 cm^{-1}) diminue lorsque le taux de fer augmente de $x = 1,0$ à $x = 1,4$; alors que l'augmentation de l'intensité du pic large vers 600 cm^{-1} permet sa déconvolution en deux modes T12 et T13 (respectivement à 560 et 608 cm^{-1}) pour la composition $x = 1,4$.

Nombre d'onde des pics déconvolués pour les spectres mesurés à 80 K (cm^{-1})															
Mode	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15
$x = 1,0$	212	242	307	344	360	376	398	430	446	472	521	-	597	695	750
$x = 1,4$	210	243	308	344	363	372	395	428	442	462	509	560	607	695	744

Tableau 22. Positions des modes observés à 80 K pour les deux compositions considérées

En considérant maintenant l'évolution en fréquence des pics, deux modes voient leur fréquence particulièrement modifiée par l'augmentation du taux de fer dans la maille : le

mode T10 passe de 472 à 462 cm^{-1} et le mode T15 passe de 750 à 744 cm^{-1} lorsque le taux de fer varie de $x = 1,0$ à $x = 1,4$. De tels déplacements vers les basses fréquences avaient déjà été observés par Mukherjee *et al.*⁴⁰ sur des polycristaux de GFO ($0,8 < x < 1,3$). Sachant que les cations Fe^{3+} sont plus légers que ceux de gallium ($55,85 \text{ g.mol}^{-1}$ vs. $69,72 \text{ g.mol}^{-1}$), cette évolution en fréquence n'est pas due à un effet de masse. En revanche, la présence de davantage de fer dans la structure pourrait à avoir un effet sur les longueurs des liaisons interatomiques, ce qui modifierait la fréquence des vibrations du réseau et ainsi expliquerait ce décalage vers les nombres d'onde plus faibles pour la composition $x = 1,4$. Les études réalisées par diffraction des neutrons ont montré que le site Ga2 est celui dont l'occupation subit le plus de variations quand le taux de fer augmente. Ainsi il est possible de relier les modes T10 et T15 à une vibration du polyèdre Ga2. La Figure 79 présente la variation en température des spectres obtenus pour les compositions $x = 1,0$ et $x = 1,4$. A basses températures, les pics sont fins car la contribution des vibrations thermiques est faible. Le signal ne présente aucun changement brutal pour les deux compositions (*i.e.* pas de disparition/apparition de nouvelles bandes), ce qui atteste du maintien de la structure cristalline sur toute la gamme étudiée et est cohérent avec les observations précédentes ayant été rapportées sur monocristal et sur poudres.⁴⁰

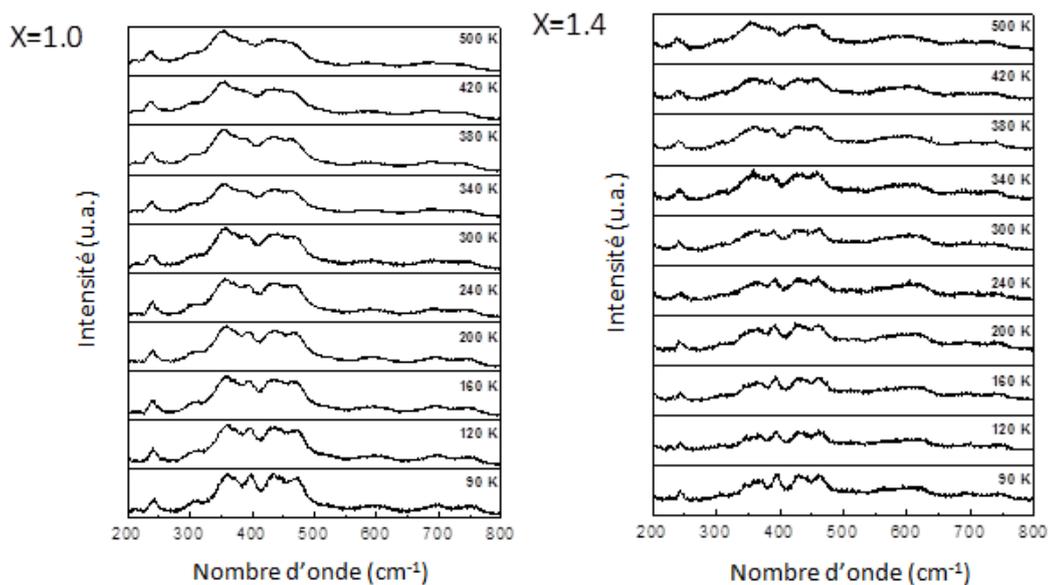


Figure 79. Evolution en température des spectres Raman dans la gamme 90 - 500 K

Afin d'identifier des changements plus subtils, l'évolution de la position, de l'intensité et de la largeur des modes identifiables a été suivie en fonction de la température. L'intégralité des modes suit une même tendance avec l'augmentation de la température, *i.e.* un déplacement vers les basses fréquences et un élargissement des pics dus à une augmentation de la contribution thermique aux vibrations du réseau. La Figure 80 présente l'évolution de la fréquence de deux des bandes les plus identifiables (T5 et T10) en fonction de la température.

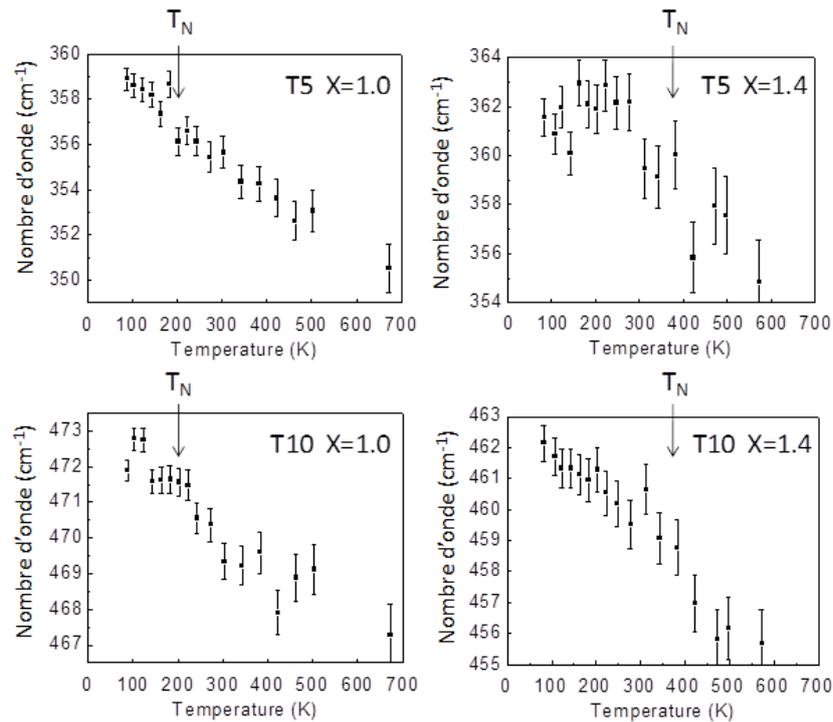


Figure 80. Evolution thermique des nombres d'onde des modes T5 et T10

Au vu des résultats obtenus, conclure à la présence de possibles anomalies serait assez hasardeux. Néanmoins, il est possible de corrélérer certains changements de pentes sur les courbes tracées avec le passage de la température de transition magnétique (respectivement à 210 K et 370 K pour $x = 1,0$ et $x = 1,4$ comme visible sur la Figure 81) et d'attribuer ces changements à un couplage spin-phonon.

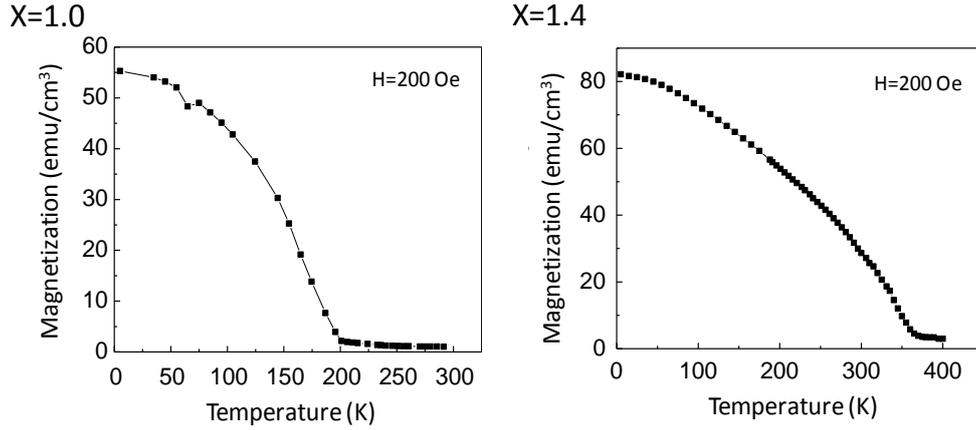


Figure 81. Courbes thermomagnétiques des films minces GFO 1,0 et GFO 1,4

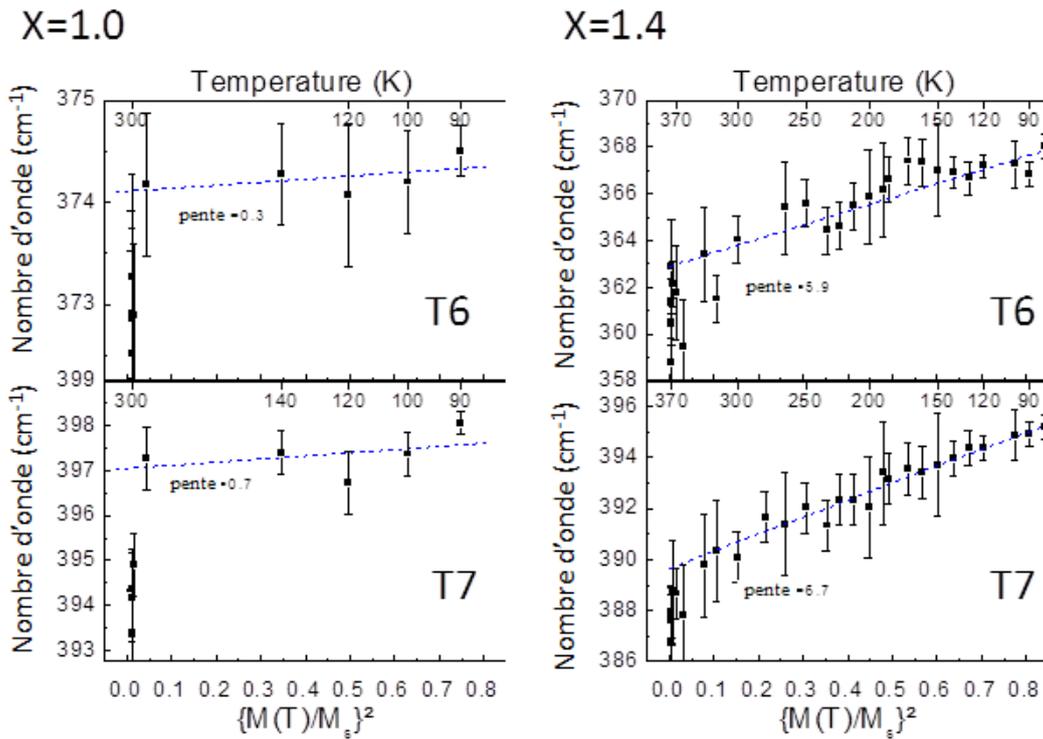


Figure 82. Evolution de du nombre d'onde des modes T6 et T7 en fonction de $\{M(T)/M_s\}^2$

Afin d'aller plus loin, le formalisme donné par Granado *et al.*⁴² précédemment utilisé par Mukherjee *et al.*⁴⁰ dans leur étude sur les monocristaux de GFO, a été employé. Le changement de position des pics peut être relié à la corrélation spin-spin entre plus proches voisins par la fonction

$$(9) \quad \Delta\omega_{\text{spin-phonon}} \approx \eta \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle. \text{ Ici, } \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = 2\{M(T)/M_s\}^2$$

où $M(T)$ est l'aimantation de GFO par site de fer en dessous de la température de transition, M_s est l'aimantation à saturation et η représente l'interaction spin-phonon. La Figure 82

présente l'évolution de la position du mode T6 (à 376 cm^{-1}) en fonction de $\{M(T)/M_s\}^2$ pour les deux compositions étudiées. L'évolution est linéaire au dessus de la température de transition et le coefficient η est proche de $0,15 \text{ cm}^{-1}$ pour $x = 1,0$, proche du résultat trouvé par Mukherjee *et al.* ($0,12 \text{ cm}^{-1}$). Or, pour la composition $x = 1,4$ ce coefficient est égal à $2,95 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à une augmentation du couplage spin-phonon lorsque le taux de fer augmente. Il est possible de retrouver ce résultat pour le mode T7, avec des coefficients η égaux à $0,35$ (pour $x = 1,0$) et $3,35$ (pour $x = 1,4$), du même ordre de grandeur que ce qui a été trouvé pour le mode T6.

En résumé, il n'a pas été possible de détecter de transition de phase pour GFO par la technique de spectroscopie Raman sur la gamme de températures considérée. Il a toutefois été possible d'observer un couplage spin-phonon au sein du matériau, et de constater qu'il augmente avec la concentration en fer.

II. 2. b. Diffraction des rayons X – Mesures Magnétiques

Afin d'approfondir la connaissance du matériau, et toujours dans le but de rechercher une éventuelle transformation de phase (structurale ou magnétique), une étude combinée de diffraction des rayons X et de magnétométrie a été réalisée.

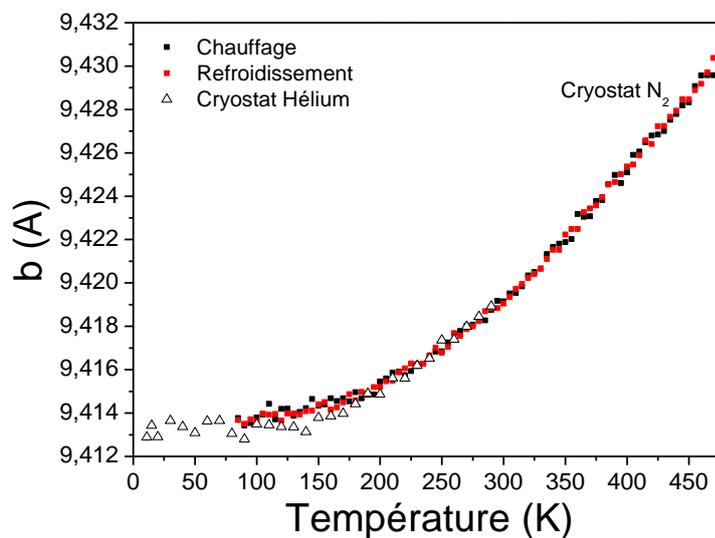
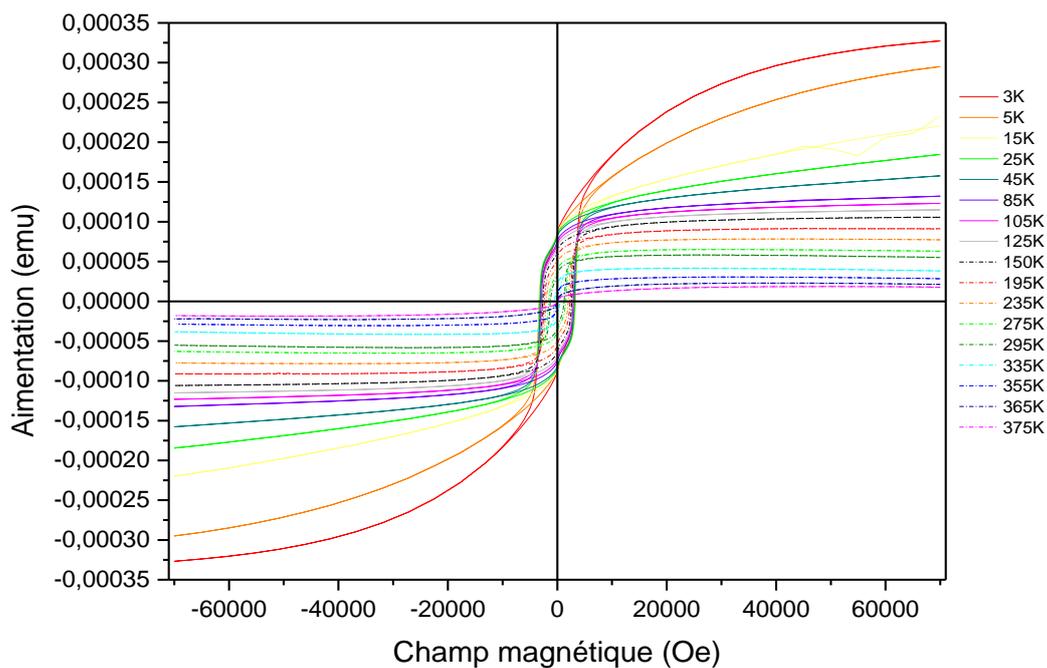


Figure 83. Evolution du paramètre de maille b de la couche GFO 1,4 en fonction de la température

Les mesures préliminaires réalisées par diffraction des rayons X en température (en collaboration avec Brahim Dkhil et Ingrid Infante de l'Ecole Centrale Paris) ont permis de suivre l'évolution du paramètre de maille b , dans le plan de croissance.

Il n'apparaît pas d'anomalie visible (Figure 83), et la tendance suit celle observée par diffraction des neutrons. En complément de ces résultats, il est apparu intéressant de vérifier le comportement magnétique des couches en fonction de la température. En effet, il a été reporté dans ϵ - Fe_2O_3 (isostructural de GFO) un comportement magnétique singulier : Gich *et al.*⁴³ ont observé une diminution du champ coercitif entre 4 et 110 K (où un minimum est atteint, et le cycle d'hystérèse n'est pratiquement plus ouvert) puis une ré-augmentation jusqu'à la température ambiante. Les hystérèses magnétiques pour la composition 1,4 à différentes températures sont présentées en Figure 84.



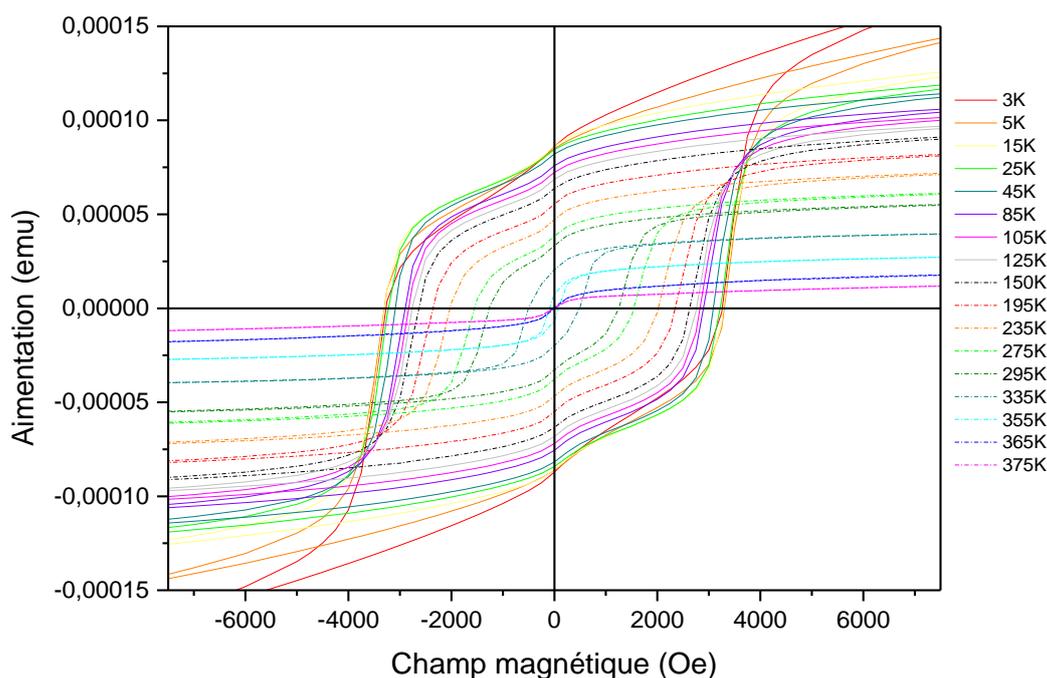


Figure 84. (a) Courbes d'hystérèses pour GFO 1,4 en fonction de la température (b) agrandissement de la courbe précédente sur la gamme ± 7000 Oe

Tout d'abord, on observe bien un comportement ferrimagnétique. Le cycle d'hystérèse est ouvert et on observe un moment magnétique non nul à température ambiante. De plus, tout comme il a pu être observé dans la littérature⁴⁴, un champ de 7 T ne suffit pas à saturer l'échantillon à basse température (*i.e.* inférieur à 15 K). Il est possible d'observer le passage de la transition ferri/paramagnétique au voisinage de 365 K.

Il existe également, comme observé dans GFO⁴⁵, une singularité sur ces courbes à champs magnétiques proches de zéro : un pincement des courbes (« pinch-like ») est observé pour l'ensemble des températures. Ce type de comportement est généralement associé à la présence de deux phases magnétiques au sein d'un même matériau, l'une « douce » qui s'orienterait sous l'effet de faibles champs magnétiques, et une autre plus « dure », dans laquelle les moments nécessiteraient des champs plus intenses pour s'aligner. L'idée la plus évidente serait d'imaginer que les taux de fer mis en jeu ne permettent pas l'obtention d'une phase pure et qu'un (ou plusieurs) types d'oxydes de fer seraient piégés dans la matrice de GFO, sous forme d'agrégats isolés de tailles variables, ce qui reviendrait à avoir une phase superparamagnétique ou ferromagnétique qui se superposerait au signal magnétique du GFO. Toutefois, dans notre

cas, il a été impossible d'identifier la présence d'une telle phase secondaire, qui permettrait d'expliquer ce comportement, que ce soit par observation au microscope électronique en transmission ou par diffraction des rayons X. Même si cette hypothèse ne peut être exclue définitivement, aucune phase secondaire n'a pu être décelée non plus dans le cas d' ϵ -Fe₂O₃ présentant ce pincement.⁴³ Une autre hypothèse permettant d'expliquer ces résultats repose sur une différence de comportement entre les cations de fer se trouvant dans les sites octaédriques et ceux en site tétraédrique, menant à un comportement « doux » / « dur », et étant responsable de ce pincement à champs faibles.⁴⁵ A mesure que la température augmente, une diminution de l'aimantation à rémanence et du champ coercitif du matériau sont observés (Figure 85), ce qui a pour effet de réduire l'aire de la courbe d'hystérèse, symptomatique d'un mécanisme d'agitation thermique qui rentre en compétition avec l'orientation des moments magnétiques. Il est également possible sur les courbes d'évolution $M_R(T)$ et $H_C(T)$ d'observer le passage de l'état ferrimagnétique à l'état paramagnétique. Il n'est en revanche pas observé de comportement anormal de ces valeurs caractéristiques comme c'était le cas dans ϵ -Fe₂O₃.⁴⁶

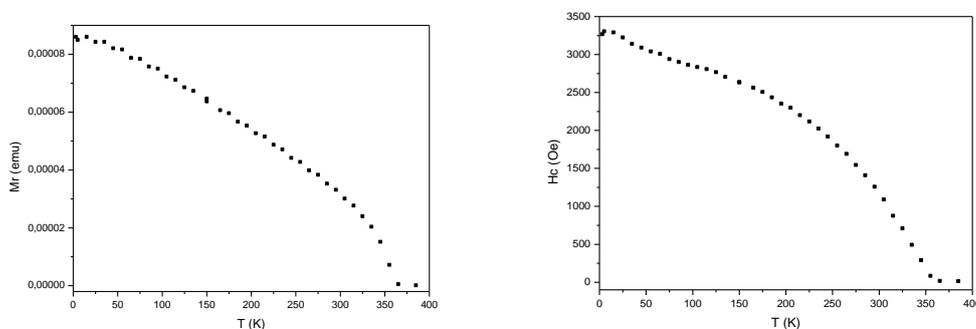


Figure 85. Evolution en température du champ coercitif H_C et de l'aimantation à rémanence M_R du GFO 1,4

II. 3. Désordre cationique en couches minces

La faible quantité de matière disponible dans le cas de couches minces rend difficile l'obtention d'informations sur l'occupation cationique par la technique habituellement utilisée dans ce but, la diffraction de neutrons. L'utilisation de la spectrométrie Mössbauer nécessiterait d'enrichir le matériau en Fe⁵⁷, afin d'obtenir un signal satisfaisant. Pour des raisons budgétaires, il nous a été impossible de réaliser cette expérience.

Les mécanismes de polarisation électrique dans la plupart des oxydes de métaux de transition, incluant la partie dépendante du spin, ont des origines communes et peuvent être observés par certaines mesures optiques. Pour les deux coordinations cationiques (tétraédrique et octaédrique), les signatures optiques dominantes (comme dans le cas du matériau massif) proviennent des transferts de charges p-d et d-d. Les transitions sont fortement dépendantes de l'environnement des cations Fe^{3+} . Les données des mesures optiques devraient donc permettre d'obtenir des informations importantes sur les occupations des sites cationiques. Kalashnikova *et al.*⁵ avaient observé par spectroscopie ellipsométrique des différences franches entre les deux compositions de GFO qu'ils avaient étudiées mais comme les composés cristallisaient dans deux phases différentes (orthorhombique pour $x = 1$ et trigonale pour $x = 1,75$), celles-ci ne peuvent être uniquement attribuées à une variation du taux de fer. Nous avons donc effectué une étude par spectroscopie ellipsométrique de nos couches minces de GFO pour différentes compositions en fer ($0,9 \leq x \leq 1,4$).

Les données ont été acquises à température ambiante entre 0,73 et 6,45 eV à l'aide d'un ellipsomètre à compensateur rotatif (M2000-DI model, J.A. Woollam Inc.), avec un angle d'incidence compris entre 50° et 70° , par pas de 5° . Les données ont été moyennées sur 1000 cycles pour augmenter le rapport signal/bruit. Les spectres ellipsométriques obtenus (en collaboration avec Sukgeun Choi du NREL, Golden (CO), USA) sont déconvolués à l'aide d'un modèle multicouche, qui consiste en la décomposition du film en une couche de surface, le film de GFO, l'électrode de Pt, la couche d'accroche de Ti et le substrat YSZ. La rugosité microscopique de surface est représentée par une approximation de Bruggeman⁶ en utilisant un mélange de 50% de film et 50% de vide. Même si la couche supérieure de GFO contient certainement des oxydes natifs et d'autres perturbations de surface, il est très complexe d'isoler les différentes contributions à l'échelle de films nanométriques. Ainsi, il a été décidé de modéliser les effets de surface à l'aide d'une rugosité microscopique, et les valeurs obtenues (2-5 nm) sont légèrement plus importantes que la rugosité réelle estimée par AFM (p. 144). Les fonctions optiques de Pt, Ti, et YSZ ont été déterminées expérimentalement de façon séparée par ellipsométrie et incorporées dans le modèle. Le spectre de la couche de GFO a été déconvolué à l'aide de huit oscillateurs Tauc-Lorentz (T-L), ayant comme paramètre

l'amplitude (A), la largeur (C), l'énergie du maximum (E_0) et l'énergie du gap (E_g) donné par l'expression

$$(10) \quad \varepsilon_2 = \begin{cases} \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \cdot \frac{1}{E} & (E > E_g) \\ 0 & (E \leq E_g) \end{cases}$$

En guise d'exemple, les données obtenues pour le GFO 1,4 et les meilleurs affinements obtenus sont présentés en Figure 86.

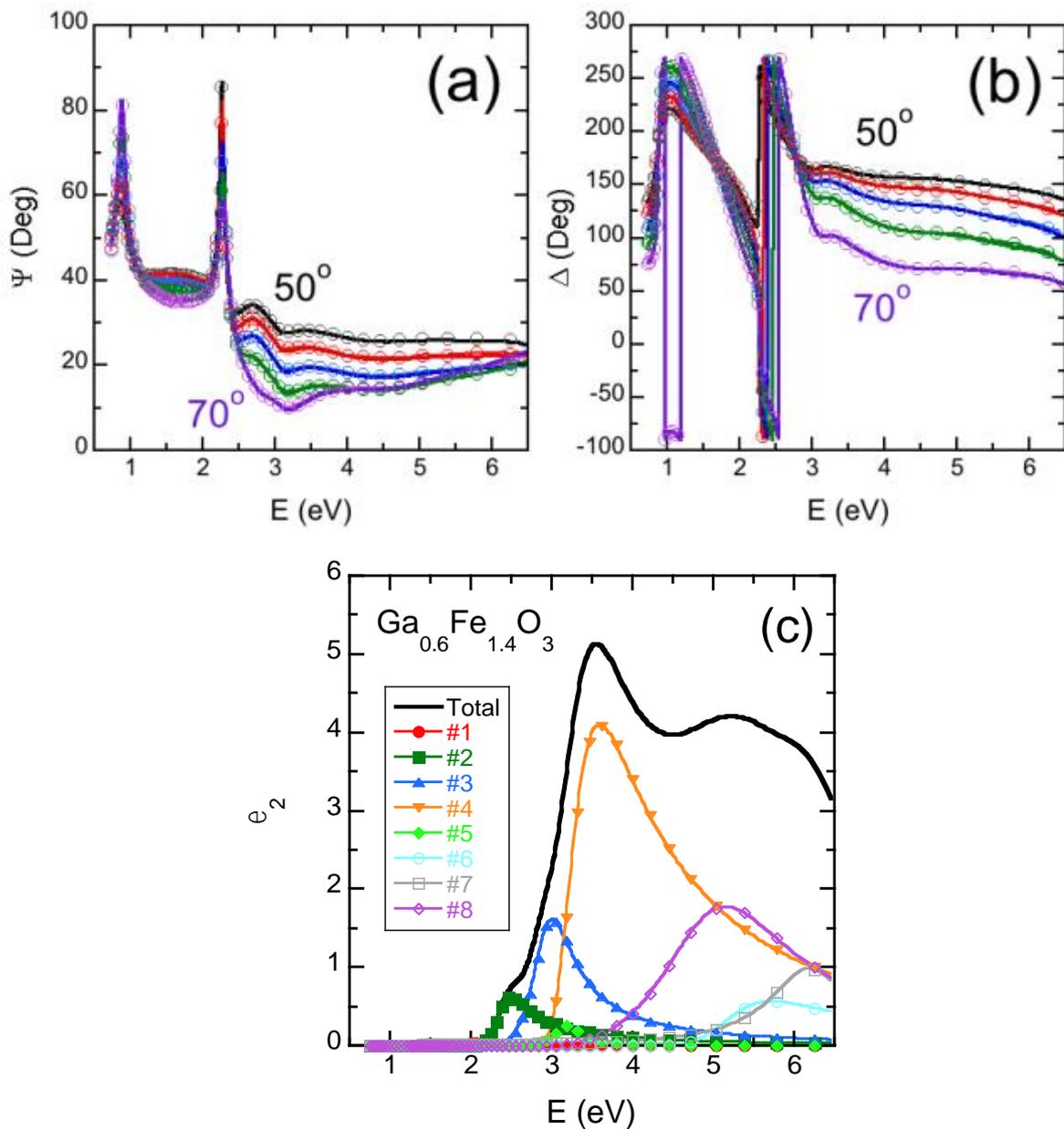


Figure 86. Mesures (cercles) et affinements (lignes) pour les angles ellipsométriques Ψ (a) et Δ (b) pour $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$ acquis à cinq différents angles d'incidence. (c) Spectre de la partie imaginaire de la constante diélectrique, résultant de huit oscillateurs Tauc-Lorentz

Il est possible de remarquer sur ces résultats que le composé s'avère être transparent dans le domaine de l'infrarouge, et qu'il serait potentiellement un excellent candidat pour des applications anti-détection.

Une qualité similaire pour les spectres des autres compositions a été obtenue. La Figure 87 montre les parties réelle et imaginaire des spectres de GFO obtenues pour les différentes compositions.

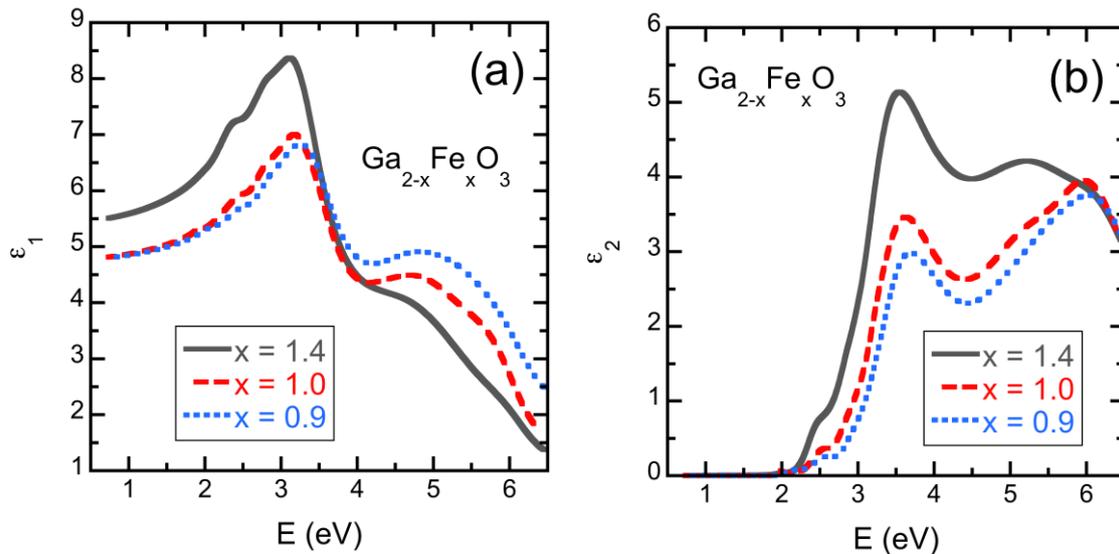


Figure 87. Partie (a) réelle et (b) imaginaire des spectres obtenus pour les films minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,9 ; 1,0$ et $1,4$)

La présence de trois pics principaux est remarquée, à 3,5 ; 5 et 6 eV. Les transitions optiques observées peuvent être attribuées à des transitions d-d des Fe^{3+} aux basses énergies, alors que des transferts de charge entre métal et oxygène sont concernés par les pics au-dessus de 5 eV. Les énergies des transitions considérées montrent seulement un léger décalage vers le rouge avec l'augmentation du taux de fer. Ceci est cohérent avec la diminution du gap optique prédite par une étude théorique.³³ Le changement le plus significatif observé entre les différentes compositions dans le spectre diélectrique est l'amplitude de la transition à 3,5 eV (qui correspond à l'oscillateur #4), pour une largeur relativement constante. Le ratio de l'amplitude de ce pic par rapport à celui situé à 6 eV augmente avec x . Cette évolution ne peut pas s'expliquer par un changement de densité des films, car l'introduction de lacunes dans la structure mène à une diminution pure et simple d' ϵ_2 sur toute la gamme étudiée.

Cette étude a donc été poursuivie à l'aide de calculs de la fonctionnelle de la densité (DFT) par la méthode de l'approximation du gradient généralisé (GGA + U^{47} , afin de rendre compte

de la forte interaction coulombienne au sein des électrons délocalisés 3d du fer), effectués par Fatima Ibrahim et Mebarek Alouani (IPCMS), à l'aide du programme VASP-PAW.^{48,49} La valeur de U a été fixée à 4 eV et le paramètre d'échange J à 1 eV. Le système GFO a été modélisé à l'aide d'une maille comportant 8 unités formulaires. Pour toutes les configurations de ce travail, des relaxations atomiques ont été réalisées de sorte que la pression sur chaque atome soit nulle et que les forces s'appliquant sur ceux-ci soient inférieures à $0,1 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Le tenseur diélectrique a été calculé après que le niveau fondamental énergétique a été déterminé. La partie réelle a été déterminée par la transformation Kramers-Kronig comme implémentée dans le programme VASP, et la partie imaginaire à l'aide de l'approximation « random-phase ». A cause de la limitation en temps de calculs, les effets d'excitons ont dû être négligés.

Les origines des principaux pics observés dans le spectre ϵ_2 , et les densités d'états pour Fe et O, et donc des bandes de valence et de conduction sont présentées dans la Figure 88.

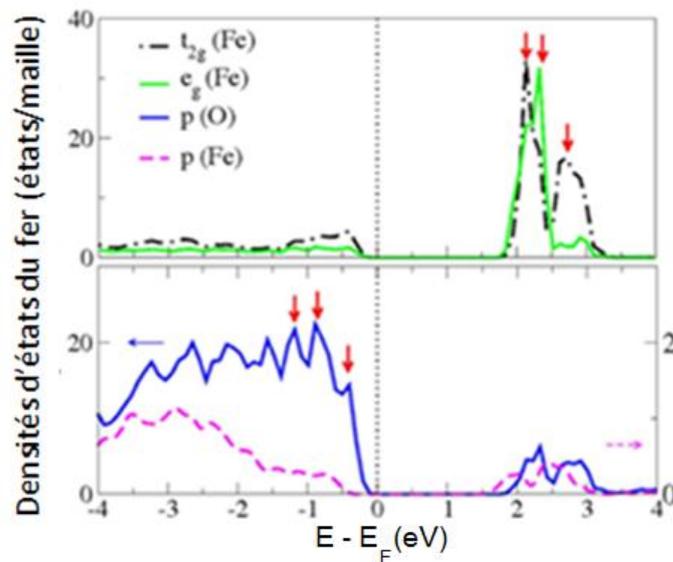


Figure 88. Densité d'états des électrons d (DOS) du Fe et densité d'états des électrons p de l'oxygène et du fer dans une maille idéale de GFO

Les flèches rouges marquent les pics principaux dans la bande de valence des électrons p de l'oxygène et dans la bande de conduction des électrons d du fer qui entrent en jeu dans les transferts de charge inter-bandes.

Dans la Figure 89 est présenté le spectre ϵ calculé pour les compositions $x = 1,0 ; 1,1 ; 1,2$ et $1,4$. On peut noter que la fonction diélectrique augmente presque linéairement avec le taux de fer (Figure 89 (a)) de 4,6 pour $x = 1$ à 5,3 pour $x = 1,4$. L'accord avec les résultats

expérimentaux est excellent, puisque les valeurs mesurées sont de 4,75 (pour $x = 1$) et 5,3 (pour $x = 1,4$).

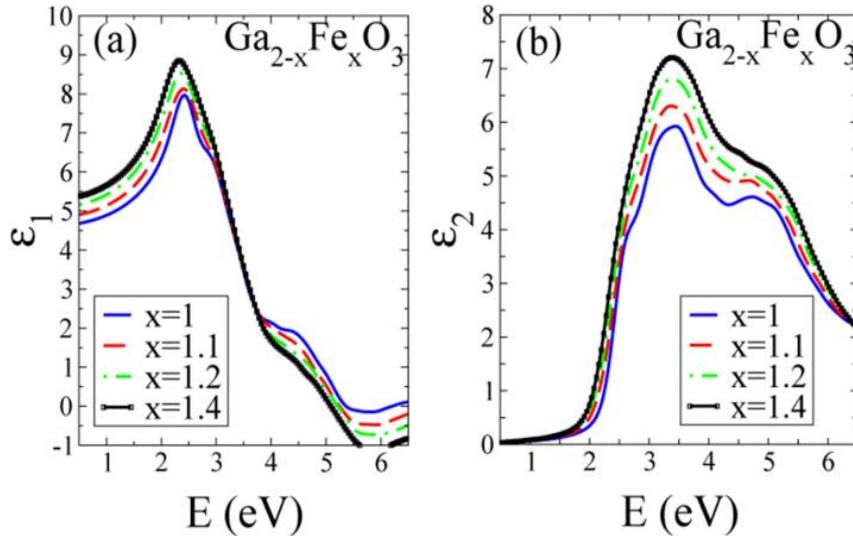


Figure 89. Spectres de (a) ϵ_1 et (b) ϵ_2 calculés pour différentes compositions en fer

En ce qui concerne le spectre ϵ_2 , on peut remarquer une différence dans la région des basses énergies entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques, probablement du fait que la contribution des excitons a été négligée dans nos calculs.

Les spectres de ϵ_2 calculés montrent deux pics majoritaires à 3,5 et 4,7 eV, dont les positions dépendent peu de x . Cependant, l'amplitude relative de ces pics augmente clairement avec x , en accord avec les observations expérimentales (Figure 89 (b)). Cette augmentation est interprétée comme correspondant à l'augmentation de la densité d'états des orbitales d inoccupées du Fe, améliorant drastiquement la force de l'oscillateur au voisinage de ces pics. Il est à remarquer que les données expérimentales et théoriques sont en meilleur accord pour les x élevés, en termes d'amplitudes relatives des pics à 3,5 et 4,7 eV. Pour expliquer les différences observées à x plus faibles, le désordre cationique a été considéré.

Ga1	Ga2	Fe1	Fe2	Désordre
0	0	1	1	0%
0	0,25	1	0,75	12,50%
0	0,5	0,75	0,75	25%
0	0,75	0,75	0,5	37,50%
0	1	0,5	0,5	50%

Tableau 23. Description du type de désordre considéré dans l'interéchange Fe-Ga

Les calculs obtenus pour des taux de désordre croissants dans la maille de GFO sont présentés dans la Figure 90, simulés par l'échange de cations Fe et Ga dans les différents sites (Tableau 23).

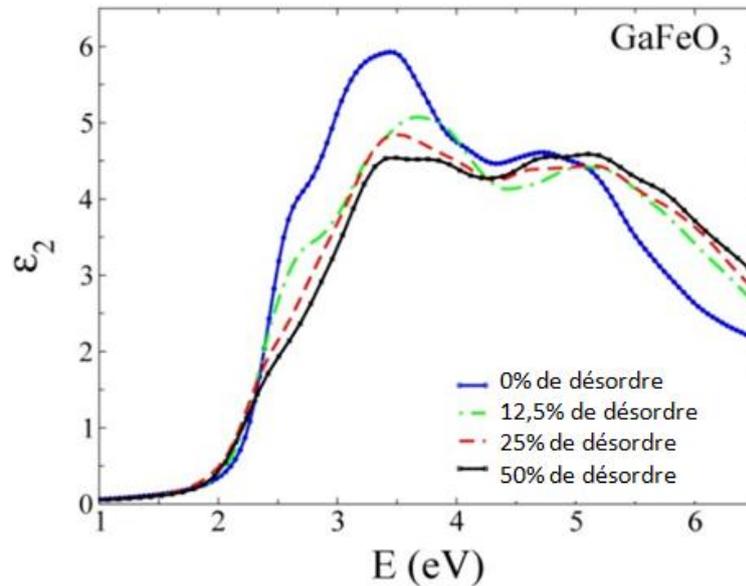


Figure 90. Spectre ϵ_2 calculé pour différents taux de désordre cationique dans la maille (inter-échanges Fe2-Ga2)

Le pic à 3,5 eV diminue quand le désordre augmente et cela est accompagné d'un élargissement du second pic à 4,7 eV. L'accord entre les mesures et les calculs est meilleur lorsque le taux de fer est élevé ou quand le désordre est important. Les deux explications se rejoignent, car pour des taux de fer élevés, la part de sites Ga occupés par des atomes de fer est importante. Nos observations montrent donc que pour l'ensemble des compositions étudiées, le désordre cationique dans GFO est important, et permet d'expliquer les variations des spectres obtenus. Le site Ga1 est visiblement moins touché par le désordre cationique, au regard de la meilleure adéquation des données lorsque le site Ga2 est au centre des interéchanges cationiques. La Figure 91 montre le spectre ϵ_2 calculé pour un interéchange ayant pour origine Fe2 (les courbes ayant Fe1 pour origine de l'échange sont similaires).

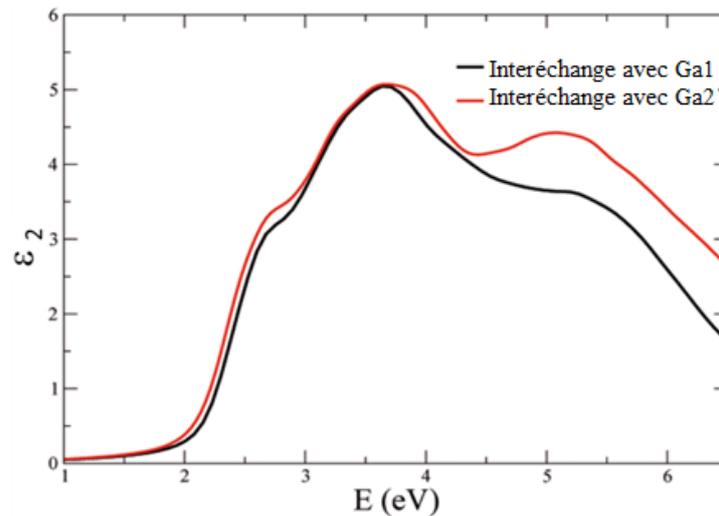


Figure 91. Spectre ϵ_2 calculé pour l'interéchange d'un atome de fer du site Fe2 vers le site Ga1 ou Ga2 dans la maille de GaFeO_3

Enfin, en Figure 92, sont tracées les densités d'états des orbitales d du Fer en fonction du niveau de désordre.

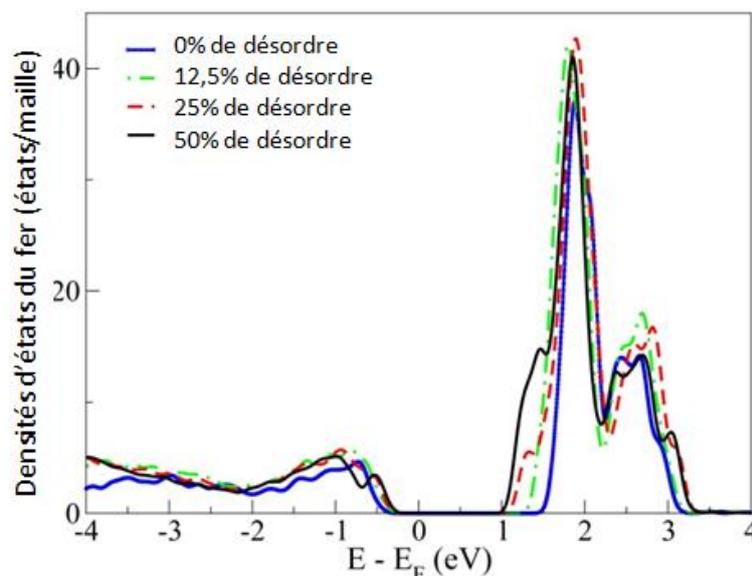


Figure 92. Contributions des densités d'états des électrons d du fer dans la maille de GaFeO_3 en fonction du désordre

L'élargissement du second pic à 5eV est expliqué comme dû à un changement des états non occupés qui deviennent plus dispersés en énergie à mesure que le pourcentage de désordre augmente.

Il est, comme on l'a dit, très difficile d'accéder aux valeurs d'occupations cationiques des couches minces par les méthodes habituellement employées (diffraction des neutrons et spectrométrie Mössbauer). Nous avons donc décidé d'utiliser la technique MFT développée

dans ce chapitre, en se fondant sur les valeurs expérimentales magnétiques déterminées sur couches minces ($x = 1,0$ et $x = 1,4$), et les valeurs structurales (paramètres de maille et positions des atomes) obtenues sur le matériau massif. La Figure 93 présente les résultats obtenus par MFT sur une couche de GFO 1,0 (avec pour rappel, les graphiques correspondants à la T_N seule et au M_s seul). Cette simulation a été faite en prenant en compte des valeurs de T_N de 215 K et un moment de $0,6 \mu\text{B}/\text{at}_{\text{Fe}}$

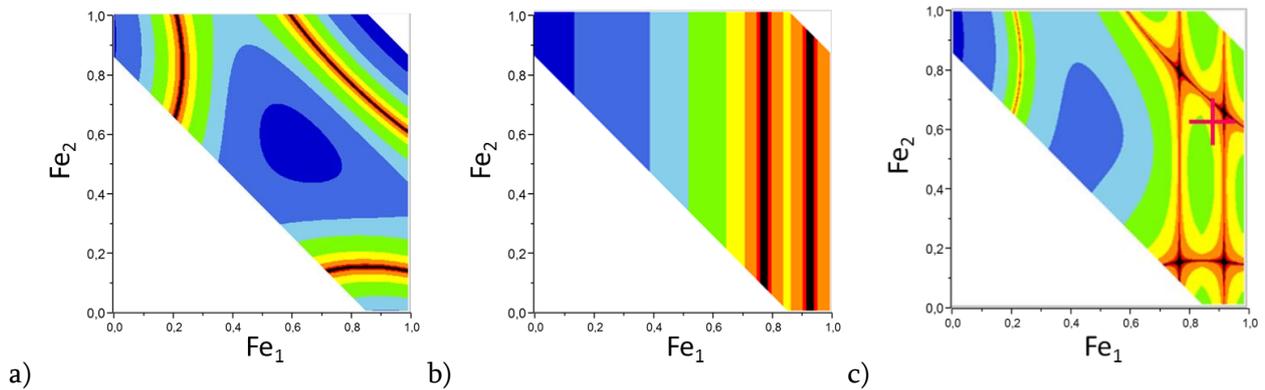


Figure 93. Cartographies pour une couche mince de composition $\text{Ga}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_3$ ($[\text{Fe}]_{\text{Ga}1} = 0,14$) des valeurs a) de températures de Néel, b) des moments à saturation, et c) combinaison des deux graphiques (la croix rose indiquant les valeurs d'occupation sur une poudre de même composition). Les axes x et y portent les occupations en fer des sites Fe_1 et Fe_2 , l'échelle d'intensité étant la valeur absolue de la différence entre la valeur mesurée et celle déterminée par calculs

Les observations faites par spectroscopie ellipsométrique établissant la présence d'un désordre cationique important dans les couches minces sont confirmées par cette méthode. La distribution cationique du film mince de GFO 1.0 est compatible avec celle observée par diffraction neutronique pour le matériau massif. La Figure 94 présente les résultats obtenus pour une couche de GFO 1,4 pour deux taux d'occupation du site tétraédrique différents. La présence de fer dans le site tétraédrique est nécessaire pour obtenir une bonne adéquation entre les mesures magnétiques et la simulation. Comme pour le cas du composé GFO 1.0, on a parfaite compatibilité de la distribution cationique en films minces avec celle observée en matériau massif.

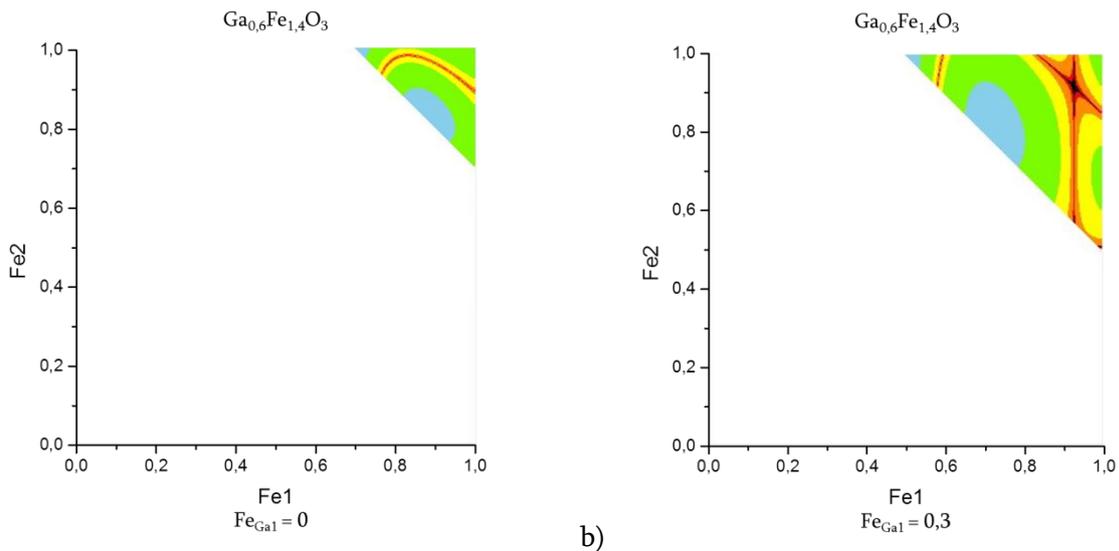


Figure 94. Cartographies (pour une couche mince de composition $Ga_{0,6}Fe_{1,4}O_3$) obtenues par MFT pour des occupations du site Ga1 par le fer égales a) à 0 et b) 0,3.

Conclusion

La position des cations a pu être déterminée par diffraction des neutrons pour les composés massifs. On a ainsi pu calculer une valeur de polarisation du composé, et observer que celle-ci ne dépend pas de la composition en fer. Le comportement polaire du matériau a pu être mis en évidence par la présence d'un maximum dans les courbes diélectriques, ainsi que par des différences de contrastes observées par microscopie optique. Des mesures de pyrocourant ont permis de mesurer une valeur de cette polarisation ($33 \mu C.cm^{-2}$) comparable aux valeurs obtenues par calculs *ab initio*.

Une méthode alternative de détermination des occupations des sites cationiques a également été mise en place. Cette méthode utilise une combinaison entre théorie du champ moyen et magnétométrie pour déterminer les positions des cations.

Enfin, l'effet de la concentration en fer sur les occupations cationiques et les propriétés optiques de GFO a pu être étudié par spectroscopie ellipsométrique et des calculs théoriques. La fonction diélectrique montre de multiples structures optiques associées à des transferts de charge ou à des transitions du champ de ligand. Les amplitudes et positions de ces structures ont été suivies en fonction de la concentration en fer. Les calculs théoriques ont permis d'établir qu'il règne au sein de la maille de GFO un important désordre cationique, tant sur le matériau massif qu'en sur couches minces. Sur ces couches, il a été possible de mettre en

évidence la présence d'un couplage spin-phonon, et l'absence de transition structurale sur une large gamme de températures par des mesures de diffraction de rayons X, de spectroscopie Raman et des mesures magnétiques.

Références bibliographiques

- 1 J. Rodriguez-Carvajal, presented at the satellite meeting on powder diffraction of the XV
congress of the IUCr, 1990 (unpublished).
- 2 T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko et al., *Physical Review B* **70** (6), 064426 (2004).
- 3 S. C. Abrahams, J. M. Reddy, and J. L. Bernstein, *Journal of Chemical Physics* **42** (11), 3957
(1965).
- 4 J. P. Remeika, *Journal of Applied Physics* **31** (5), 263S (1960).
- 5 A. M. Kalashnikova, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh et al., *Jetp Letters* **81** (9), 452 (2005).
- 6 D. Aspnes, *Thin solid films* **89** (3), 249 (1982).
- 7 B. Johs and J. S. Hale, *physica status solidi (a)* **205** (4), 715 (2008).
- 8 A. B. P. Lever and A. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed. (1984).
- 9 D. M. Sherman, *Physics and Chemistry of Minerals* **12** (3), 161 (1985).
- 10 A. Savitzky and M. J. Golay, *Analytical chemistry* **36** (8), 1627 (1964).
- 11 S. Mukherjee, A. Garg, and R. Gupta, *Journal of Physics-Condensed Matter* **23** (44), 445403
(2011).
- 12 Z. H. Sun, S. Dai, Y. L. Zhou et al., *Thin Solid Films* **516** (21), 7433 (2008).
- 13 A. Roy, S. Mukherjee, R. Gupta et al., *Journal Of Physics-Condensed Matter* **23** (32), 325902
(2011).
- 14 Y. Ogawa, Y. Kaneko, J. P. He et al., *Physical Review Letters* **92** (4), 047401 (2004).
- 15 R. Saha, A. Shireen, A. K. Bera et al., *Journal of Solid State Chemistry* **184** (3), 494 (2011).
- 16 S. K. Mishra, R. Mittal, R. Singh et al., *ArXiv* : 1211.0833.
- 17 A. Le Bail and A. Jouanneaux, *Journal of Applied Crystallography* **30** (3), 265 (1997).
- 18 F. Roulland, C. Lefèvre, A. Thomasson et al., *Journal of the European Ceramic Society* **33**,
1029 (2013).
- 19 Y. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev et al., *Journal of Experimental and Theoretical
Physics* **87** (1), 146 (1998).
- 20 I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, J. A. Bahteeva et al., *Journal of Solid State Chemistry* **179**
(10), 3045 (2006).
- 21 A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, and S. Takeno, *Acta Crystallographica Section B* **51** (5), 737 (1995).
- 22 M. B. Mohamed, A. Senyshyn, H. Ehrenberg et al., *Journal of Alloys and Compounds* **492** (1-
2), L20 (2010).
- 23 N. Wang, F. S. Wen, L. Li et al., *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* **322** (21), 3595
(2010).
- 24 R. B. Frankel, N. A. Blum, S. Foner et al., *Physical Review Letters* **15** (25), 958 (1965).
- 25 I. Brown, *Structure and bonding in crystals* **2**, 1 (1981).
- 26 I. t. Brown and R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction,
Theoretical and General Crystallography* **29** (3), 266 (1973).
- 27 D. Stoeffler, *Journal of Physics-Condensed Matter* **24** (18), 185502 (2012).
- 28 C. Capillas, E. S. Tasci, G. de la Flor et al., *Zeitschrift für Kristallographie* **226** (2), 186 (2011).
- 29 T. Barron, J. Collins, and G. White, *Advances in Physics* **29** (4), 609 (1980).
- 30 P. Weiss, *J. Phys. Theor. Appl.* **6** (1), 661 (1907).
- 31 K. Motida and S. Miyahara, *Journal of the physical Society of Japan* **28**, 1188 (1970).
- 32 V. B. Naik and R. Mahendiran, *Journal Of Applied Physics* **106** (12) (2009).
- 33 A. Shireen, R. Saha, P. Mandal et al., *Journal of Materials Chemistry* **21** (1), 57 (2011).
- 34 Z. H. Sun, B. L. Cheng, S. Dai et al., *Journal Of Physics D-Applied Physics* **39** (12), 2481
(2006).
- 35 M. B. Mohamed, M. Hinterstein, and H. Fuess, *Materials Letters* **85**, 102 (2012).

- 36 R. Saha, A. Shireen, S. N. Shirodkar et al., *Solid State Communications* **152** (21), 1964 (2012).
- 37 M. Trassin, N. Viart, G. Versini et al., *Journal of Materials Chemistry* **19** (46), 8876 (2009).
- 38 J. Kreisel, P. Jadhav, O. Chaix-Pluchery et al., *Journal of Physics-Condensed Matter* **23** (34), 342202 (2011).
- 39 J. Kreisel, B. Noheda, and B. Dkhil, *Phase Transitions* **82** (9), 633 (2009).
- 40 S. Mukherjee, V. Ranjan, R. Gupta et al., *Solid State Communications* **152** (13), 1181 (2012).
- 41 J. Kreisel, G. Lucazeau, and H. Vincent, *Journal of Solid State Chemistry* **137** (1), 127 (1998).
- 42 E. Granado, A. Garcia, J. Sanjurjo et al., *Physical Review B* **60** (17), 11879 (1999).
- 43 E. Taboada, M. Gich, and A. Roig, *ACS Nano* **3** (11), 3377 (2009).
- 44 K. Sharma, V. Raghavendra Reddy, D. Kothari et al., *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **22** (14), 146005 (2010).
- 45 K. Sharma, V. R. Reddy, A. Gupta et al., *Journal of Physics-Condensed Matter* **25** (7) (2013).
- 46 Y. C. Tseng, N. M. Souza-Neto, D. Haskel et al., *Physical Review B* **79** (9) (2009).
- 47 J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical review letters* **77** (18), 3865 (1996).
- 48 G. Kresse and J. Furthmüller, *Physical Review B* **54** (16), 11169 (1996).
- 49 P. E. Blöchl, *Physical Review B* **50** (24), 17953 (1994).

Chapitre 5

Etude du dopage par substitution cationique

I. Dopage au Scandium	171
I. 1. Motivations de la substitution.....	171
I. 2. Etude sur matériau massif.....	171
I. 2. a. Analyses MEB des poudres broyées	172
I. 2. b. Obtention de la phase orthorhombique	172
I. 2. c. Caractérisations magnétiques	174
I. 3. Couches Minces	175
I. 3. a. Méthodes de dopages	175
I. 3. b. Propriétés structurales	178
I. 3. c. Caractérisations magnétiques	181
I. 3. d. Propriétés électriques	184
II. Dopage au magnésium	185
II. 1. Motivations de la substitution	185
II. 2. Matériau massif.....	186
II. 2. a. Analyses structurales	186
II. 2. b. Mesures magnétiques	190
II. 3. Couches Minces	191
II. 3. a. Détermination des compositions.....	191
II. 3. b. Mesures structurales	192
II. 3. c. Propriétés magnétiques.....	196
II. 3. d. Investigation des courants de fuite	199
II. 3. e. Mesures de polarisation	208
II. 3. f. Caractère magnétoélectrique.....	210
Conclusion	211
Références bibliographiques	212

I. Dopage au Scandium

I. 1. Motivations de la substitution

Envisager le dopage de la structure de GFO par le scandium a un double objectif. Le premier est de provoquer une déformation anisotrope de la maille de GFO (en considérant la différence de rayon ionique entre les deux éléments : $r_{\text{Sc(III)}} = 0,745 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Fe(III)}} = 0,64 \text{ \AA}$)¹, afin d'augmenter la polarisation spontanée du matériau et d'en étudier l'influence sur le phénomène de ferroélectricité. Le second est lié au fait que le scandium est considéré comme un élément proche des éléments de terres rares, de par sa taille et ses propriétés. Le dopage de composés multiferroïques par de tels éléments est extensivement étudié, à cause de l'effet qu'il entraîne sur les propriétés magnétiques et électriques de ces oxydes². L'utilisation combinée du GFO et du scandium a déjà été réalisée par M. Hatnean³ et elle a obtenu des composés $\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$, présentant un comportement de verre de spin. Toutefois, les quantités de scandium impliquées étaient dans ce cas bien plus élevées. Pour cette étude, il a été décidé de travailler avec comme composition de départ $\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$, car cette composition présente l'intérêt applicatif le plus important (T_N la plus élevée), et d'en effectuer un dopage par substitution du fer afin de préserver la structure orthorhombique. En effet, la stabilité de cette structure pour une composition en gallium inférieure à 0,6 est compromise, comme l'atteste le diagramme de phase du GFO, où en dessous de cette valeur, une phase d'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apparaît. On peut s'attendre à ce que les propriétés magnétiques du matériau soient affectées par le dopage à l'aide d'un ion non magnétique.

I. 2. Etude sur matériau massif

Les poudres de GFO dopées au scandium ont été préparées selon la procédure explicitée dans le chapitre 4, avec l'introduction pendant le mélange des poudres d'une certaine quantité d'oxyde Sc_2O_3 pour atteindre la stœchiométrie désirée. Dans le cas du matériau massif, quatre taux de dopages ont été envisagés : 0,7% ; 1,4% ; 3,5% et 7,0 %.

I. 2. a. Analyses MEB des poudres broyées

Les observations par MEB (

Figure 95) ont été réalisées sur des poudres broyées pendant 60 minutes. Elles permettent d'apprécier que la grande majorité des grains a une taille de l'ordre de quelques micromètres. Il convient de noter que la substitution par le scandium n'apporte pas de changement significatif de la granulométrie du mélange des précurseurs.

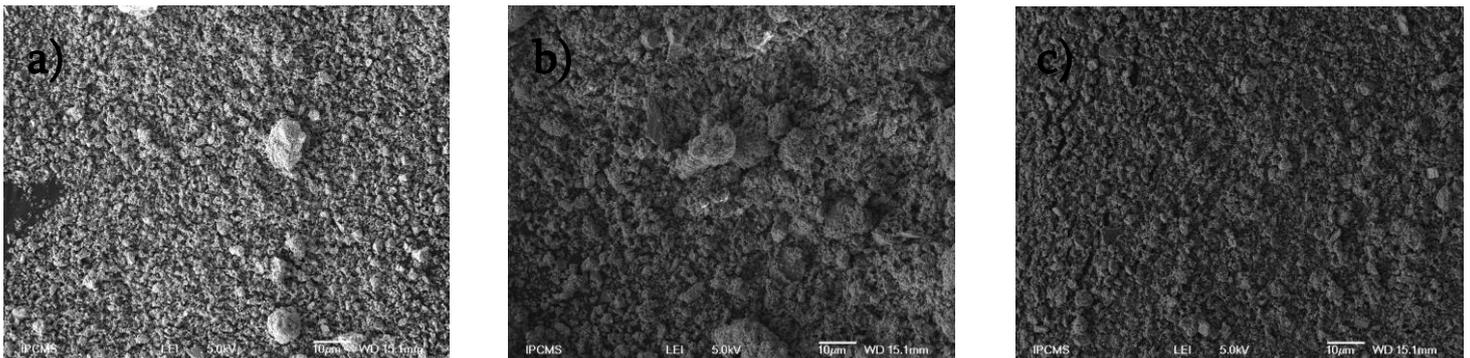


Figure 95. Images MEB de (a) GFO 1,4 : Sc 1,4%, (b) GFO 1,4 : Sc 3,5% et (c) GFO 1,4 : Sc 7%

I. 2. b. Obtention de la phase orthorhombique

Après le premier traitement thermique, les diffractogrammes montrent la présence de phases secondaires de Fe_3O_4 et de Fe_2O_3 comme cela avait été observé lors de l'élaboration des poudres de GFO non dopées. Les analyses élémentaires par MEB confirment les résultats obtenus par diffraction aux rayons X, à savoir qu'après un premier traitement thermique, les poudres de GFO dopées au scandium ne présentent pas de manière homogène des rapports satisfaisants entre les espèces métalliques et indiquent la présence de phases riches en fer. Cela est dû au fait que pour ce taux de fer, il est nécessaire d'apporter davantage d'énergie pour obtenir une phase orthorhombique pure. Un second traitement thermique permet de s'affranchir de la présence de ces phases.

	(Sc/Total) nominal	Sc/Total	(Fe/Ga) nominal	Fe/Ga
Sc 0,7%	0,007	0,004	2,310	2,119
Sc 1,4%	0,014	0,013	2,287	2,230
Sc 3,5 %	0,035	0,045	2,217	1,718
Sc 7%	0,070	0,064	2,100	2,174

Tableau 24. Valeurs nominales et expérimentalement déterminées (par EDX) des rapports Sc/Fe+Ga+Sc et Fe/Ga des poudres frittées

Les analyses EDX effectuées sur ces poudres montrent que les compositions obtenues correspondent bien aux compositions visées (Tableau 24). Les observations faites par diffraction des rayons X (Figure 96) permettent de corroborer ce résultat. En effet, une phase unique de GFO est obtenue pour toutes les compositions visées. Elle présente un déplacement global de ses pics vers les petits angles au fur et à mesure du dopage.

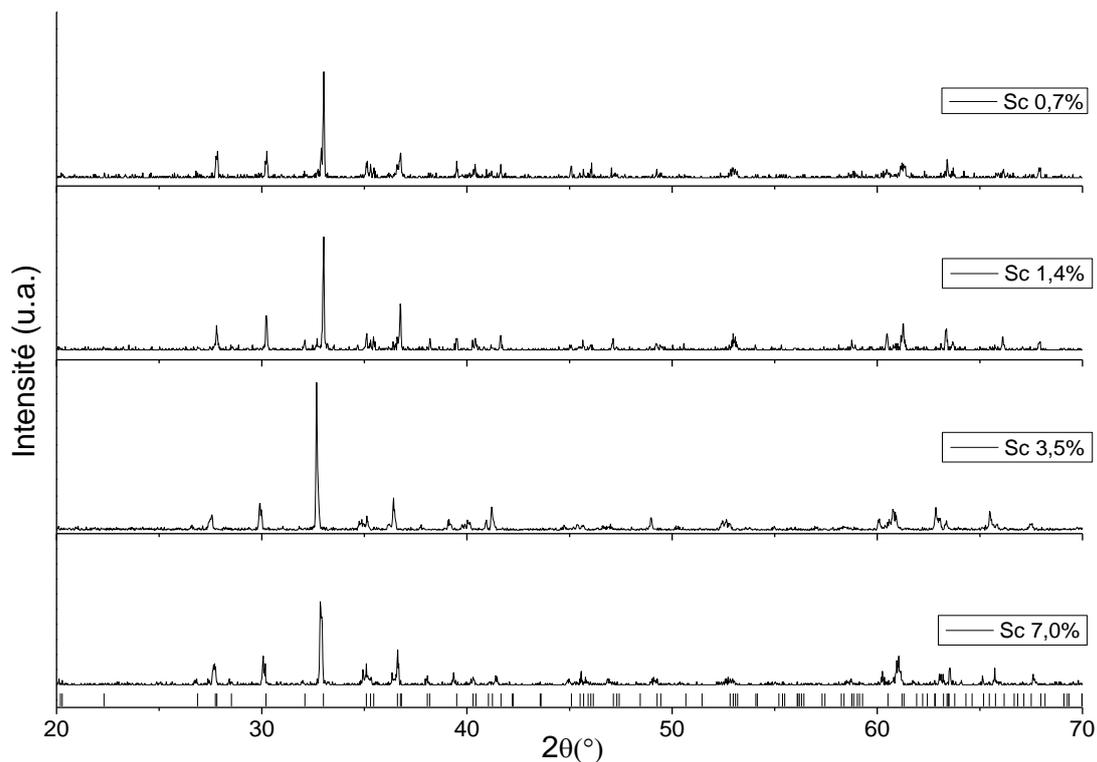


Figure 96. Diffractogrammes des rayons X des poudres frittées de GFO 1,4 : Sc

Les paramètres de maille sont affinés à l'aide de la méthode de Le Bail.⁴ Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 97. Il est ainsi possible de constater qu'il y a bien une augmentation du volume de la maille avec le dopage en scandium, d'abord anisotrope (où les paramètres a et b ont une évolution différente de c), puis au-dessus de 1,4% de substitution, on ne remarque plus d'anisotropie claire.

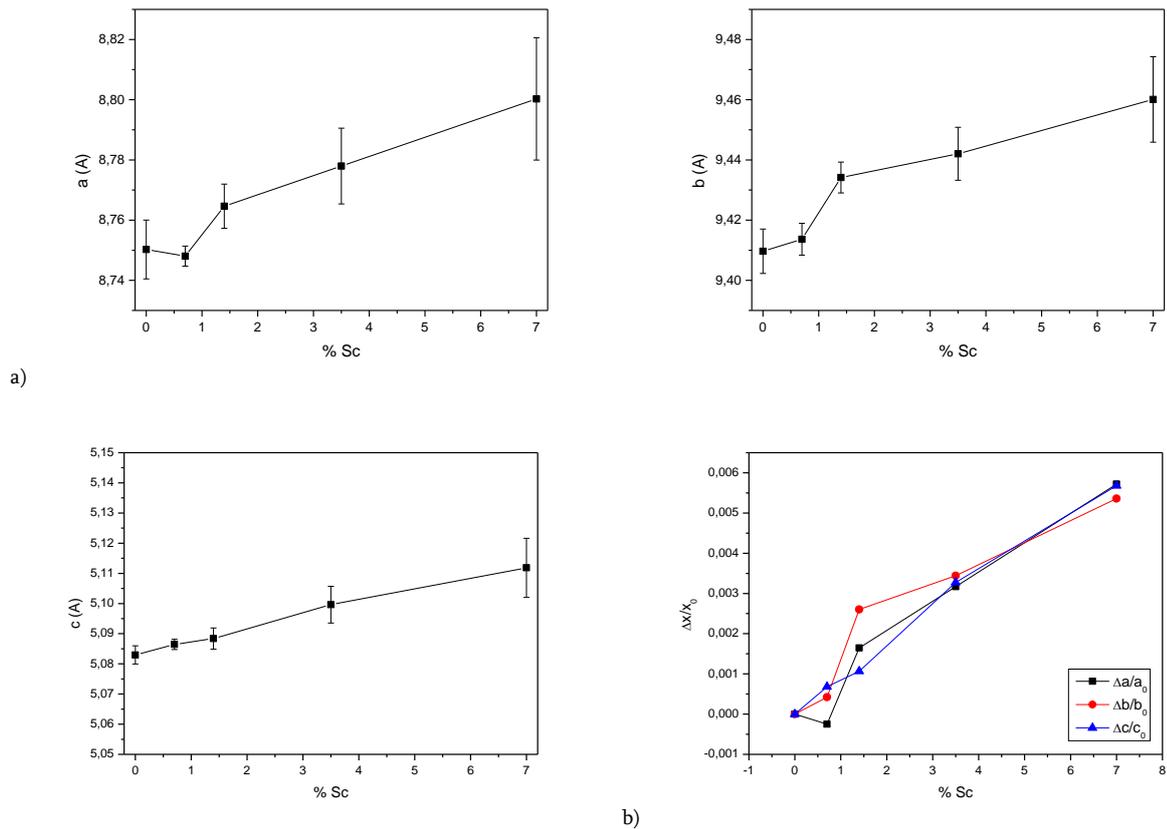


Figure 97. (a) Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution en scandium et (b) Evolution relative des trois paramètres de maille

Afin de réaliser les objectifs souhaités, il serait donc préférable de tester davantage de compositions différentes dans le domaine des faibles concentrations en scandium lors du passage en couches minces.

I. 2. c. Caractérisations magnétiques

Afin d'étudier l'influence du dopage au scandium sur les propriétés magnétiques, les pastilles de GFO dopées en Scandium sont caractérisées par magnétométrie SQUID. Le scandium (III) remplaçant le fer (III) étant diamagnétique, il est attendu que la température de Néel diminue avec le taux de dopage, par rupture des chemins d'interactions de super-échange entre les ions magnétiques. La Figure 98 présente les courbes d'aimantation en fonction de la température pour les quatre échantillons considérés sous un champ de 75 Oe.

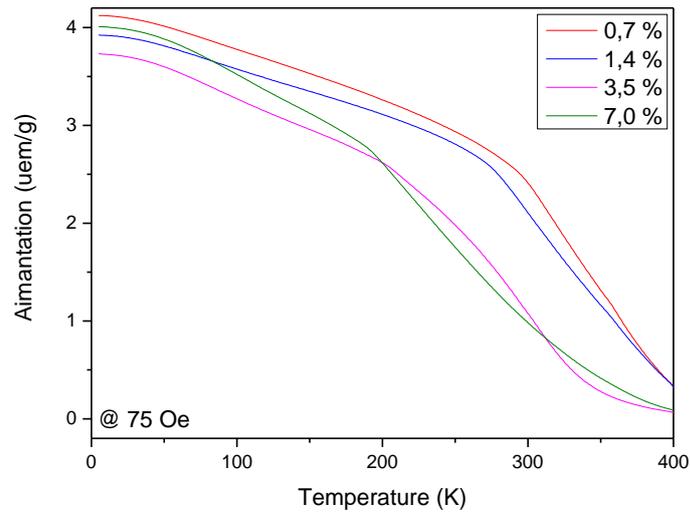


Figure 98. Courbes de refroidissement sous champ (75 Oe) des échantillons GFO 1,4 : Sc

Les températures de Néel obtenues sont reportées dans le Tableau 25. La méthode utilisée a été l'intersection des deux tangentes.

% Sc nominal	0,7%	1,4%	3,5%	7,0%
T_N	> 400 K	> 390 K	355 K	348 K

Tableau 25. Valeurs de la température de Néel mesurée en fonction du taux de substitution

I. 3. Couches Minces

I. 3. a. Méthodes de dopages

Pour la réalisation des couches minces de GFO dopées au scandium, deux approches ont été utilisées. On a tout d'abord utilisé d'une « multicible », *i.e.* une cible de GFO non dopée en association avec une cible d'oxyde de scandium Sc_2O_3 , plus une cible de Ga_2O_3 pour forcer le remplacement seul du fer par le dopant (Figure 99).



Figure 99. Schéma de la multicible utilisée pour le dépôt des couches de GFO 1,4 : Sc

Le laser vient successivement frapper les cibles selon une séquence pré-déterminée afin d'obtenir les concentrations désirées. Cette solution s'inscrit dans une logique de flexibilité et de réduction des coûts car une unique cible de dopant pourrait permettre la réalisation

d'autant de compositions qu'il serait souhaité. La Figure 100 montre les compositions déterminées par analyses EDX des couches réalisées à l'aide de la multicible.

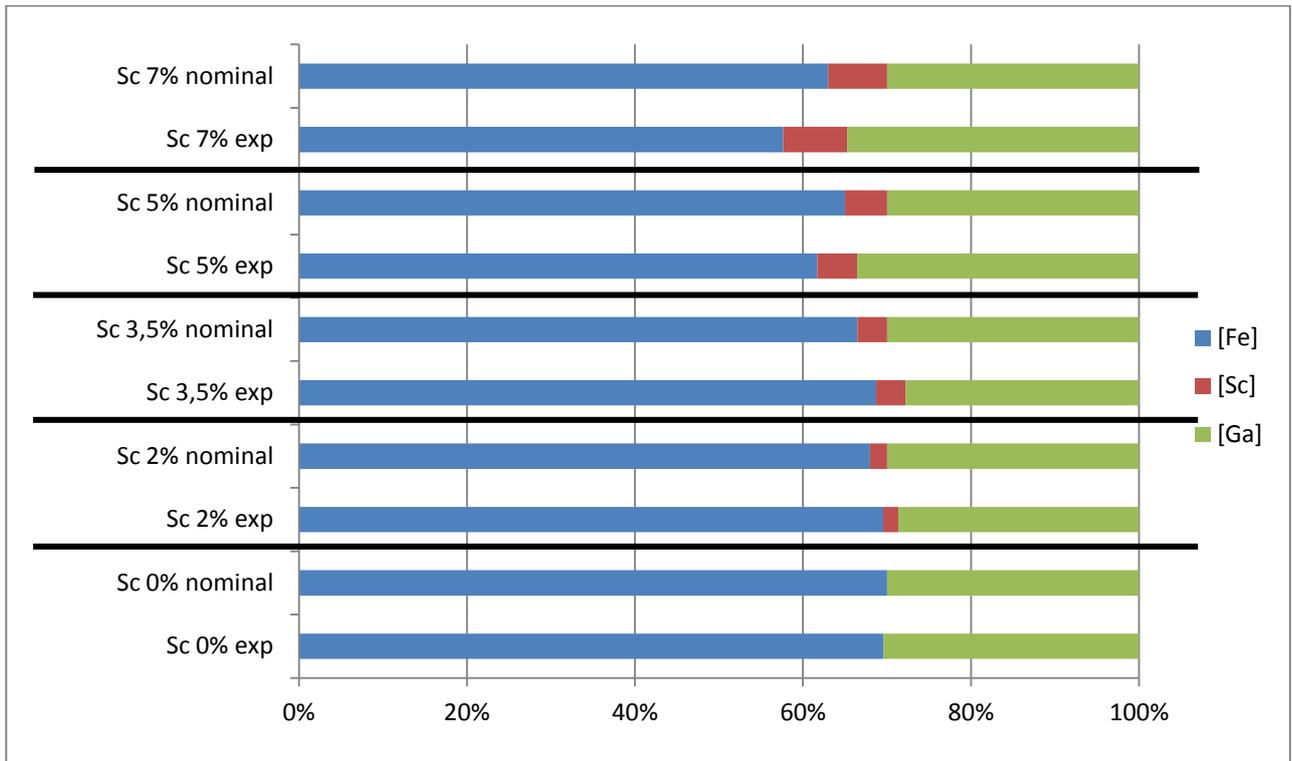


Figure 100. Compositions des couches minces obtenues à l'aide de la multicible

Si les taux de scandium obtenus sont en bon accord avec ceux visés, il n'en va pas de même pour les ratios Fe/Ga. Même si les écarts ne sont pas dramatiquement élevés, cela peut être un problème dans le suivi de l'impact des propriétés magnétiques par le dopage. En effet, on souhaitait garder le taux de gallium constant afin de pouvoir conclure sur la substitution seule du fer par le scandium.

Pour pallier à ce défaut, l'alternative a consisté en l'utilisation de monocibles (élaborées selon le procédé explicité dans le chapitre précédent), où le dopant (dans notre cas l'oxyde de Scandium Sc_2O_3) est directement inséré au cours du mélange des poudres aux quantités souhaitées. Il est alors nécessaire d'élaborer autant de cibles que de compositions visées. Comme présenté dans la Figure 101, les compositions obtenues par cette méthode sont plus satisfaisantes que dans le cas précédent.

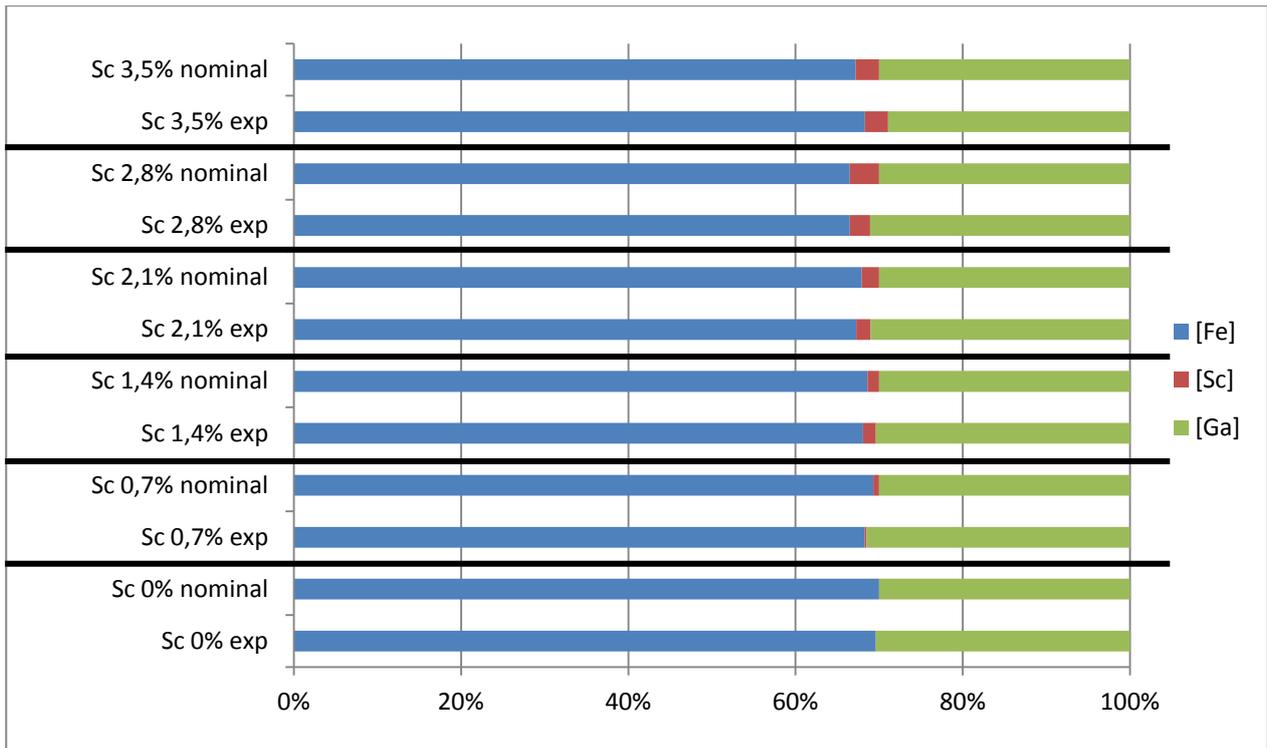


Figure 101. Compositions des couches minces obtenues à l'aide des monocibles

I. 3. a. ii) Analyses chimiques

Afin de s'assurer de ces résultats, surtout pour les faibles taux de dopages où les quantités mises en jeu sont à la limite de détection de cette technique, des analyses chimiques ont été réalisées pour certaines couches par A. Boos et P. Ronot (Laboratoire de chimie analytique et minérale de l'ECPM). Pour ce faire, les couches minces ont été plongées dans une solution acide (HNO_3/HCl) afin de solubiliser les espèces. On s'est assuré que le substrat d'YSZ n'était pas mis en solution par ce milieu d'attaque. Les espèces ont ensuite été quantifiées par ICP-AES (Activa, Jobin Yvon Horiba). Les résultats sont reportés dans le Tableau 26, où l'on peut voir que les taux de substitution visés ont été atteints avec une assez bonne précision.

% Sc Visé	Méthode	Sc/Fe+Sc nominal	Sc/Fe+Sc expérimental (MEB)	Sc/Fe+Sc (analyse chimique)
0,7%	Monocible	0,010	0,004	0,007
1,4%	Monocible	0,020	0,022	0,014
2,0%	Multicible	0,029	0,025	-
2,1%	Monocible	0,030	0,025	0,021
2,8%	Monocible	0,040	0,039	-
3,5%	Monocible	0,050	0,035	0,034
3,5%	Multicible	0,050	0,048	-
5,0%	Multicible	0,071	0,071	-
7,0%	Multicible	0,100	0,116	-

Tableau 26. Rapports Sc/Sc+Fe visés et expérimentaux

I. 3. b. Propriétés structurales

Les différences au niveau de la composition ayant été établies entre les deux méthodes, il a paru intéressant de voir si les propriétés physiques des couches déposées seraient impactées par la méthode d'élaboration. Les diffractogrammes des couches sont présentés en Figure 102.

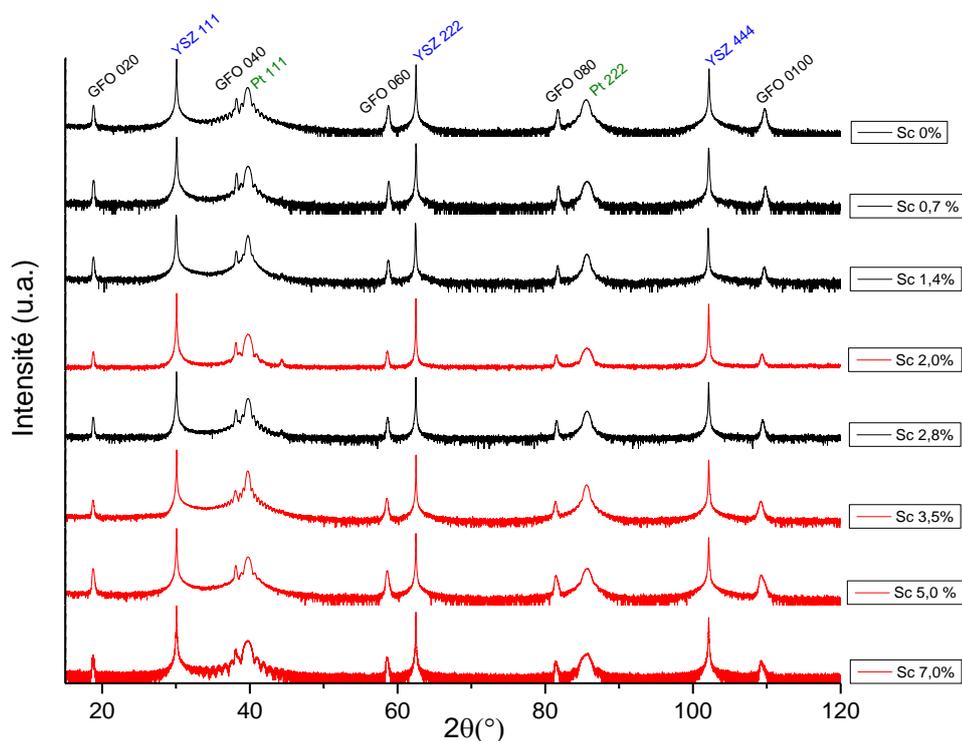


Figure 102. Diffractogrammes de rayons X des différents films minces de GFO 1,4 : Sc élaborés. Les courbes noires correspondent aux échantillons élaborés à l'aide des monocibles, les courbes rouges à ceux élaborés à partir de la multicible. Le pic à 44° est dû au porte échantillon utilisé (cf. chapitre 3)

Toutes les courbes montrent l'obtention d'une phase de GFO orientée $(0k0)$ sur le Pt monocristallin (111). Par une observation plus précise des pics à hauts angles (0100 en particulier) comme présenté en Figure 103, on peut remarquer deux tendances : d'une part le déplacement des pics de diffraction du GFO vers des angles plus faibles, signe de l'augmentation du paramètre de maille b ; d'autre part, pour une composition supérieure à Sc 3,5% un dédoublement du pic (0100) de GFO apparaît et on peut le déconvoluer en deux signaux distincts. Les pics étant observés aux mêmes positions que les pics de la phase orthorhombique principale, et aucun pic supplémentaire n'étant apparu, on peut conclure qu'on est en présence de deux phases orthorhombiques de GFO, avec des compositions différentes.

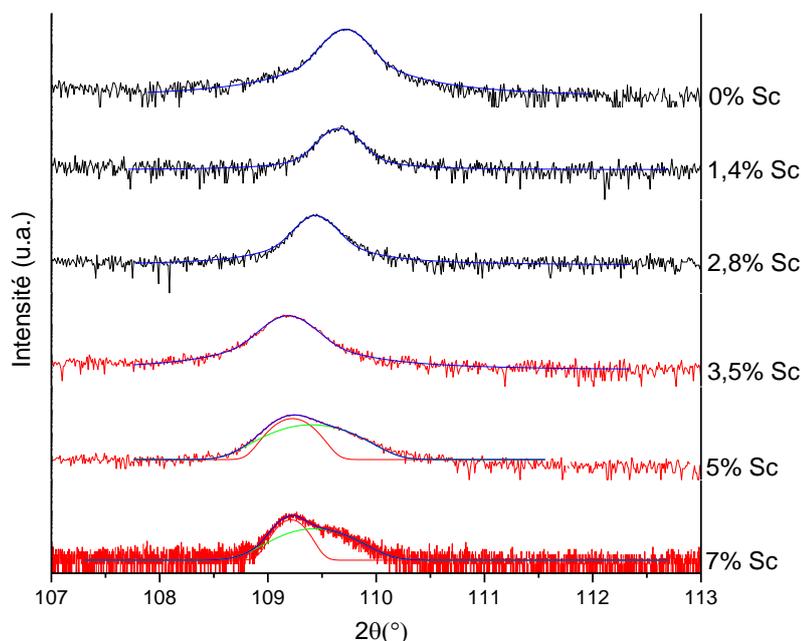


Figure 103. Evolution de la position du pic (0100). Les courbes noires correspondent aux échantillons élaborés à l'aide des monocibles, les courbes rouges à ceux élaborés à partir de la multicible

L'exécution de Φ -scans (Figure 104) sur les couches minces dopées au Scandium ne présentant pas de phase secondaire montre toujours six pics séparés de 60° , signe qu'il y a conservation des trois variants cristallographiques déjà observés sur les couches minces non dopées. Cette observation est indépendante du type de cible utilisée pour l'élaboration.

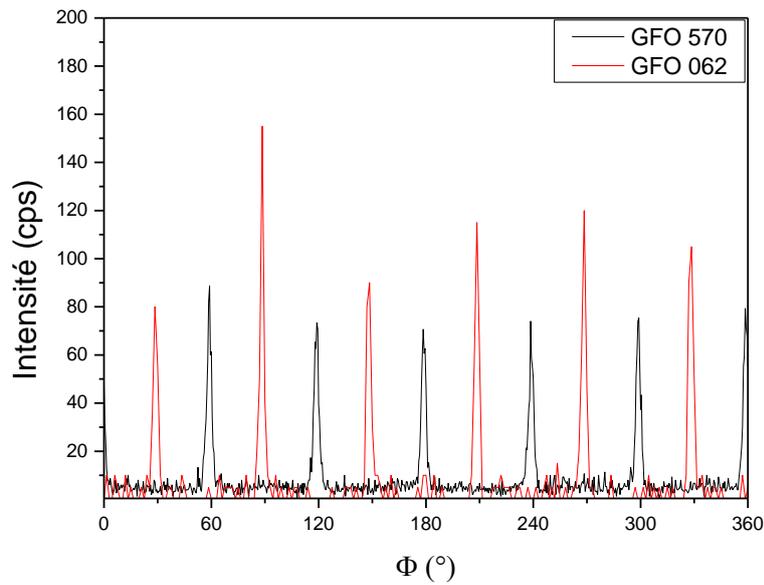
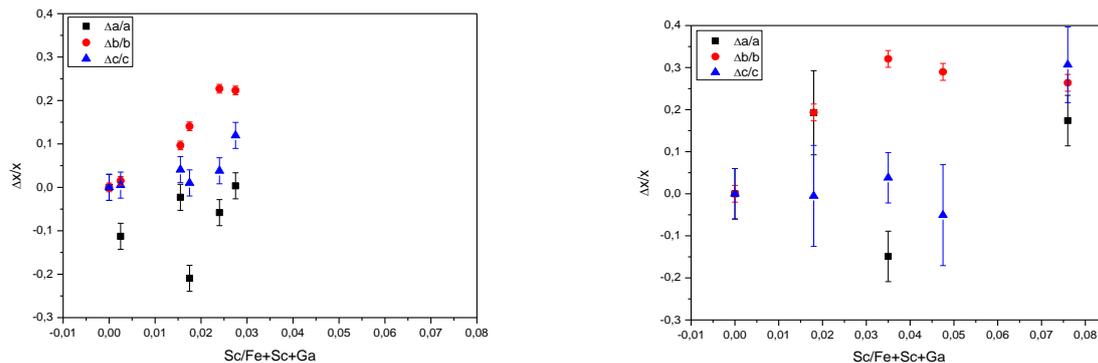


Figure 104. Φ -scans des nœuds $\{570\}$ et $\{062\}$ d'une couche de GFO 1,4 : Sc

L'exécution de cartographies du réseau réciproque sur les nœuds $\{570\}$ et $\{062\}$ (dans le groupe d'espace $Pc2_1n$) des couches de GFO dopées au scandium permet d'obtenir les valeurs des trois paramètres de maille. Sur les courbes de la Figure 105 sont tracées les évolutions relatives de ces paramètres de maille par rapport à celles obtenues pour la composition GFO 1,4 non dopée, en fonction du taux de scandium.



a)

b)

Figure 105. Evolutions relatives des paramètres de maille en fonction du taux de substitution des couches de GFO 1,4 : Sc réalisées à l'aide (a) des monocristaux (b) de la multicristalline

Le rayon ionique du scandium étant plus élevé que celui du fer, une augmentation du volume de la maille est attendue. Néanmoins, afin d'influer sur la polarisation du matériau, la déformation de la maille doit être anisotrope. Les résultats indiquent l'existence d'une telle

anisotropie, avec une augmentation du paramètre de maille selon l'axe b plus importante que celle suivant les deux autres axes situés dans le plan de la couche. De plus, les résultats de la déformation confirment ce qui avait été mis en évidence pour les observations en mode symétrique, *i.e.* d'un point de vue structural, le choix des cibles ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés structurales des couches.

I. 3. c. Caractérisations magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été étudiées par magnétométrie SQUID. Tout d'abord, on s'est intéressé à l'impact de la substitution du fer par le scandium sur la température de Néel. Par cette opération on dilue la maille magnétique en réduisant le nombre d'interactions de superéchange Fe – O – Fe. La diminution de la température de Néel par rapport à un échantillon non dopé ayant une température de transition avoisinant 360 K est visible sur la Figure 106.

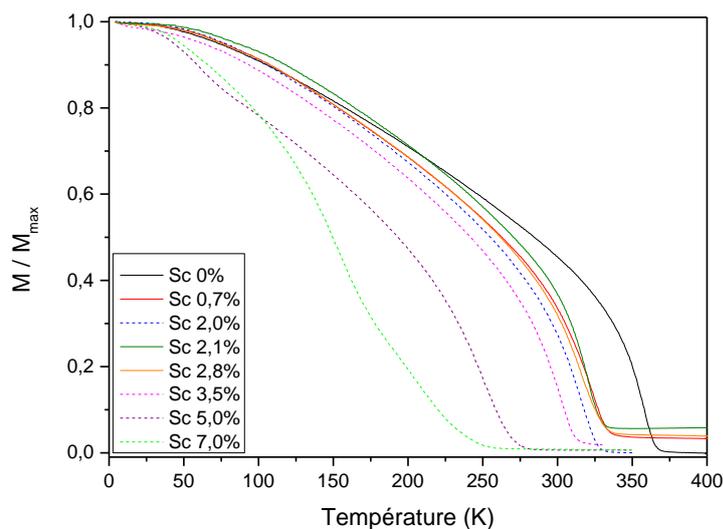


Figure 106. Courbes de refroidissement sous champ (50 Oe) des films minces de GFO 1,4 : Sc
 Les valeurs relevées vont de 330 K pour l'échantillon le moins dopé, à 230 K pour la couche comportant un taux de substitution de 7%. Il est intéressant de noter que tous les composés monophasés présentent une température de Néel supérieure à l'ambiante. Les valeurs de températures de transition magnétique sont reportées dans le Tableau 27. L'échantillon à 2% de substitution réalisé par multicible présente une température de Néel plus élevée que d'autres échantillons contenant moins de Sc. Cette anomalie peut s'expliquer par un ratio Fe/Ga plus important que souhaité, comme indiqué dans les mesures de compositions EDX.

% Sc	Méthode	Tn (K) [Méthodes des dérivées]	Tn (K) [Méthodes des tangentes]	Hc @5K (Oe)	Mr @5K (emu/cm ³)	Hc @295K (Oe)	Mr @295K (emu/cm ³)
0,0	-	360	366	3096	137	1187	55
0,7	Monocible	330	333	3016	112	347	33
2,0	Multicible	332	327	3147	118	319	25
2,1	Monocible	325	329	3040	122	324	38
2,8	Monocible	320	331	2964	100	367	27
3,5	Multicible	311	312	3295	103	84	6
5,0	Multicible	260	270	2414	89	25	1
7,0	Multicible	230	237	2590	79	/	/

Tableau 27. Valeurs magnétiques caractéristiques pour les différents taux de substitution

Les cycles d'hystérèses à 5 K et à 295 K sont présentés en Figure 107. Les valeurs caractéristiques de champs coercitifs et d'aimantation à rémanence et à saturation sont récapitulées dans le Tableau 27. Comme dans le cas des couches minces non dopées, on assiste à un pincement des cycles à très bas champ, phénomène déjà mentionné dans la littérature pour GFO, comme il l'a été précisé dans le Chapitre 2.

La substitution du fer par le scandium a bien un impact sur les propriétés magnétiques du GFO puisque les valeurs de températures de transition magnétique diminuent avec la quantité de scandium. Néanmoins, pour les dopages ne conduisant pas à l'apparition d'une phase secondaire (< 5%), le caractère ferrimagnétique du GFO est conservé au-dessus de la température ambiante, avec des cycles d'hystérèses bien définis.

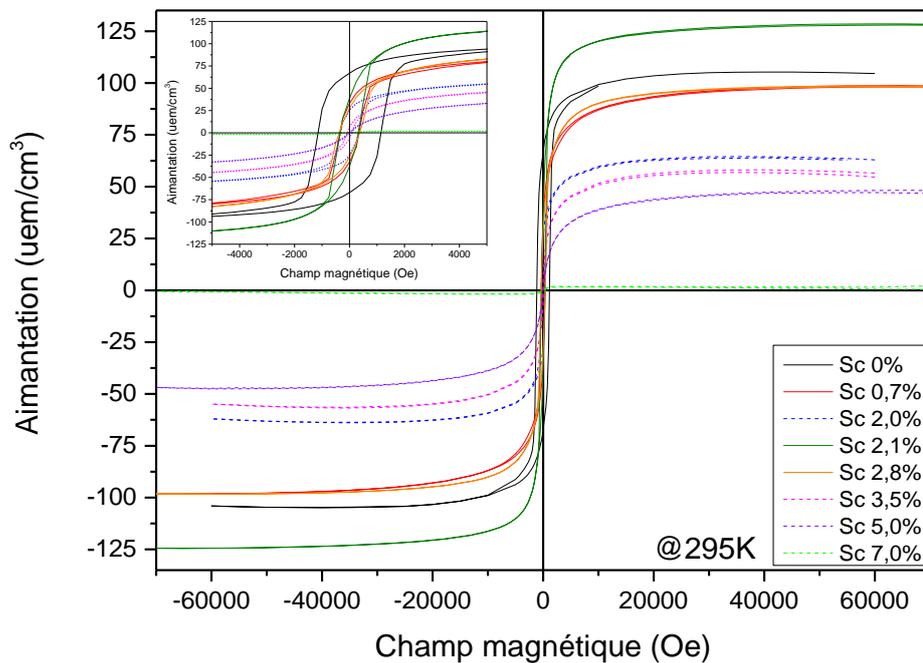
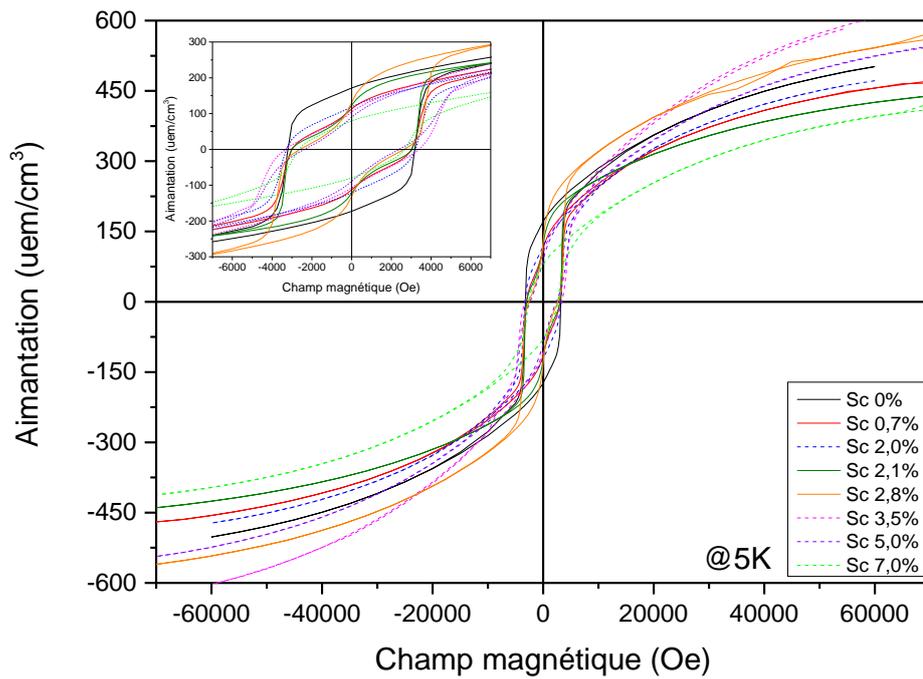


Figure 107. Courbes d'hystères magnétiques à 5 K (haut) et à 295 K (bas) des couches minces de GFO 1,4 : Sc

I. 3. d. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces ont été caractérisées par S. Cherifi à l'IPCMS.

Les électrodes supérieures sont en Au, avec une taille de quelques centaines de μm^2 .

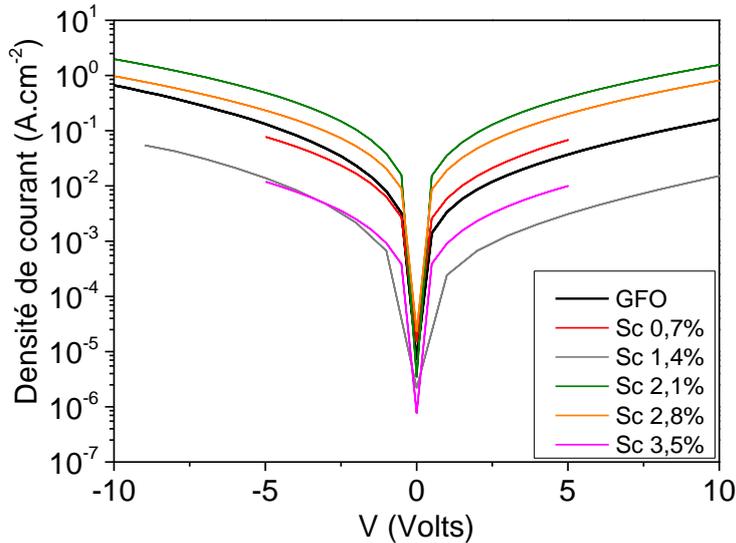


Figure 108. Courbes I-V des courants de fuite au sein des couches minces de GFO 1,4 : Sc

Les courbes I-V présentées en montrent que le scandium n'a pas d'effet sur les courants de fuite des couches minces. Les valeurs observées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur le GFO non dopé. Des mesures ferroélectriques $P(E)$ ont tout de même été effectuées à température ambiante à une fréquence de 2,5 kHz à l'aide d'un analyseur TF 2000 (AixCCT).

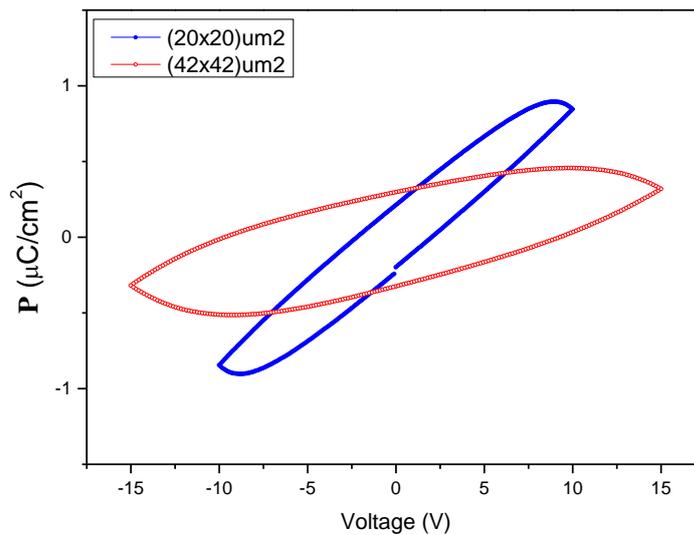


Figure 109. Courbes de polarisation (pour différentes tailles d'électrodes) mesurées pour l'échantillon GFO 1,4 : Sc 2,1 % et représentatif de l'ensemble des couches de GFO 1,4 : Sc

Les courbes de polarisation (Figure 109) obtenues sont arrondies et ne présentent pas de saturation, ce qui est caractéristique d'un matériau non-ferroélectrique (comme dans le cas dans les échantillons non dopés).

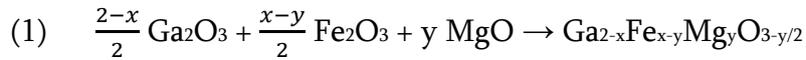
II. Dopage au magnésium

II. 1. Motivations de la substitution

Les difficultés de caractérisation des propriétés électriques des couches minces proviennent du niveau élevé des courants de fuite. Dans les couches de GFO, l'hypothèse la plus probable pour expliquer l'origine de ces courants de fuite serait une sous-stœchiométrie en oxygène inhérente à la méthode de dépôt. Cette sous-stœchiométrie en oxygène engendrerait la réduction de certains Fe^{3+} en Fe^{2+} pour respecter l'équilibre des charges. La présence du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ va diminuer la résistivité électrique des couches en permettant un mécanisme de conduction par saut ("hopping")⁵ d'électrons d'un cation de fer à un autre. Ce mécanisme de conduction va se superposer à la réponse électrique intrinsèque du matériau et fausser les courbes mesurant l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique (courbes P-E) obtenues. De tels comportements ont été observés auparavant⁶ dans des systèmes tels que BiFeO_3 , YMnO_3 , ou encore $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. De nombreuses études ont été entreprises dans le but de comprendre les mécanismes de fuites dans les milieux ferroélectriques⁷, et l'une des solutions les plus utilisées pour réduire les courants de fuite réside dans le dopage de la structure par substitution.^{8,9,10,11} Nous avons choisi de tenter de réduire les courants de fuite par substitution en utilisant le magnésium. En effet, tandis que le fer peut se trouver sous différentes valences, cet élément possède une valence unique. Notre but est donc de trouver le taux de substitution optimal pour que l'intégralité du fer divalent soit remplacée par du magnésium divalent. Cela devrait permettre la suppression du mécanisme de conduction par saut. Les rayons ioniques des deux espèces étant proches, aucun changement important du point de vue structural ne devrait être observé, au moins pour des taux de dopages restant relativement faibles (inférieurs à 10%).

La méthode d'élaboration des cibles reste la même que décrite dans le chapitre 4, à la différence qu'est introduit dans le mélange des poudres une certaine quantité d'oxyde de

magnésium MgO (Prolabo, 99,0%) pour obtenir la quantité de magnésium souhaité dans la cible, selon la réaction suivante



On présentera dans un premier temps les résultats concernant le matériau GFO dopé au magnésium (noté GFO : Mg y% dans la suite) sous forme massive. De même que pour le matériau non dopé, l'élaboration de poudres a permis la fabrication de pastilles frittées utilisables en tant que cibles d'ablation laser. Les résultats concernant les couches minces de GFO dopées au Mg seront présentés dans un second temps.

II. 2. Matériau massif

II. 2. a. Analyses structurales

Les taux de dopages envisagés sont compris entre 0,175% et 7%. On a visé le remplacement du fer par le magnésium, mais le taux de dopage est donné en pourcentage de l'ensemble des cations de la maille (Tableau 28).

% Mg visés	0,175%	0,350%	0,525%	0,700%	1,400%	2,100%	3,500%
------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Tableau 28. Taux de dopages au magnésium envisagés

Les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les différentes poudres sont présentés en Figure 110. Les pics intenses et bien définis observés sur les diffractogrammes des poudres témoignent de la présence d'une phase orthorhombique de GFO correspondant à la fiche JCPDS 01-076-1005 pour l'intégralité des compositions étudiées. Pour les compositions de 1 à 3,5% de substitution par le magnésium, des pics supplémentaires sont observés (barres verticales noires), signe qu'une phase secondaire s'est formée. Les pics correspondent à une structure spinelle, qui peut être MgFe_2O_4 (JCPDS n° 04-011-9002), GaFe_2O_4 (JCPDS n°01-072-9576), ou toute autre composition intermédiaire. L'évolution des paramètres de maille de la phase orthorhombique en fonction du taux de substitution par le magnésium a pu être suivie par affinement structural, à l'aide du logiciel FullProf.¹² Les résultats sont présentés en Figure 111.

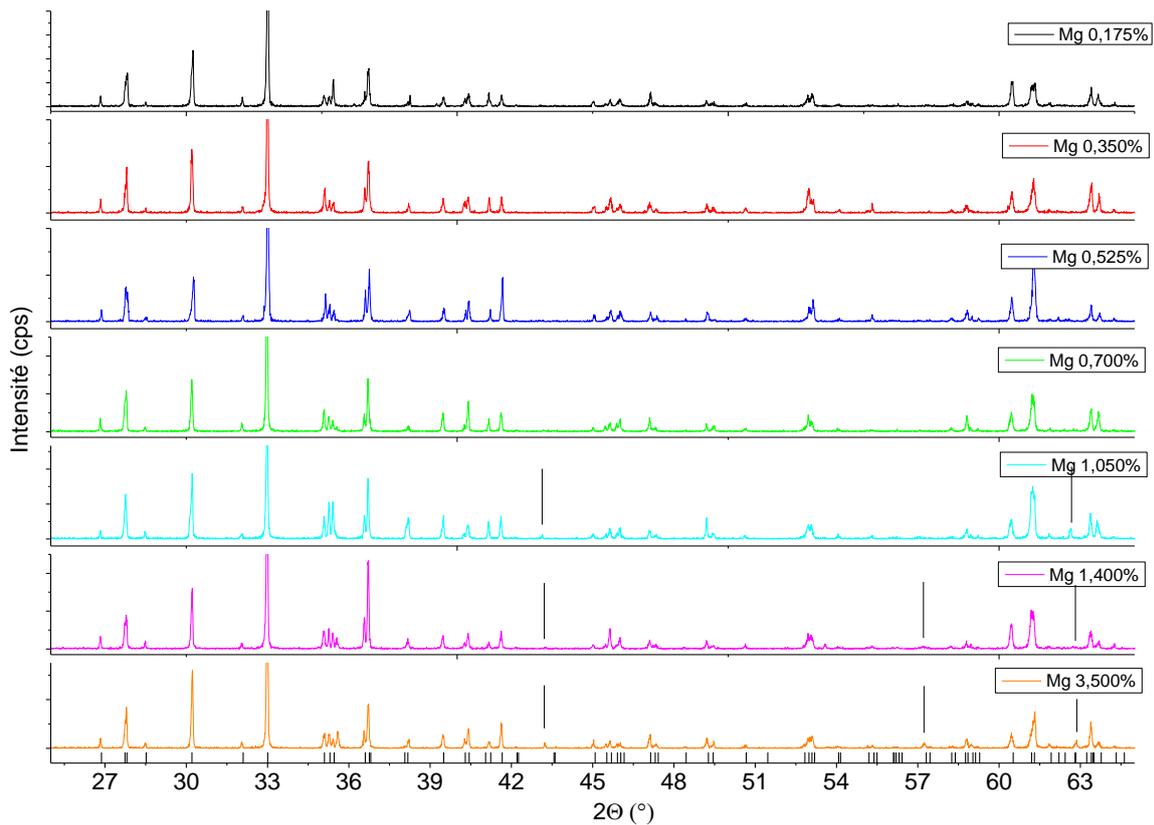


Figure 110. Diffractogrammes de différentes compositions de GFO 1,4 : Mg. Les barres verticales noires représentent les pics de la phase secondaire

On peut voir que ce sont principalement les paramètres de maille a et b qui évoluent avec la substitution du fer par le magnésium. L'évolution peut être décomposée de la manière suivante :

- de 0% à 0,5% les paramètres de maille a et b diminuent. Le cation Mg^{2+} possède en effet un rayon ionique inférieur à celui du fer (II) qu'il remplace (Mg^{2+} : 0,72 nm ; Fe^{2+} : 0,78 nm) ;
- de 0,5 à 1%, les paramètres de maille a et b augmentent à nouveau, ce qui laisse penser que le Mg^{2+} substituerait maintenant du fer (III), qui a un rayon ionique plus faible (Mg^{2+} : 0,72 nm ; Fe^{3+} : 0,65 nm) ;
- au-delà de 1% de substitution, les paramètres de maille a et b restent relativement constants. L'hypothèse la plus probable serait celle d'une insertion du magnésium dans la phase spinelle. Le paramètre de maille c suit la même évolution que les deux autres paramètres de maille, avec une amplitude toutefois légèrement plus faible. On retrouve ici la tendance observée

pour les échantillons non dopés, où la déformation avec l'ajout de fer se faisait aussi principalement selon les directions a et b.

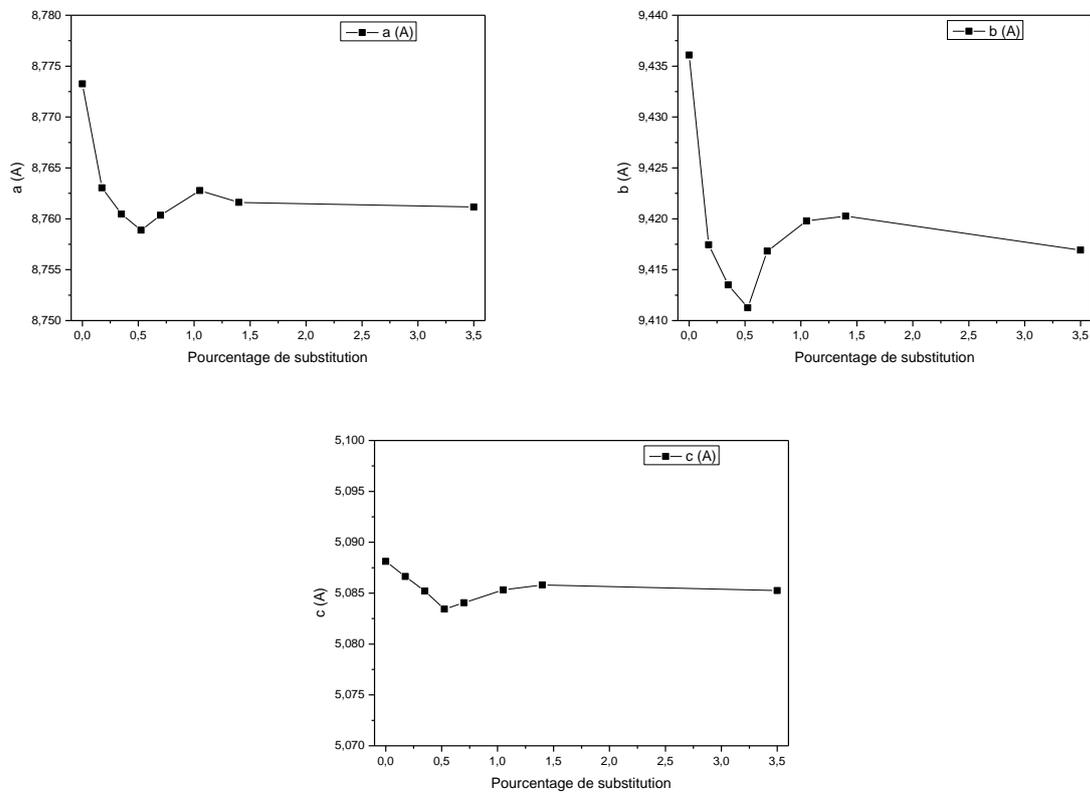


Figure 111. Evolution des paramètres de maille de la phase orthorhombique avec le taux de substitution en Mg

Les échantillons dopés au magnésium ont par la suite été analysés par microscopie électronique à balayage. La taille des grains, souvent allongés, est de l'ordre de la vingtaine de micromètres, et ne semble pas changer de manière significative en fonction du taux de dopage. Le traitement thermique relativement long et se faisant à très haute température permet d'expliquer l'importante taille des grains de la céramique. La Figure 112 est une image MEB de la surface de la pastille de GFO : Mg pour la composition $y = 0,175\%$, représentative des différentes céramiques observées.

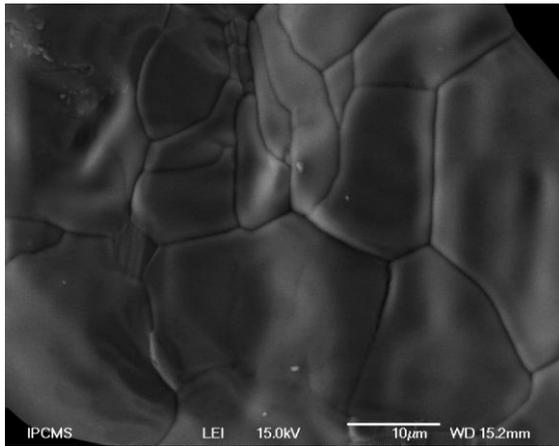


Figure 112. Image MEB de GFO 1,4 : Mg 0,175%

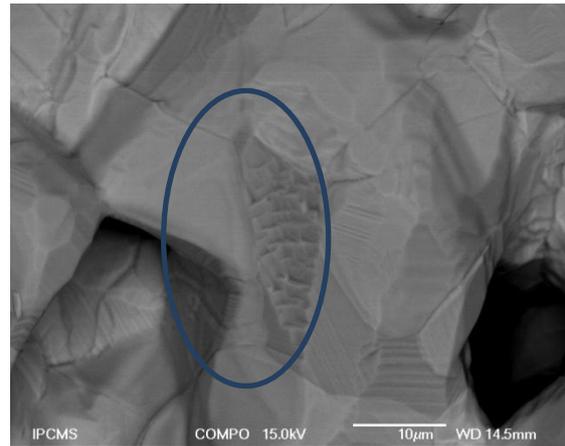


Figure 113. Image MEB d'une inclusion pour le dopage à 3,5%

Pour toutes les compositions inférieures à 1,4% de substitution par le magnésium, aucune phase secondaire n'est observée par MEB. La Figure 113 présente une zone avec un contraste différent (entourée en bleu sur la figure), qui est en réalité, au vu de l'analyse par EDX effectuée sur cette dernière, une inclusion de $MgFe_2O_4$. Les compositions nominales des échantillons, ainsi que les compositions expérimentales obtenues par analyses EDX, sur la tranche et à la surface des pastilles (Tableau 29).

Taux visé	Surface des pastilles		Cœur des pastilles	
	Mg/Fe+Ga nominale	Mg/Fe + Ga par EDX	Mg/Fe+Ga nominale	Mg/Fe + Ga par EDX
0,18%	0,002	0,000	0,002	0,006
0,35%	0,004	0,004	0,004	0,005
0,53%	0,006	0,013	0,006	0,004
0,70%	0,008	0,034	0,008	0,010
1,05%	0,011	0,002	0,011	0,000
1,40%	0,014	0,003	0,014	0,000
3,50%	0,036	0,002	0,036	0,004

Tableau 29. Tableau récapitulatif des compositions déterminées par analyse EDX

La composition en magnésium, lorsqu'en très faible quantité, est difficilement quantifiable par EDX. Ceci peut expliquer les écarts entre les valeurs attendues et observées pour ces compositions. Néanmoins, il est possible d'observer qu'entre 0,175% et 0,700%, la quantité de magnésium qui substitue le fer augmente, et se rapproche des valeurs attendues. A partir de 1,0%, la quantité de Mg déterminée par EDX est quasi-nulle. Cela est probablement dû à l'apparition de la phase secondaire (également observé pour les analyses par diffraction des

RX). Le magnésium préfère s'insérer dans MgFe_2O_4 plutôt que poursuivre la substitution du fer dans GFO. L'évolution des paramètres de maille étudiée précédemment confirme cette tendance : au-delà de 1,0%, les paramètres de maille évoluent très peu, signe que la composition est presque maintenue constante. Par ailleurs, il semblerait que la surface des pastilles (50 μm environ) soit plus riche en fer que le cœur. Il est donc nécessaire, pour l'utilisation en PLD, d'éliminer la couche de surface, soit par un léger polissage, soit par une étape de pré-ablation de la cible, qui permettra de s'approcher de la composition de départ souhaitée. La composition en fer du matériau au niveau du cœur n'est pas véritablement affaiblie, car le volume de cette « croûte » extérieure est bien plus faible que le volume du cœur de la pastille.

II. 2. b. Mesures magnétiques

Les poudres des différentes compositions ont également été analysées par magnétométrie SQUID. Les courbes de refroidissement sous champ (Figure 114) ont été acquises en deux temps : tout d'abord à l'aide du dispositif classique permettant de monter jusqu'à 400 K, ensuite l'utilisation d'un four adapté a été nécessaire pour étudier la gamme de températures 400 K – 500 K.

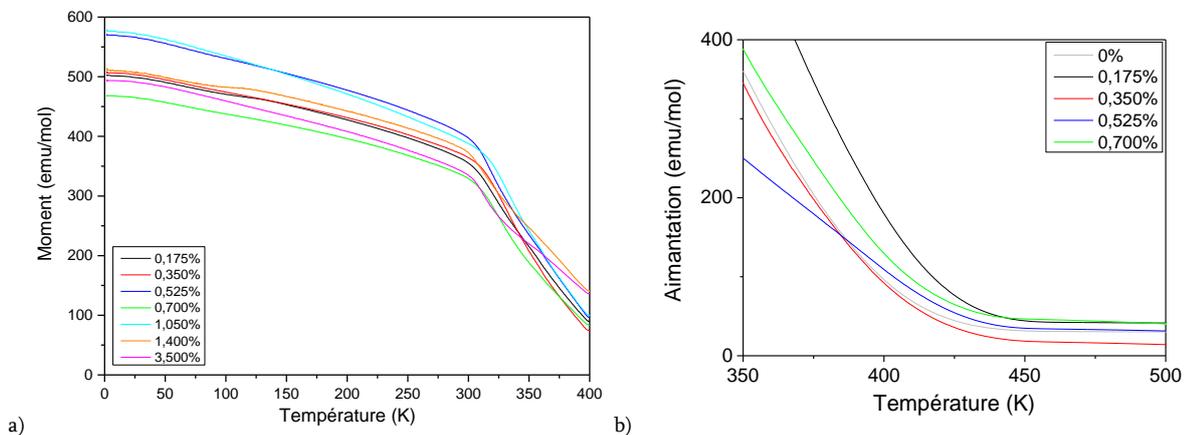


Figure 114. Courbes de refroidissement sous champ (75 Oe) des poudres de GFO dopées au magnésium pour une température comprise entre (a) 4 et 400 K et (b) entre 350 et 500 K

Les échantillons de GFO 1,4 : Mg présentent une température de Néel proche des échantillons GFO 1,4, *i.e.* aux alentours de 400K. Il ne semble pas y avoir d'autre effet notable, les légères variations observées entre les différentes compositions pouvant tout

autant être dues à l'action du magnésium qu'à des taux de fer légèrement différents entre les différents échantillons.

II. 3. Couches Minces

II. 3. a. Détermination des compositions

Les couches minces de GFO dopées au magnésium ont été élaborées par ablation laser pulsée, sous les conditions explicitées au chapitre 3. Pour rappel, on utilise des substrats d'YSZ (111), sur lesquels est déposée une couche de Pt (111) qui servira d'électrode inférieure. Puis on dépose le GFO à 830°C sous 1 mbar d'O₂ : N₂.

Les couches ont tout d'abord été analysées par EDX. Dans la Figure 115 sont présentées les compositions en éléments Fe, Ga et Mg attendues et effectivement mesurées. Le désaccord le plus fréquent est pour le rapport fer/gallium qui est parfois en décalage avec ce qui était visé.

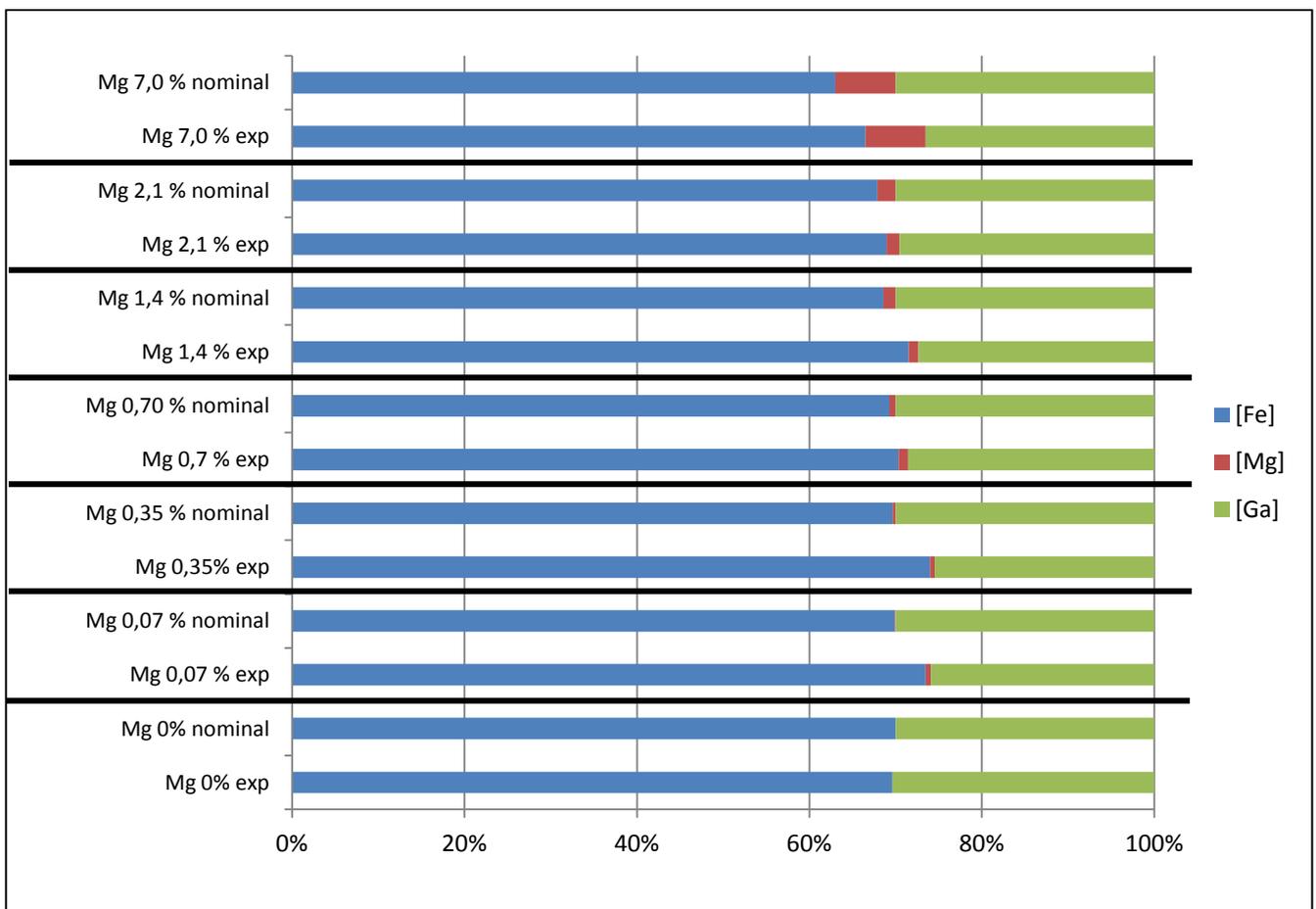


Figure 115. Diagramme des compositions des différentes couches de GFO 1,4 : Mg

% visé	Mg/Fe+Mg attendu	Mg/Fe+Mg expérimental
0,00%	0,000	0,000
0,07%	0,001	0,008
0,35%	0,005	0,007
0,70%	0,010	0,015
1,40%	0,020	0,016
2,10%	0,030	0,021
3,50%	0,050	0,044
7,00%	0,100	0,095

Tableau 30. Taux de remplacement du fer par le magnésium visés et mesurés par EDX

Les quantités de magnésium observées sont généralement en très bon accord avec les valeurs attendues, comme l'attestent les valeurs du Tableau 30, où l'on peut également voir que c'est bien principalement le fer qui est remplacé par le magnésium.

II. 3. b. Mesures structurales

Les différents films minces dopés au magnésium ont été analysés par diffraction de rayons X. Les résultats sont présentés en Figure 116. Comme dans le cas du matériau massif, une phase spinelle ($[\text{Mg,Fe,Ga}]_2\text{O}_4$) apparaît au-dessus d'un certain taux de substitution. Néanmoins, cette valeur limite de substitution de magnésium est bien plus importante en couches minces (3% contre 1% pour le matériau massif), ce qui permettra d'observer l'effet du magnésium sur une gamme de compositions plus large. En dessous de cette limite, la cristallisation selon la direction $(0k0)$ de la couche est toujours observée sur l'électrode monocristalline de platine (111), dont il est possible d'apprécier la qualité au vu des nombreuses franges d'interférence de Pendellösung.¹³ Ces franges indiquent la présence d'une cohérence optique sur toute l'épaisseur de la multicouche, sur des dimensions latérales de l'ordre du diamètre du faisceau incident de rayons X.

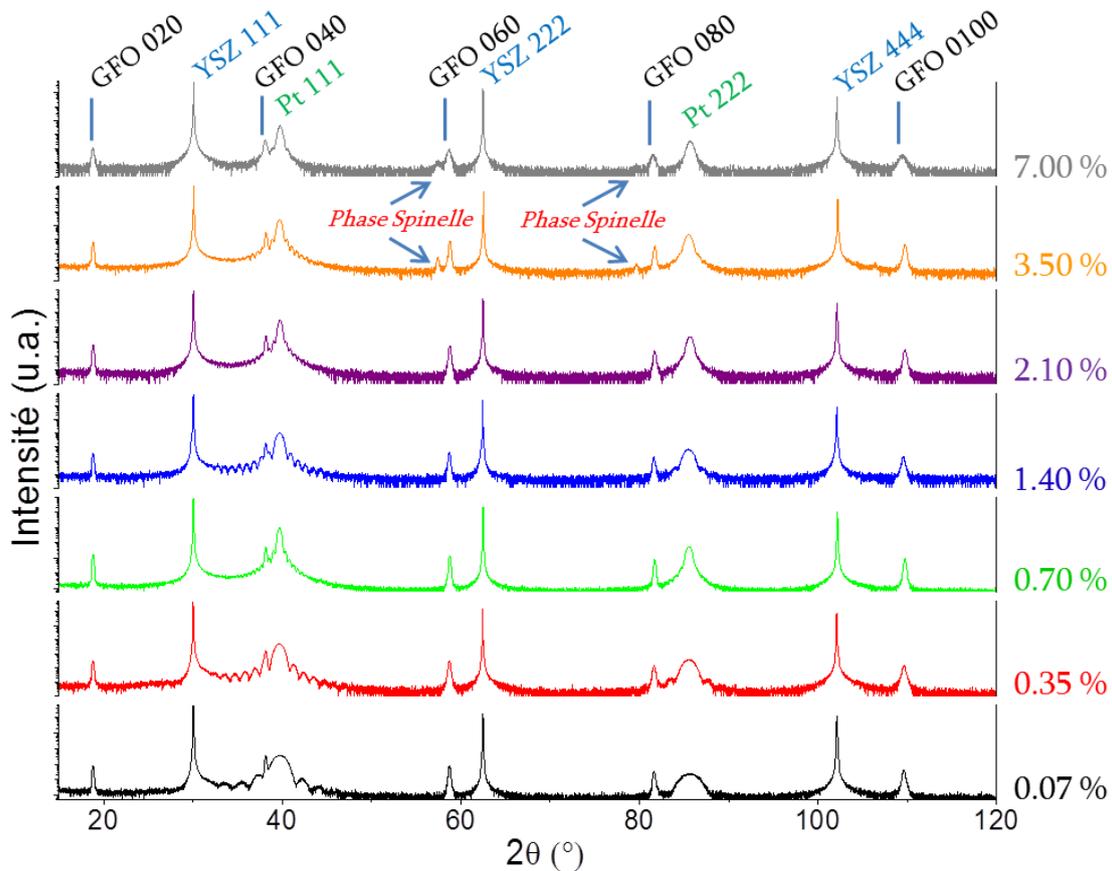


Figure 116. Diffractogrammes de rayons X des différentes couches minces élaborées

De plus, des mesures de rocking-curves (Figure 117) autour du pic principal du GFO (040) ont été réalisées sur les couches afin d'en apprécier la cristallisation. Celles-ci montrent des valeurs de largeur à mi-hauteur comprises entre 0,5° et 0,7° pour les couches monophasées, valeurs qui peuvent atteindre 1,0° pour les couches présentant la phase spinelle.

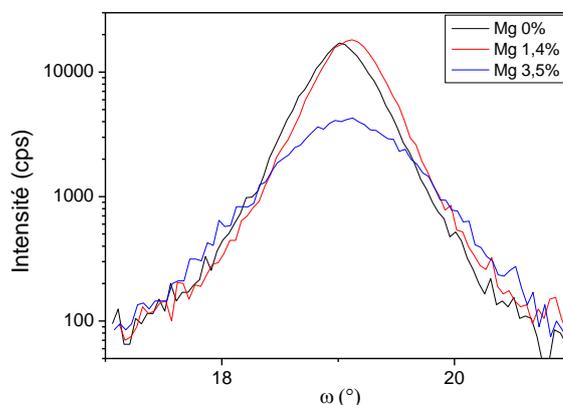


Figure 117. Rocking-curve autour du pic (040) du GFO pour les compositions GFO 1,4, GFO 1,4 : Mg 1,4% et GFO 1,4 : Mg 3,5%

Les Φ -scans des couches de GFO : Mg réalisés sur les nœuds {570} et {062} (dans le groupe d'espace $Pc2_1n$) montrent six pics (Figure 118), caractéristiques de trois variants cristallographiques équivalents dans le plan des couches.

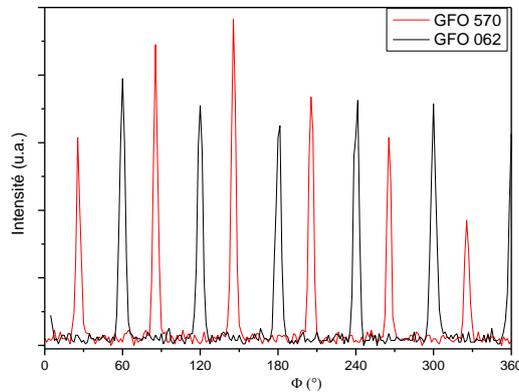
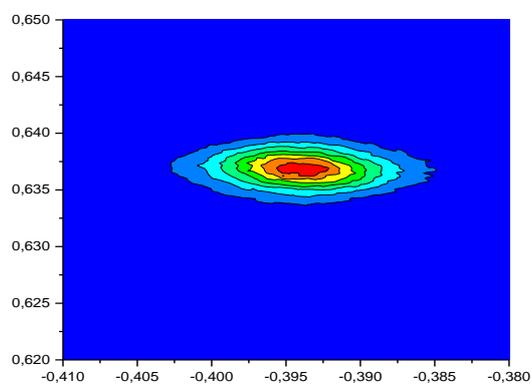
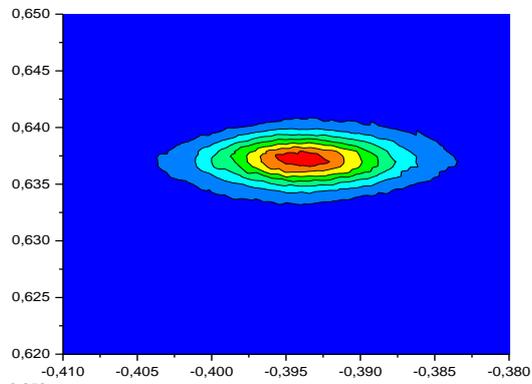
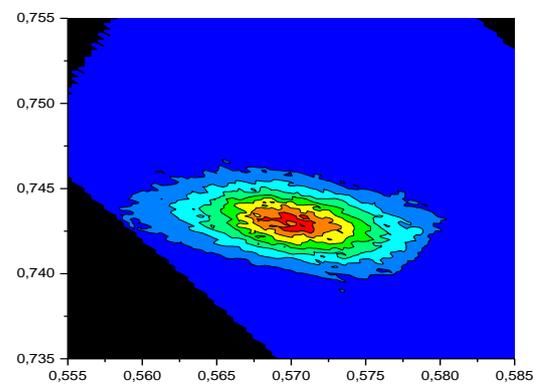


Figure 118. Phi-scans pour la couche GFO 1,4 : Mg 1,4 % autour des nœuds {570} et {062}

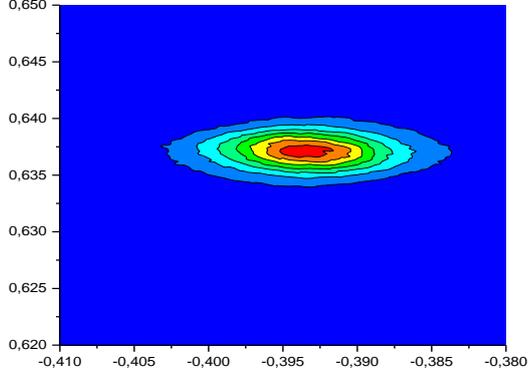
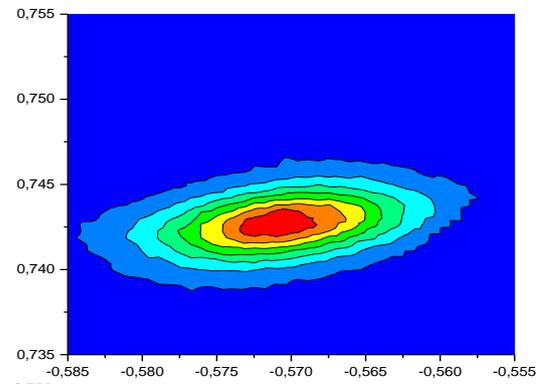
C'est sur ces nœuds spécifiques et intenses du réseau réciproque que sont réalisées les cartographies, nécessaires pour estimer l'ensemble des paramètres de maille. Les résultats sont présentés dans la Figure 119. Les échelles x et y représentent les $Q_{//}$ et Q_{\perp} permettant d'accéder aux paramètres de maille, l'échelle de couleur représentant l'intensité.



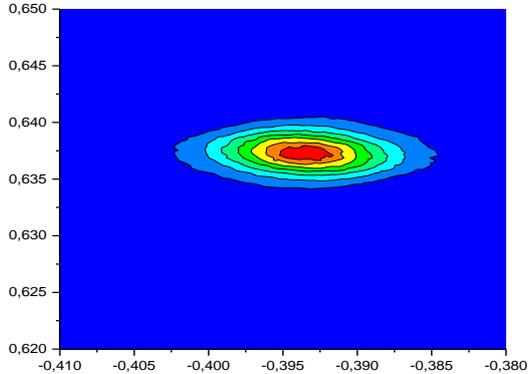
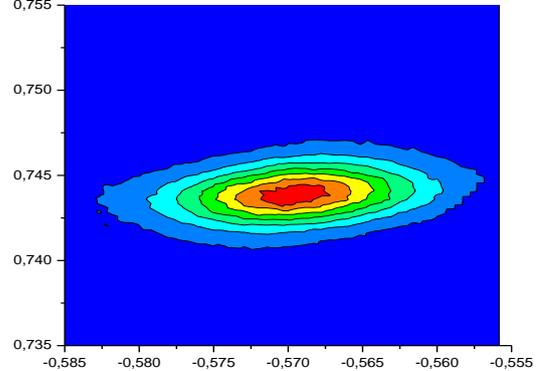
Mg 0%



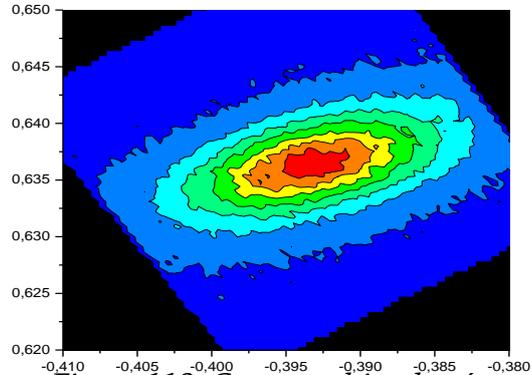
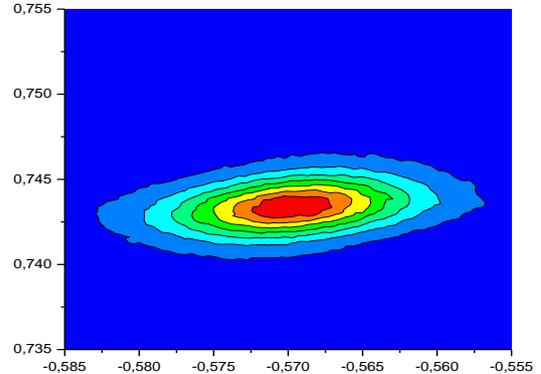
Mg 0,35%



Mg 1,40 %



Mg 2,10 %



Mg 7,00%

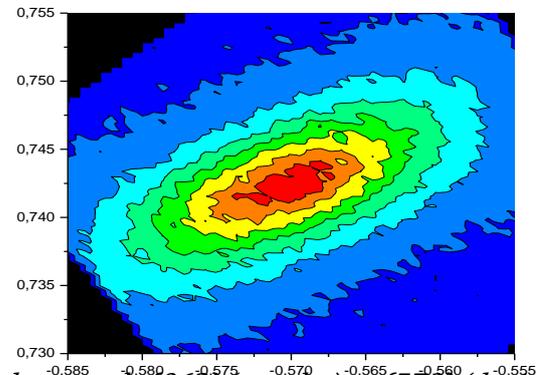


Figure 119. Cartographies du réseau réciproque sur les nœuds {062} (gauche) et {570} (droite) pour différents taux de dopage au magnésium. Les abscisses et ordonnées représentent $Q_{//}$ et Q_{\perp} (en \AA^{-1}), respectivement

L'effet attendu est le même que pour le matériau massif : d'abord une réduction de la maille car le Fe^{2+} est remplacé par du Mg^{2+} ($r_{\text{Mg}^{2+}} : 0,72 \text{ nm}$; $r_{\text{Fe}^{2+}} : 0,78 \text{ nm}$)¹, puis une fois le maximum d'insertion passé, une augmentation des paramètres de maille devrait être observée (car le rayon ionique de Fe^{3+} est inférieur à celui de Mg^{2+}). Néanmoins, cette hypothèse n'est valide que dans le cas où les différents cations mis en jeu sont tous en configuration haut spin. Il a cependant été observé par M. Bakr *et al.*¹⁴, que dans le cas de la substitution par Mn, le dopant se retrouve *a priori* en configuration bas spin. Si l'on tient compte de l'incertitude sur les mesures, il est difficile de conclure sur une tendance claire en ce qui concerne l'évolution des paramètres de maille observée expérimentalement (Figure 120).

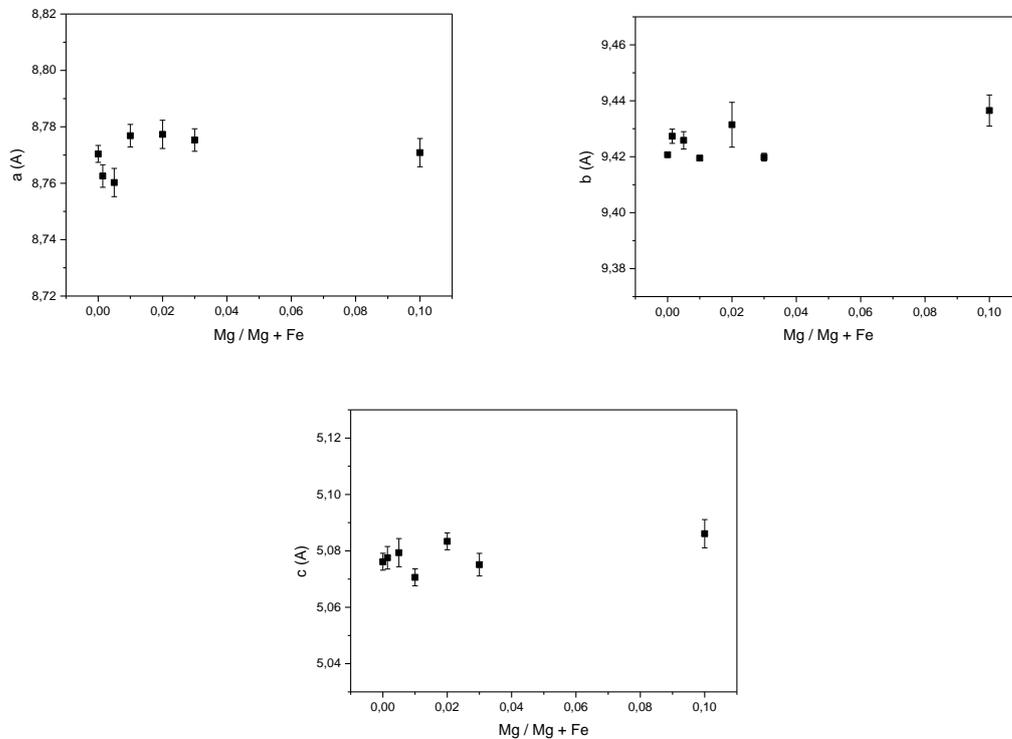


Figure 120. Evolution des paramètres de maille des différentes couches de GFO 1,4 : Mg

La substitution du fer par le magnésium n'engendre donc pas, lorsqu'elle est inférieure à 3% de modifications structurales importantes tant du point de vue de la déformation de la maille que de la qualité cristalline des couches déposées.

II. 3. c. Propriétés magnétiques

Les courbes de refroidissement sous champ pour différents taux de dopage au magnésium sont présentées en Figure 121.

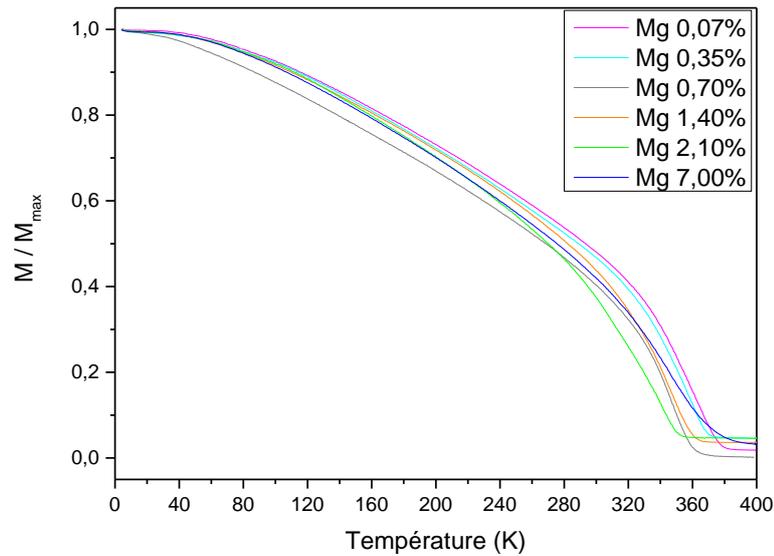


Figure 121. Mesures thermomagnétiques (sous 50 Oe) des différentes couches de GFO 1,4 : Mg

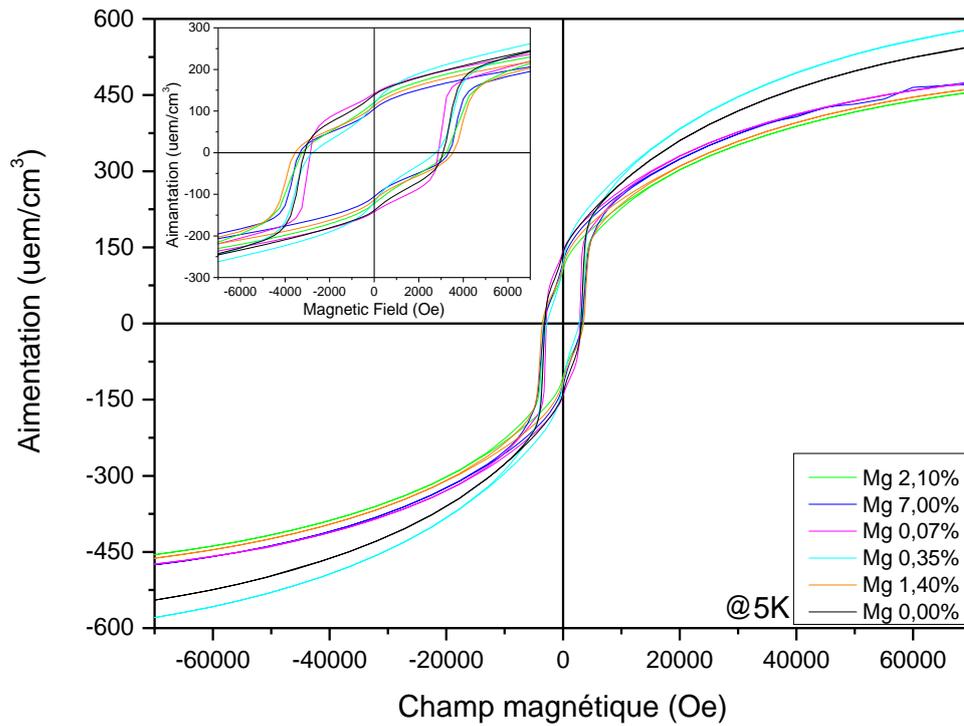
On remarque que la substitution du fer par le magnésium entraîne une légère diminution de la température de Néel, qui reste supérieure à 340 K pour toutes les compositions. Lorsque trop de Mg est inclus et qu'est observée la phase spinelle secondaire, la température de transition magnétique augmente de nouveau, signe que le GFO est de moins en moins dopé en magnésium et que la plus grande partie du dopant va en fait se placer dans la phase secondaire. Les valeurs caractéristiques pour l'ensemble des compositions sont résumées dans le Tableau 31.

% Mg nominal	Tn (K) [Méthode des dérivées]	Tn (K) [Méthode des tangentes]	Hc @5K (Oe)	Mr @5K (uem.cm ⁻³)	Hc @295K (Oe)	Mr @295K (uem.cm ⁻³)
0	360	376	3096	137	1187	55
0,07	355	369	2870	141	958	62
0,35	354	361	2761	117	776	45
1,4	345	360	3527	111	881	39
2,1	340	351	3333	104	539	34
7	346	372	3253	120	964	40

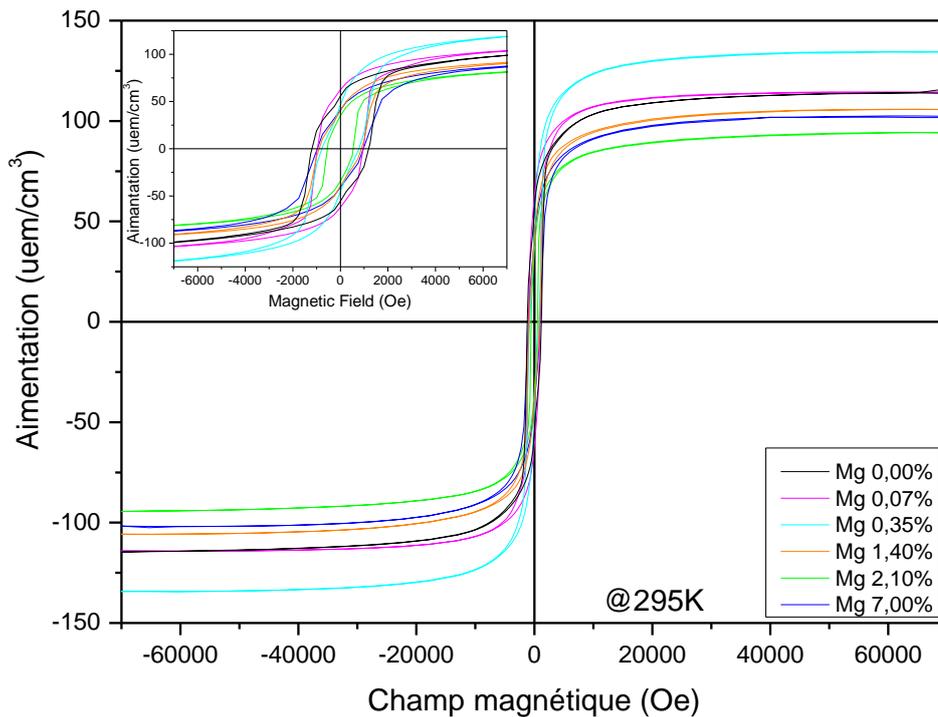
Tableau 31. Valeurs magnétiques caractéristiques des différents échantillons GFO 1,4 : Mg

Des cycles d'hystérèse similaires sont observés à 5 et à 295 K (Figure 122) pour toutes les compositions. Sur les courbes d'aimantation, on peut noter la présence du rétrécissement à

faible champ, comme il avait été observé dans les échantillons non dopés. Les tendances observées sont les mêmes pour les différentes valeurs magnétiques caractéristiques, à savoir qu'il y'a une diminution globale de celles-ci, à cause de la diminution des interactions magnétiques engendrée par l'augmentation du taux de fer substitué.



a)



b)

Figure 122. Cycles d'hystérèses des couches GFO 1,4 : Mg obtenus (a) à 5 K et (b) à 300 K

II. 3. d. Investigation des courants de fuite

II. 3. d. i. Evolution avec le dopage en magnésium

Des caractérisations électriques macroscopiques ont été réalisés par l'équipe de Salia Cherifi (IPCMS) sur les couches de GFO : Mg déposées sur les substrats de YSZ (111) // Pt (111). Les mesures de courants de fuite sont présentés dans la Figure 123 pour un échantillon de GFO non dopé, ainsi que pour trois compositions en magnésium (0,7 % ; 1,4 % et 2,1 %). La légère asymétrie observée entre les branches positives et négatives peut s'expliquer par l'utilisation de deux électrodes de natures différentes (Platine pour l'électrode inférieure, Or pour l'électrode supérieure), ceci entraînant des tensions d'extractions légèrement différentes.

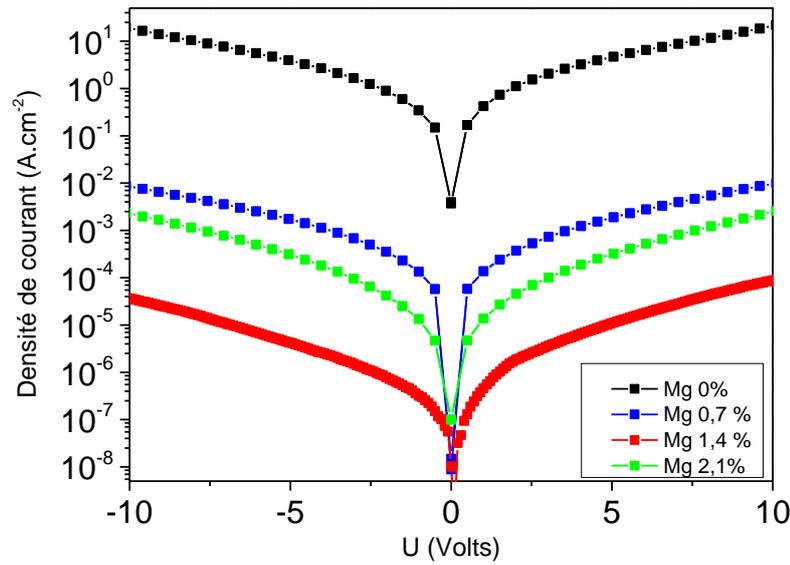
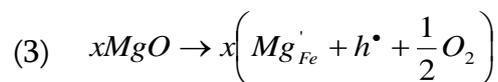


Figure 123. Courbes I-V des différentes couches GFO 1,4 : Mg

Une diminution très importante des courants de fuite est observée lorsque le taux de magnésium augmente, atteignant un minimum pour le composé GFO : Mg 1,4% avec cinq ordres de grandeur de moins que l'échantillon non dopé. Les courants de fuite augmentent ensuite pour des taux de dopage plus importants. La diminution des courants de fuite est attribuée au remplacement d'une partie de plus en plus importante des ions Fe^{2+} par des ions Mg^{2+} , rendant difficile la conduction par saut entre les différentes valences du fer. Le taux de dopage de 1,4 % semble correspondre au remplacement total des ions Fe^{2+} par les ions Mg^{2+} . Le phénomène peut-être décrit à l'aide de la notation de Kröger-Vink. La production de lacunes en oxygène lors de la formation des films minces de GFO peut s'écrire



où $V_o^{\bullet\bullet}$ est une lacune en oxygène portant deux charges positives. Fe^{3+} agit alors comme un accepteur d'électrons et est réduit en Fe^{2+} . La substitution du fer par le magnésium mène à la formation de trous par l'équation suivante



où Mg'_{Fe} représente un atome de Mg dans un site occupé par un cation de fer et h^\bullet représente une lacune électronique, qui peut ensuite se recombinaison avec un électron. Dans le cas où trop de magnésium est inséré, on a l'apparition d'une quantité de lacunes électroniques non compensées, qui peuvent à leur tour participer au mécanisme de conduction, et ainsi expliquer l'augmentation des courants de fuite pour l'échantillon à 2,1 % de substitution.

II. 3. d. ii. Mécanismes de conduction

Il nous a paru intéressant d'essayer d'identifier les mécanismes régissant la conduction dans les couches de GFO.^{15,16} Outre les modèles classiques de conduction ohmique ou ionique, trois modèles sont couramment envisagés dans les oxydes de couches minces : le mécanisme Schottky, le mécanisme de Poole-Frenkel, et enfin la conduction *limitée par charge d'espace* (SCLC pour Space Charge Limited Conduction).

- Le mécanisme Schottky est normalement présent dès lors qu'une interface métal / semi-conducteur est créée. Ceci va entraîner un alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux, créant ainsi une barrière de potentiel que les charges peuvent surmonter une fois que la tension appliquée est suffisante. L'équation caractéristique de ce phénomène est :

$$(4) \quad J_S = AT^2 e^{-\left[\frac{\Phi}{k_B T} - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{Vq^3}{4\pi K d \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right]}$$

où :

- J_S est la densité de courant,
- V la tension appliquée,
- ϵ_0 la permittivité diélectrique dans le vide,
- K est la constante diélectrique du matériau,
- A une constante, appelée constante de Richardson,
- k_B la constante de Boltzmann,
- q la charge élémentaire,
- Φ la barrière de potentiel.

On suivra donc dans ce cas l'évolution du logarithme de la densité de courant sur le carré de la température en fonction de la racine carrée de la tension appliquée. Si la courbe obtenue peut s'approximer par une droite, cela signifiera que le mécanisme de Schottky s'applique à nos couches minces.

- Le second mécanisme considéré est le SCLC, qui résulte de l'injection de charges dans la couche à un taux plus important qu'elles ne peuvent passer à travers le film. Ce phénomène est caractérisé par l'équation :

$$(5) \quad J_{\text{SCLC}} = \frac{9\mu KV^2 \varepsilon_0}{8d^3}$$

où :

- J_{SCLC} est la densité de courant,
- V la tension appliquée
- μ est la mobilité des porteurs de charge,
- ε_0 la permittivité diélectrique dans le vide,
- K est la constante diélectrique du matériau,
- d l'épaisseur du film mince.

Il sera donc intéressant de tracer l'évolution de la densité de courant en fonction du carré de la tension appliquée, et de vérifier si la courbe obtenue peut être approximée par une droite linéaire.

- Enfin, le mécanisme de Poole-Frenkel concerne des électrons piégés dans des états localisés qui peuvent, par des fluctuations thermiques locales ou une excitation, passer dans la bande de conduction et ainsi se déplacer dans le composé, avant de se trouver piégés dans un autre état localisé. Il peut donc dans ce cas y avoir des sauts consécutifs de charges entre des défauts. En considérant que la conductivité d'un matériau est exprimée par le rapport de la densité de courant sur le champ électrique appliqué, l'expression mathématique de ce mécanisme est la suivante :

$$(6) \quad \sigma_{PF} = c e \left[\frac{E_l}{k_B T} - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{Vq^3}{\pi K d \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

où :

- σ_{PF} est la conductivité de la couche ($\sigma = \frac{J}{E}$),
- V la tension appliquée,
- ϵ_0 la permittivité diélectrique dans le vide,
- K est la constante diélectrique du matériau,
- E_i l'énergie d'activation.

On tâchera donc de tracer le logarithme de la conductivité en fonction de la racine carrée de la tension appliquée. L'obtention d'une droite confirmera alors ce mécanisme de Poole-Frenkel pour la conduction observée dans ces couches minces.

Tout d'abord, nous avons vérifié si les mécanismes de conduction ohmique et ionique pouvaient vérifier les courbes obtenues. Ces mécanismes, ont pour équations caractéristiques (respectives)

$$(7) \quad J \sim E e^{\frac{-\Delta E_{ae}}{kT}} \text{ et } J \sim \frac{E}{T} e^{\frac{-\Delta E_{ai}}{kT}}$$

Ils résultent du déplacement d'électrons dans la bande de conduction ou du déplacement d'ions d'un site à l'autre de la maille, respectivement. Les tracés de la Figure 124 présentent les résultats obtenus sur une couche de GFO non dopée comme représentatifs des mesures effectuées sur l'ensemble des échantillons.

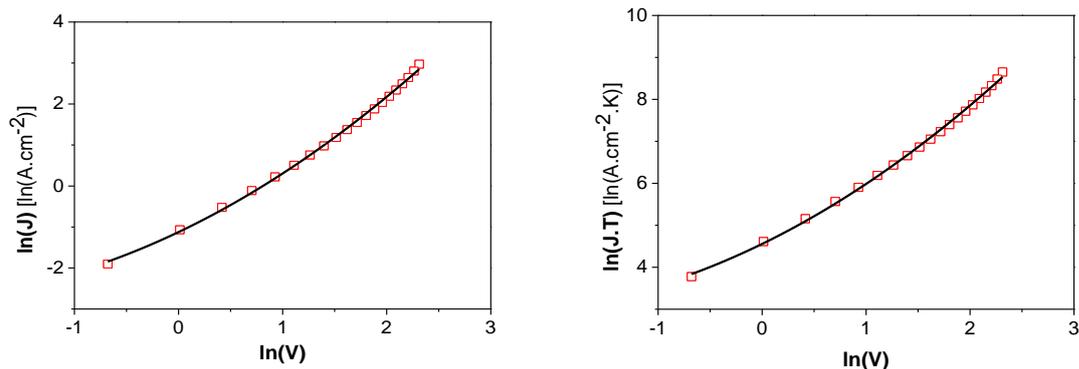


Figure 124. Tracés pour un film mince de GFO 1,4 du logarithme (a) de la densité de courant mesurée J et (b) de J/T en fonction de la tension appliquée. Le premier tracé cherche à mettre en évidence la conduction ohmique et le second, la conduction ionique

Tous les échantillons montrent la même évolution quadratique. Il est donc impossible d'associer ces mécanismes avec les courants de fuite présents dans les couches minces.

Les tracés de $J = f(V^{1/2})$ visant à vérifier l'adéquation du mécanisme de Schottky sont présentés en Figure 125. Les courbes obtenues présentent une quasi-linéarité, ce qui amène à penser que le mécanisme de Schottky serait applicable à notre système. Ce fait n'est pas surprenant puisque, comme on l'a dit précédemment, ce type de conduction apparaît dans le cas d'une interface métal (ici l'électrode supérieure d'Au) / semi-conducteur (dans ce cas, le GFO).

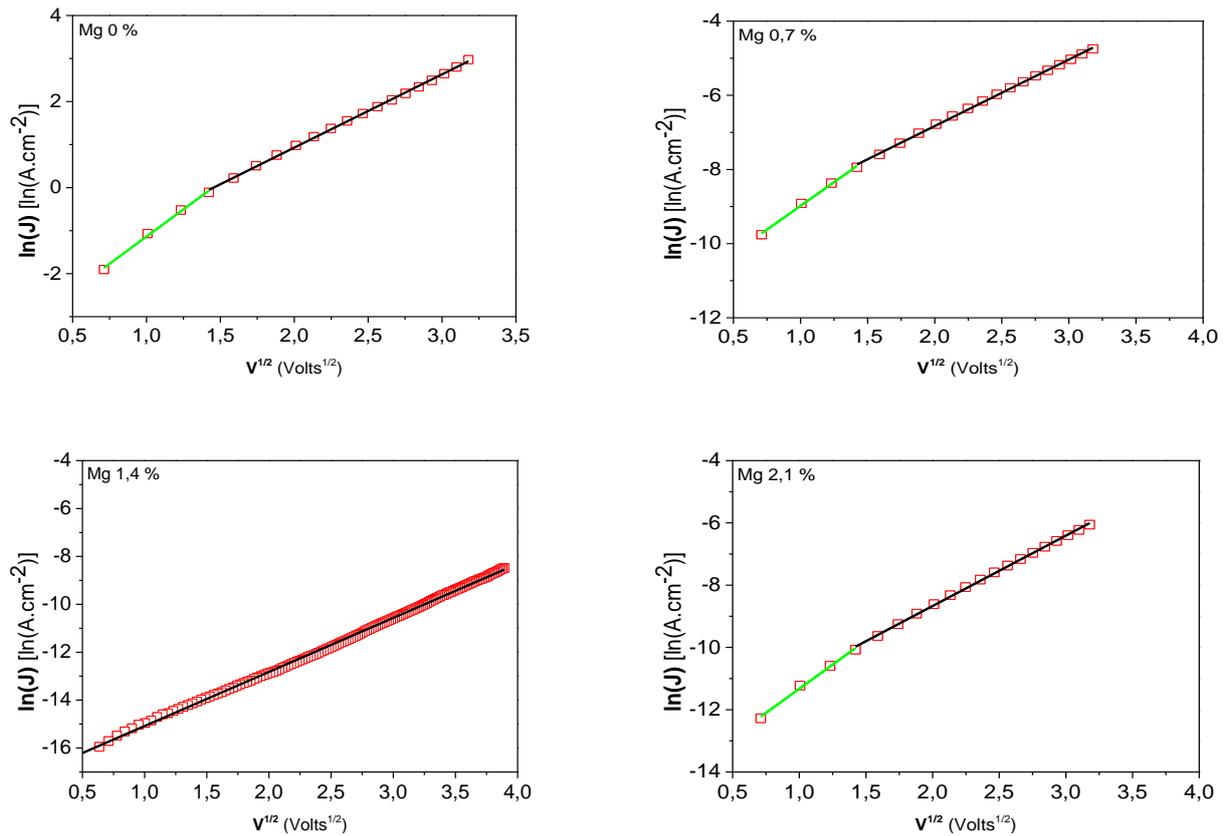


Figure 125. Courbes $J = f(V^{1/2})$ pour les différents dopages en magnésium

Les courbes permettant de juger de la validité du modèle SCLC sont tracées en Figure 126. Contrairement aux cas précédents, les courbes ne présentent pas de linéarité sur toute la gamme observée. Ce modèle ne convient donc pas aux couches étudiées.

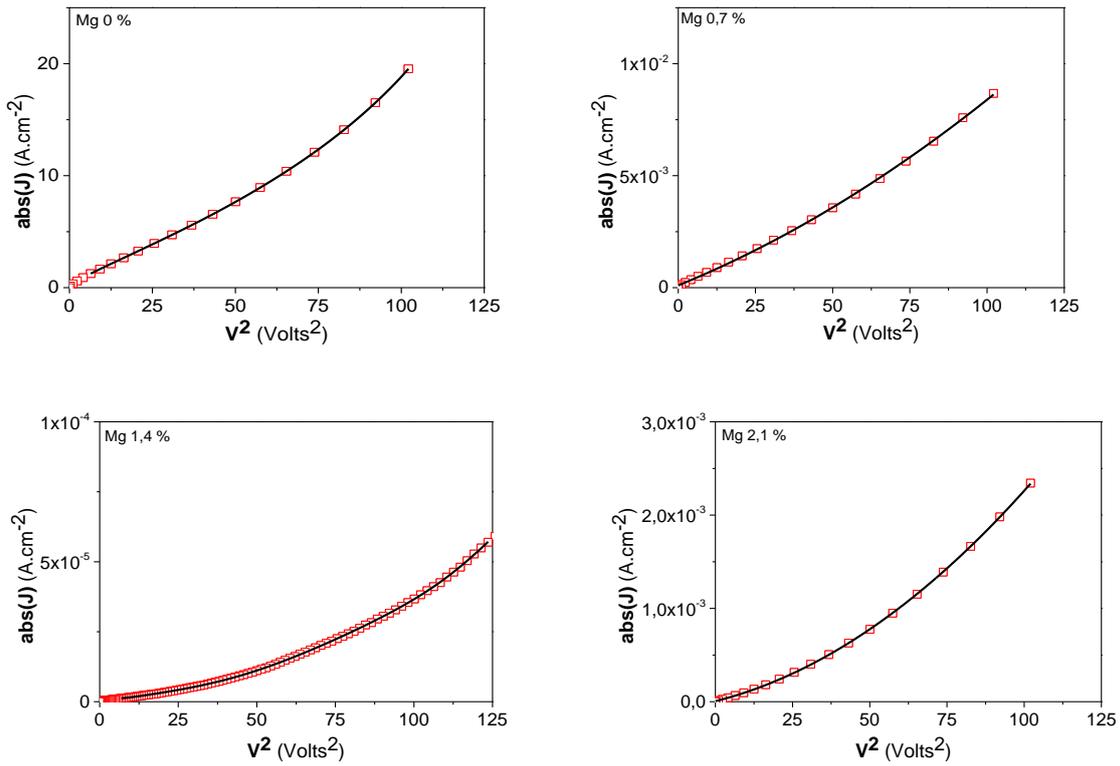
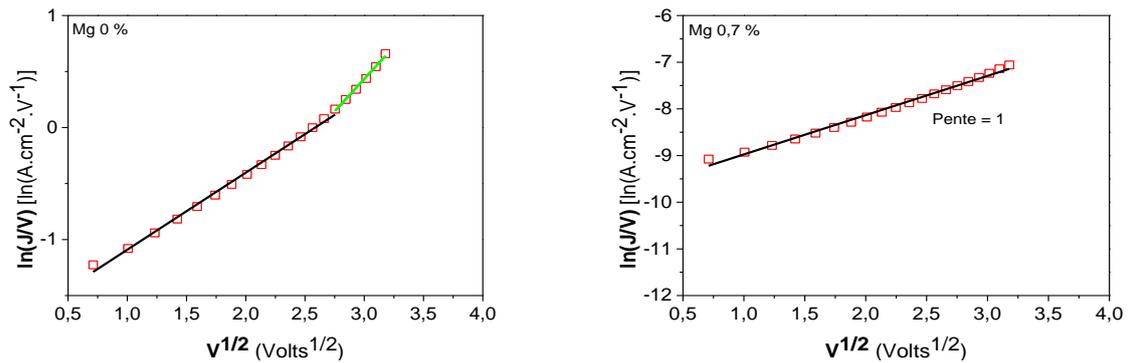


Figure 126. Tracés de la densité de courant en fonction du carré de la tension pour les couches GFO : Mg

Les courbes permettant de vérifier si le mécanisme de Poole-Frenkel s'applique dans notre cas sont tracées en Figure 127.



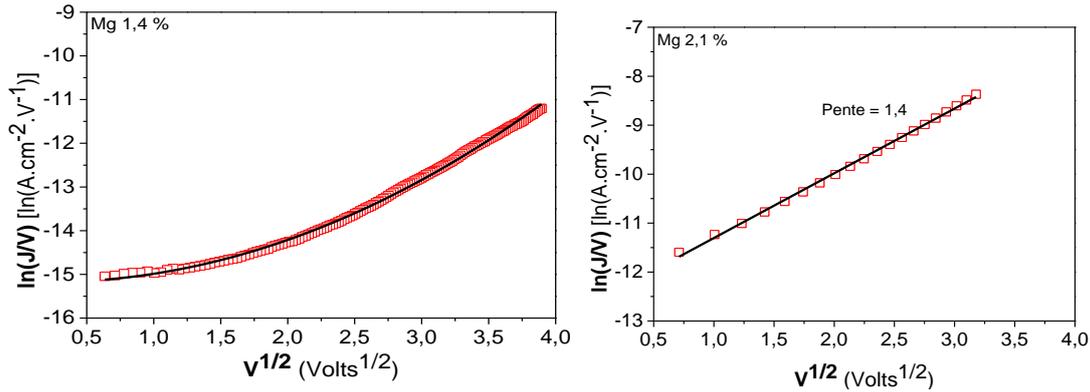


Figure 127. Tracés de la conductivité en fonction de $V^{1/2}$ pour les couches de GFO 1,4 : Mg

Les courbes obtenues sont pratiquement linéaires pour les différentes compositions étudiées, hormis pour la composition à 1,4% de substitution en Mg. Graphiquement, on pourrait conclure que le modèle de Poole-Frenkel peut expliquer le phénomène de conduction présent dans les couches minces, sauf pour la composition Mg : 1,4 %. Comme rappelé plus haut, celui-ci est dû à des électrons situés dans la bande de valence qui vont, à cause d'une perturbation énergétique locale, passer dans la bande de conduction et circuler au sein du matériau jusqu'à être piégés sur un autre atome. Le modèle de conduction par saut d'électrons (« hopping ») peut être relié à ce mécanisme de Poole-Frenkel, car les électrons passent d'un atome de fer divalent à un atome trivalent voisin. Notre but était d'empêcher la réduction partielle des ions fer (III) par l'ajout de magnésium. En prenant en compte le fait que la composition montrant le moins de courants de fuite ne semble pas suivre ce mécanisme spécifique de Poole-Frenkel, on pourrait conclure que dans ce cas tous les ions Fe (II) y ont été remplacés par des Mg^{2+} , rendant *de facto* la conduction par cette méthode impossible. L'échantillon non dopé présente l'adéquation la plus satisfaisante à ce modèle, tandis que les deux autres compositions (0,7 % et 2,1 %) semblent présenter une adéquation plus réduite, signe que la conduction par hopping a été réduite dans pour ces deux échantillons, mais pas complètement éradiquée. Les pentes obtenues pour les affinements linéaires de ces courbes donnent des valeurs de 1 et 1,4, respectivement. On peut remonter aux valeurs de permittivité diélectrique en rappelant que la pente de ces droites est caractérisée par l'équation $\varepsilon = \frac{Cd}{S\varepsilon_0}$. Dans ce cas, on trouve les valeurs de constantes diélectriques suivantes :

$K_{1\%} \approx 65$ et $K_{3\%} \approx 28$. La valeur de la constante diélectrique statique a été déterminée dans le chapitre 4 comme étant égale à environ 5 pour la composition GFO 1,4. Cette différence entre les valeurs déterminées grâce aux mesures d'ellipsométrie et celles déduites des mesures de courants de fuite peut s'expliquer par la présence d'une couche diélectrique supplémentaire à l'interface entre l'électrode et la couche mince de GFO, influant sur la valeur de la constante diélectrique totale du matériau. De fait, des mesures de capacité faites dans les conditions de mesure des courbes I-V permettent de déterminer des constantes diélectriques de $K_{1\%} \approx 36$ et $K_{3\%} \approx 31$, qui sont du même ordre de grandeur que celles extrapolées par affinement du mécanisme de Poole-Frenkel.

En résumé, le mécanisme de Poole-Frenkel peut s'appliquer à notre système. On ne peut néanmoins pas complètement mettre de côté le mécanisme de Schottky, présent quoi qu'il arrive du fait de l'interface Pt/GFO. Ce type de conduction a déjà été observé dans des couches minces de PZT.¹⁷

II. 3. d. iii. Mesures locales de courants de fuite

Les caractérisations électriques locales ont été réalisées par l'équipe de B. Gautier (INL) grâce à l'utilisation d'un Dimension 3100 (Brüker), en mode TUNA (Tunneling-AFM) permettant de relever des valeurs d'intensité aussi basses que 100 fA. Des pointes de contact en platine ont été utilisées pour cette étude. Ces mesures de courant de fuite au niveau microscopique réalisées sur le même échantillon permettent d'attester des très faibles courants de fuite dans le GFO : Mg 1,4%, comme présenté en Figure 128. En effet les valeurs obtenues sont extrêmement proches de la limite de détection de l'appareil, ce qui permettra par la suite de réaliser des mesures de PFM et de s'assurer que les effets visibles sont bien dus au comportement électrique du matériau.

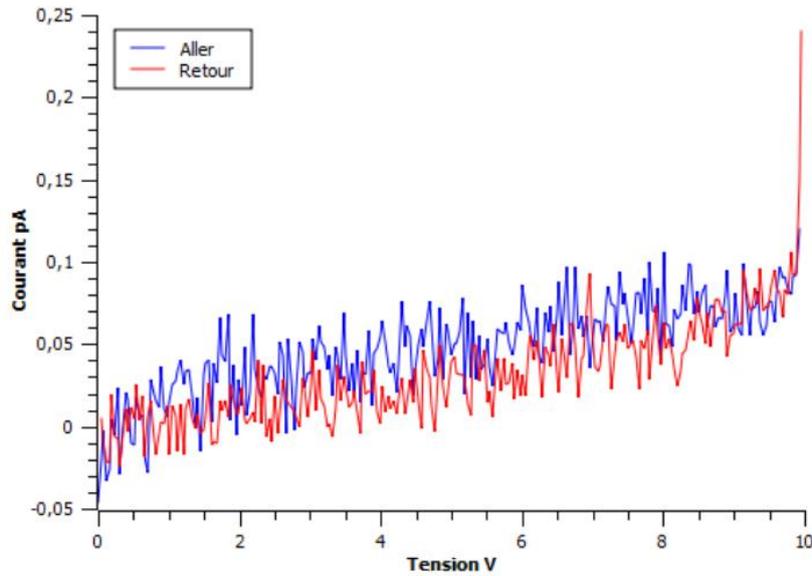


Figure 128. Courants de fuite mesurés à l'échelle locale sur l'échantillon GFO 1,4 : Mg 1,4 %

II. 3. e. Mesures de polarisation

II. 3. e. i. Mesures PFM

Des mesures PFM (obtenues à l'aide d'un AFM NT-MDT Integra.) présentées en Figure 129, permettent également l'observation d'un contraste lorsqu'est appliqué un champ de +10 V / -10 V sur l'échantillon.

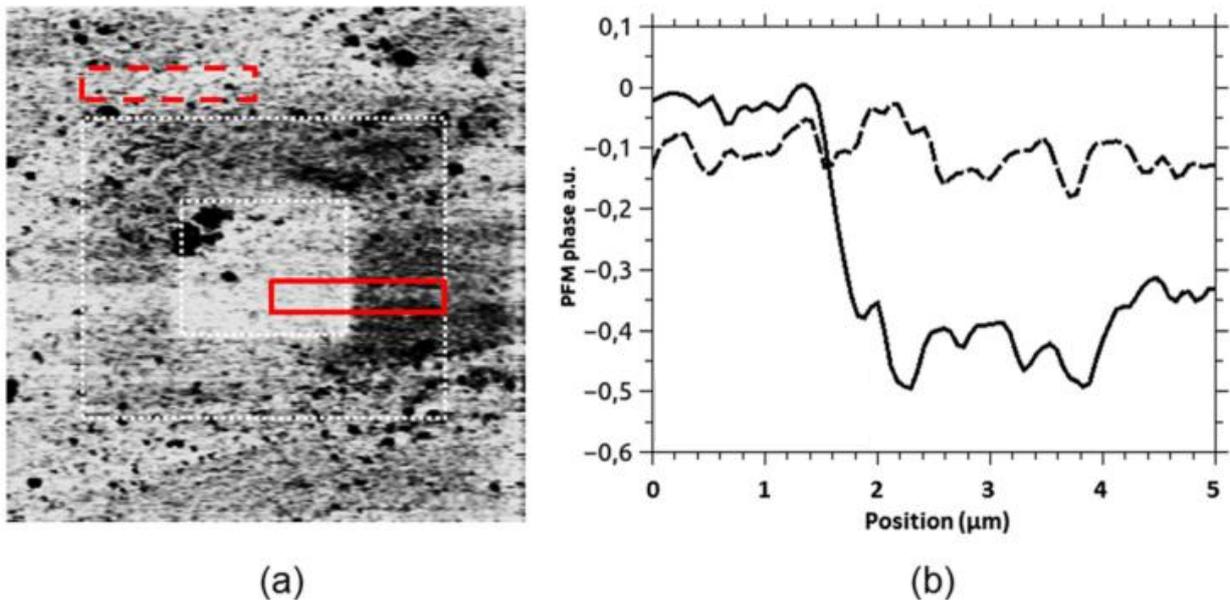


Figure 129. Image PFM de l'échantillon GFO 1,4 : Mg 1,4 %, et les profils de courants associés

Ce contraste est certes faible, mais néanmoins visible et persiste à l'échelle de plusieurs heures. La configuration de mesure dans ce cas entraîne que la contribution piézoélectrique à

considérer soit régie par le coefficient d_{22} , car on applique la déformation perpendiculairement au plan de la couche, et la réponse en courant est mesurée dans cette même direction. White¹⁸ ayant mesuré les différents coefficients piézoélectriques du matériau, a déterminé que ce coefficient d_{22} était non nul, mais néanmoins trop faible pour être quantifié. Ceci pourrait expliquer la faible valeur du contraste observable dans notre cas.

II. 3. e. ii. Mesures macroscopiques

L'échantillon le plus prometteur est celui à 1,4 % de substitution, car il ne présente pas de phase secondaire, et un minimum de courant de fuite de cinq ordres de grandeur inférieurs à ceux d'une couche non dopée de GFO. Afin de comparer les résultats obtenus précédemment sur des couches de GFO 1,4, des mesures ferroélectriques ont été réalisées par S. Cherifi (IPCMS). Les mesures de courbes P-E (Figure 130) ont été enregistrées à température ambiante à une fréquence de 2,5 kHz.

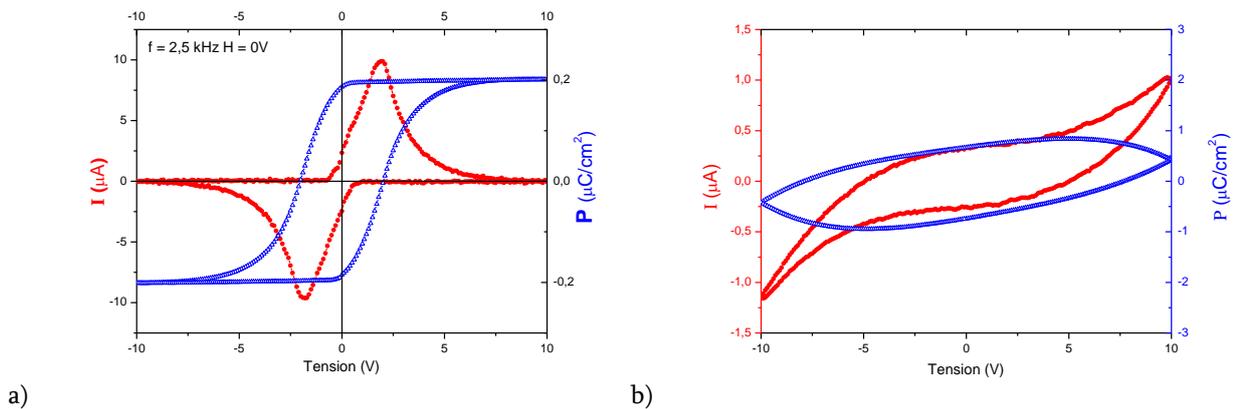


Figure 130. Courbes $I(V)$ et $P(E)$ de (a) l'échantillon GFO 1,4 : Mg 1,4% et (b) d'un film mince de GFO 1,4

Il est possible d'observer les courants de renversement (en rouge) sur la figure, ainsi que le cycle ferroélectrique obtenu pour cet échantillon. Une polarisation égale à $0,2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ est mesurée, avec un champ coercitif de $133 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les courbes présentées ici sont tracées telles que mesurées, sans soustraction d'une quelconque contribution diélectrique. Pour comparaison, on montre également sur la Figure 130 la courbe P-E obtenue pour l'échantillon GFO 1,4 non dopé, représentative des courbes obtenues pour tous les échantillons autres que GFO 1,4 : Mg 1,4 %.

Afin de soutenir cette observation, des mesures de capacitance (Figure 131) sur le même échantillon ont été réalisées, et montrent également l'apparition de 2 pics, caractéristiques d'un retournement de la polarisation et donc d'un comportement ferroélectrique.

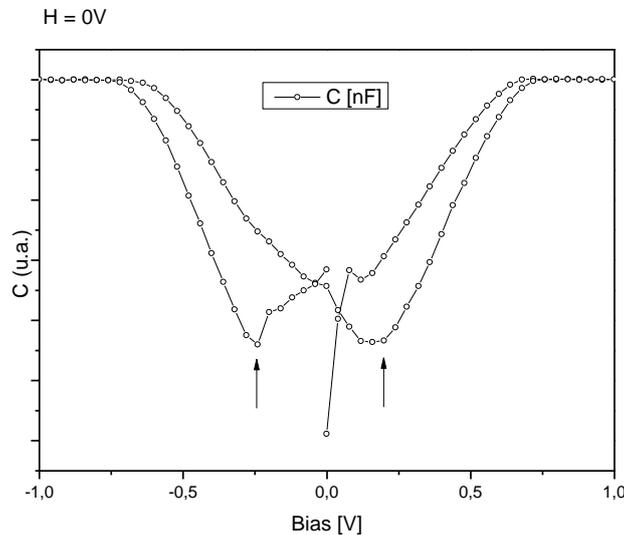


Figure 131. Courbes $C(V)$ pour l'échantillon GFO 1,4 : Mg 1,4 %

La polarisation mesurée est certes plus faible que celle anticipée par calculs théoriques ($25 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), si on envisage que celle-ci s'opère par passage à une structure centrosymétrique, comme c'est le cas pour le ferrite de bismuth. Cependant, cette valeur est proche du résultat observé par Saha *et al.*¹⁹ par mesures de pyrocourant sur matériau massif, même si dans notre cas, la polarisation mesurée est dirigée selon l'axe b (le long de la direction de croissance), alors que la polarisation réversible qu'ils avaient mis en évidence se trouvait dans le plan ac (qui s'avère ne pas être l'axe polaire).

II. 3. f. Caractère magnétoélectrique

Les propriétés magnétoélectriques du composé GFO ont été, au fil des années, intensivement étudiées. Des preuves directes ainsi que des indices de magnétoélectricité ont été décelés par de nombreuses techniques. Jusqu'à aujourd'hui, aucune de ces mesures ne se sont intéressées aux couches minces, qui constituent pourtant une étape indispensable dans la mise en application technologique. Dans cet esprit, une mesure préliminaire de la polarisation sous champ magnétique a été effectuée sur l'échantillon montrant le caractère ferroélectrique à température ambiante. Même si le champ applicable *in situ* reste assez faible (1,2 T

maximum), les coefficients de couplage mesurés par Arima *et al.*²⁰ devraient permettre *a priori* d'observer la présence d'un couplage. Ces résultats sont présentés en Figure 132.

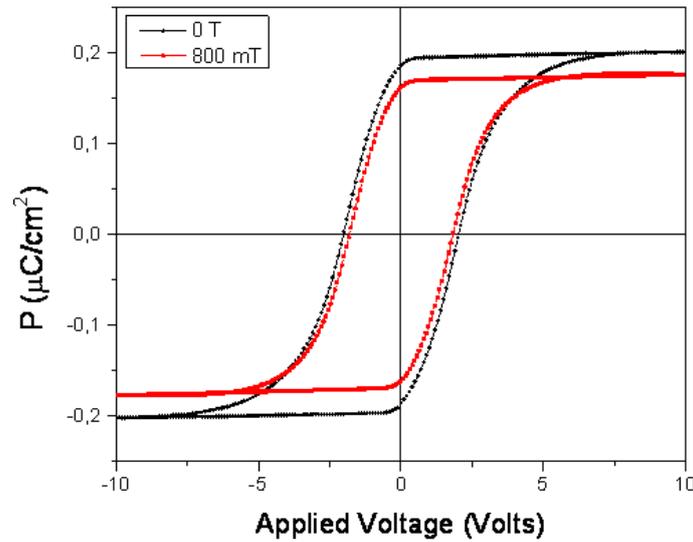


Figure 132. Courbes de polarisation mesurées sans présence de champ magnétique, et sous un champ appliqué de 800 mT

On peut clairement remarquer une diminution de la polarisation du matériau sous l'effet du champ magnétique appliqué. Ceci constitue une preuve du caractère magnétoélectrique du matériau en couches minces, qui plus est à température ambiante.

Conclusion

Nous avons démontré la possibilité d'insérer des cations Sc^{3+} dans la maille de GFO. Cette insertion permet dans une certaine mesure la déformation anisotrope de la maille et pourrait donc entraîner une augmentation de la polarisation. Cependant, les courants de fuite mesurés pour les couches minces sont restés trop élevés pour permettre des caractérisations ferroélectriques satisfaisantes. Le dopage par le cation divalent Mg^{2+} a quant à lui permis une diminution remarquable des courants de fuite de cinq ordres de grandeur. Il a été possible d'observer une polarisation réversible de l'échantillon, dont le mécanisme reste cependant à élucider. Enfin, l'application d'un champ magnétique ayant une influence sur cette polarisation, une preuve de magnétoélectricité du composé à température ambiante a pu être décelée.

Références bibliographiques

- 1 R. Shannon and C. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **26** (7), 1046 (1970).
- 2 N. Jeon, D. Rout, I. W. Kim et al., *Applied Physics Letters* **98** (7), 072901 (2011).
- 3 M. C. Hatnean, M. T. Fernández-Díaz, L. Pinsard-Gaudart et al., *Journal of Solid State Chemistry* (2012).
- 4 A. Le Bail and A. Jouanneaux, *Journal of Applied Crystallography* **30** (3), 265 (1997).
- 5 D. M. Sherman, *Physics and Chemistry of Minerals* **14** (4), 355 (1987).
- 6 G. Lawes and G. Srinivasan, *Journal of Physics D-Applied Physics* **44** (24), 243001 (2011).
- 7 G. W. Pabst, L. W. Martin, Y.-H. Chu et al., *Applied Physics Letters* **90** (7), 072902 (2007).
- 8 G. Song, H. Zhang, T. Wang et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** (13), 2121 (2012).
- 9 F. Yan, T. Zhu, M. Lai et al., *Scripta Materialia* **63** (7), 780 (2010).
- 10 D. Levasseur, H. El-Shaarawi, S. Pacchini et al., *Journal of the European Ceramic Society* (2012).
- 11 J. Shah and R. K. Kotnala, *Scripta Materialia* **67** (4), 316 (2012).
- 12 J. Rodriguez-Carvajal, presented at the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, 1990 (unpublished).
- 13 N. Kato and A. Lang, *Acta Crystallographica* **12** (10), 787 (1959).
- 14 M. B. Mohamed and H. Fuess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** (15), 2090 (2011).
- 15 S. M. Sze, *Semiconductor sensors*. (Wiley New York, 1994).
- 16 C. Chaneliere, J. Autran, R. Devine et al., *Materials Science and Engineering: R: Reports* **22** (6), 269 (1998).
- 17 T. Mihara and H. Watanabe, *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, 5664 (1995).
- 18 D. L. White, *Bulletin of the American Physical Society* **5**, 189 (1960).
- 19 R. Saha, A. Shireen, S. N. Shirodkar et al., *Solid State Communications* **152** (21), 1964 (2012).
- 20 T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko et al., *Physical Review B* **70** (6), 064426 (2004).

Conclusion générale

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit était de mieux appréhender le comportement électrique des composés $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sous forme massive et de couches minces. Dans un premier temps nous avons cherché à mettre en évidence la mise en ordre électrique du matériau en recherchant une éventuelle transition de phase. Nous avons également étudié les positions des atomes et le désordre cationique afin d'évaluer la polarisation attendue. Enfin nous avons cherché à réduire les courants de fuite observés dans les couches minces et provoquer une déformation anisotrope de la maille du composé pour augmenter sa polarisation, par substitution du fer par des ions Mg^{2+} et Sc^{3+} , respectivement.

Nous n'avons pu mettre en évidence expérimentalement la présence d'une quelconque transition structurale, ni en massif (par diffraction des neutrons) ni en couches minces (spectroscopie Raman et diffraction des rayons X). Nous avons cependant pu déterminer une température de mise en ordre électrique pour le matériau sous forme massive par le biais de la permittivité diélectrique. Cette température d'ordre diminue avec la teneur en fer du composé : elle passe de 570 K pour $x = 1,1$ à 400 K pour $x = 1,3$. La polarisation du composé a même pu être observée directement en lumière polarisée pour $x = 1,1$. Sa mesure quantitative par pyrocourant conduit à une valeur de $33 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ très proche des valeurs prédites par la théorie. Les composés plus riches en fer montrent de fortes pertes diélectriques et ont un comportement de type relaxeur.

Un dopage des composés en couches minces par des ions Mg^{2+} a permis de réduire les courants de fuite de cinq ordres de grandeur. L'existence de lacunes d'oxygène dans les couches minces conduit à la réduction partielle de Fe^{3+} en Fe^{2+} , la présence simultanée d'ions fer de valences différentes permettant une conduction par saut. L'introduction d'ions divalents comme Mg^{2+} empêche la formation de Fe^{2+} et annihile donc ce phénomène. Une fois les courants de fuite réduits, il a été possible d'observer un retournement de la polarisation à température ambiante. La valeur de polarisation mesurée est faible ($0,2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) mais l'observation de son retournement est confirmée par plusieurs méthodes. Il a même été possible de mettre en évidence un effet magnétoélectrique, et ce toujours à température ambiante. Comme la couche étudiée est par ailleurs ferrimagnétique avec une température d'ordre de 370 K, on aurait ici la première manifestation d'un matériau multiferroïque et

magnétoélectrique à température ambiante, possédant une aimantation non nulle. Il nous faut cependant reconnaître que nous ne connaissons pas pour le moment le mécanisme régissant le retournement de la polarisation et que la valeur de cette dernière est faible.

Les perspectives de travail concernent donc l'élucidation de ce mécanisme en effectuant des mesures électriques complémentaires. Un de nos objectifs est de réduire les courants de fuite sans dopages, par recuit sous atmosphère oxydante. Si cette opération réussit, cela devrait permettre d'éclairer la question du mécanisme en jeu dans le retournement de la polarisation. Nous envisageons également d'effectuer un double dopage du composé par Mg^{2+} et Sc^{3+} afin de réduire les courants de fuite d'une part, et d'autre part de déformer de manière anisotrope la maille, comme cela a été montré au cours de cette étude, et ainsi augmenter la valeur de la polarisation du composé. Enfin, d'autres perspectives résident dans le dopage de la structure par des ions multivalents (Mn), magnétiques (Co) ou encore porteurs de doublets électroniques libres (Bi).

Production scientifique engendrée par ce travail de thèse

Publications

Magnetic and polar properties optimization in the magnetoelectric $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compounds, C. Lefevre, F. Roulland, A. Thomasson, C. Meny, F. Porcher, G. André, N. Viart, *J. Phys. Chem. C*, **117** (28), 14832–14839 (2013)

Room temperature multiferroicity in $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$: Mg thin films, A. Thomasson, S. Cherifi, C. Lefevre, F. Roulland, B. Gautier, D. Albertini, C. Meny, and N. Viart, *J. Appl. Phys.*, **113** (21), 214101 - 214101-4, (2013)

Study of $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ solid solution: Optimisation of the ceramic processing, F. Roulland, C. Lefevre, A. Thomasson, N. Viart, *Jour. Eur. Cer. Soc.*, **33** (5), 1029–1035, (2013)

Raman scattering of magnetoelectric gallium ferrite thin films, A. Thomasson, J. Kreisel, C. Lefevre, F. Roulland, G. Versini, S. Barre and N. Viart, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25** 045401, (2013)

Effects of iron concentration and cationic site disorder on the optical properties of magnetoelectric gallium ferrite thin films, A. Thomasson, F. Ibrahim, C. Lefevre, E. Autissier, F. Roulland, C. Mény, C. Leuvre, S. Choi, W. Jo, O. Crégut, G. Versini, S. Barre, M. Alouani, N. Viart, *RSC Adv.*, **3**, 3124-3130, (2013)

Reduced leakage currents and possible charge carriers tuning in Mg-doped $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$ thin films, C. Lefevre, R.H. Shin, J. Lee, S.H. Oh, F. Roulland, A. Thomasson, E. Autissier, C. Mény, W. Jo, N. Viart, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 262904 (2012)

Communications orales et par affiche

New insights into the now proved multiferroic $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$, A. Thomasson, F. Ibrahim, S. Cherifi, C. Lefevre, F. Roulland, C. Mény, M. Alouani, B. Gautier, D. Albertini, N. Baboux, M. Iazykov, S. Choi, N. Viart, E-MRS Spring Meeting 2013, Mai 2013, Strasbourg, France (Oral)

Magnetoelectric $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ based low power consuming memories: a Raman spectroscopy study of phase transitions, A.Thomasson, Ch.Lefevre, F.Roulland, J.Kreisel, N.Viart, E-MRS Spring Meeting 2012, Mai 2012, Strasbourg, France (Poster)

Towards magnetoelectric materials for low-consumption memories : Sc(III) and Mg(II) doping of $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$, A. Thomasson, F. Roulland, Ch. Lefèvre, Ch. Mény, S. Barre, G. Versini, G. Pourroy, J. Lee, R. Shin, W. Jo, N. Viart, European School on MultiFerroics (ESMF), organisée par l'ETH Zürich, Janvier 2012 (Poster)

Room temperature magnetoelectric $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$ based compounds: effect of cationic substitution, A. Thomasson, Ch. Lefèvre, F. Roulland, Ch. Mény, G. Pourroy, N. Viart, E-MRS Spring Meeting 2011, Mai 2011, Nice, France (Oral)

Elaboration of room temperature magnetoelectric thin films by pulsed laser deposition, A. Thomasson, F. Roulland, Ch. Lefèvre, Ch. Mény, S. Barre, G. Versini, G. Pourroy, J. Lee, W. Jo, N. Viart, CNRS-EWHA Winter School, Université d'Ewha Womans, Seoul, Corée du Sud, Février 2011 (Poster)

Ordres électriques et magnétiques dans le composé magnétoélectrique GaFeO_3 : Optimisation par dopage

Résumé

Les concepts de matériaux multiferroïques et/ou magnétoélectriques permettent d'envisager de nouveaux dispositifs de mémoires plus performants et moins consommateurs d'énergie. Malheureusement de tels matériaux présentant ces propriétés à température ambiante ne sont pour l'instant pas disponibles. Les matériaux qui font l'objet des études présentées dans ce manuscrit, les ferrites de gallium $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0,7 \leq x \leq 1,4$, sont d'excellents candidats. Le présent travail de thèse en a étudié les propriétés électriques, tant sur matériaux massifs que couches minces. Nous avons mesuré une polarisation sur composés massifs du même ordre de grandeur que celle précédemment déterminée par calculs *ab initio*. Une considérable réduction des courants de fuite habituellement observés en couches minces a été possible grâce à la substitution de Fe^{2+} par Mg^{2+} . Une polarisation réversible et un effet magnétoélectrique ont alors pu être mis en évidence. Compte tenu du caractère ferrimagnétique à température ambiante des couches minces considérées, ceci constitue la première manifestation d'un matériau multiferroïque et magnétoélectrique à réel intérêt applicatif.

Mots clés : Oxydes fonctionnels en couche mince, magnétoélectrique, multiferroïque, courants de fuite, ablation laser, dopage cationique.

Summary

Concepts of multiferroic and magnetoelectric materials allow designing new memory devices with better performances and less energy consumption. Unfortunately, such materials with room temperature applicability are not yet available. The material concerned by this study, gallium ferrites $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $0.7 \leq x \leq 1.4$, are excellent candidates for such applications. This work aimed at studying the electrical properties of the bulk material, as well as in thin films. We have measured a polarization on the bulk samples comparable to the value estimated by first principle calculations. A considerable reduction of the leakage currents usually observed in oxide thin films has been achieved by the doping by substitution of Fe^{2+} in the structure, using Mg^{2+} . A switchable polarization and a magnetoelectric effect at room temperature in thin films have been observed. Considering the room temperature ferrimagnetic behavior of this compound, this is the first manifestation of a multiferroic and magnetoelectric with real potential and technological applications.

Key words: Functional thin film oxides, magnetoelectric, multiferroic, leakage current, pulsed laser deposition, cationic substitution.