



**HAL**  
open science

# Hétérostructures multiferroïques à base de $\text{BiFeO}_3$ et $\text{NdFeO}_3$ : croissance, structure et comportement magnétique

Mohamed Ali Khaled

► **To cite this version:**

Mohamed Ali Khaled. Hétérostructures multiferroïques à base de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{NdFeO}_3$  : croissance, structure et comportement magnétique. Physique [physics]. Université de Picardie Jules Verne (UPJV), Amiens, FRA., 2022. Français. NNT: . tel-04092591v1

**HAL Id: tel-04092591**

**<https://hal.science/tel-04092591v1>**

Submitted on 8 Nov 2022 (v1), last revised 9 May 2023 (v2)

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

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



# Thèse de Doctorat

*Mention Physique*  
*Spécialité Physique de la Matière Condensée*

Présentée à l'Ecole Doctorale en Sciences, Technologie, et Santé (ED 585)

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

**Mohamed Ali KHALED**

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

***Hétérostructures multiferroïques à base de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{NdFeO}_3$  : croissance, structure et comportement magnétique***

Soutenue le 29 Mars 2022, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

**M. Pascal RUELLO**, Professeur, Université du Maine

**M<sup>me</sup> Nathalie VIART**, Professeure, Université de Strasbourg

**M. Jean JURASZEK**, Maître de Conférences HDR, Université de Rouen

**M. Brahim DKHIL**, Maître de Conférences, Université Paris-Saclay

**M. Mimoun EL MARSSI**, Professeur, UPJV

**M. Houssny BOUYANFIF**, Maître de Conférences HDR, UPJV

**Président**

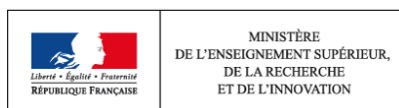
**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examinateur**

**Directeur de thèse**

**Directeur de thèse**





# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I : Oxydes multiferroïques.....</b>	<b>8</b>
1. Généralités.....	9
1.1. Oxydes pérovskites.....	9
1.2. Matériaux ferroélectriques.....	11
1.3. Matériaux magnétiques.....	14
1.3.1. Ordre ferromagnétique.....	16
1.3.2. Ordre antiferromagnétique.....	17
1.4. Matériaux multiferroïques.....	18
2. État de l'art .....	20
2.1. Le multiferroïque BiFeO <sub>3</sub> .....	20
2.1.1. Structure cristalline.....	20
2.1.1.1. BiFeO <sub>3</sub> sous forme massive.....	20
2.1.1.2. BiFeO <sub>3</sub> sous forme de films minces.....	22
2.1.2. Propriétés ferroélectriques.....	24
2.1.3. Propriétés magnétiques.....	27
2.1.4. Couplage magnétoélectrique.....	28
2.2. L'orthoferrite NdFeO <sub>3</sub> .....	30
2.2.1. Structure cristalline.....	30
2.2.2. Propriétés magnétiques.....	32
2.3. Systèmes multiferroïques à base de BiFeO <sub>3</sub> / NdFeO <sub>3</sub> .....	34
2.3.1. Solution solide Bi <sub>(1-x)</sub> Nd <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> .....	34
2.3.2. Superréseaux BiFeO <sub>3</sub> / NdFeO <sub>3</sub> .....	37
<b>Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales.....</b>	<b>38</b>
1. Technique de synthèse : Ablation Laser Pulsé.....	39
1.1. Bâti de dépôt.....	40
1.2. Protocole de dépôt.....	42
1.3. Paramètres de dépôt.....	43
1.3.1. Le faisceau laser.....	43
1.3.2. La pression.....	44
1.3.3. La température de dépôt.....	44
1.3.4. Choix de la cible.....	44
1.3.5. Choix du substrat.....	45
2. Techniques de caractérisations.....	45

2.1. La diffraction des électrons : RHEED.....	45
2.2. La diffraction des rayons X à haute résolution.....	48
2.2.1. Diffractomètre de rayons X de haute résolution.....	48
2.2.2. Méthodes et géométries de mesure.....	50
2.2.2.1. Le balayage en $\theta$ - $2\theta$ couplé.....	50
2.2.2.2. La réflectométrie de rayons X.....	55
2.2.2.3. Le balayage en $\omega$ (rocking curve).....	56
2.2.2.4. Le balayage en $\phi$ .....	57
2.2.2.5. La cartographie de réseau réciproque.....	59
2.3. La Microscopie Électronique en Transmission (TEM).....	60
2.3.1. Principe.....	60
2.3.2. La Préparation.....	62
2.3.3. Modes de mesure.....	62
2.4. Mesures magnétiques (magnétomètre à échantillon vibrant).....	64
2.4.1. Principe.....	64
2.4.2. Modes de mesure.....	65
2.5. Spectrométrie d'absorption des rayons X : XAS.....	65
2.5.1. Principe.....	65
2.5.2. Ligne de faisceau DEIMOS.....	67
<b>Chapitre III : Synthèse de couches minces épitaxiées.....</b>	<b>68</b>
1. Synthèse de films minces de $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ sur $\text{SrTiO}_3$ .....	69
1.1. Fenêtre et conditions optimales de dépôt : Effet de la température et de la pression .....	69
1.2. Effet de la fluence.....	74
2. Synthèse de films minces de $\text{NdFeO}_3$ sur $\text{SrTiO}_3$ .....	77
3. Conclusion.....	80
<b>Chapitre IV : Étude de films minces de <math>\text{NdFeO}_3</math> sur <math>\text{SrTiO}_3</math>.....</b>	<b>82</b>
1. Introduction.....	83
2. Comportement structurale et magnétique à haute température d'un film mince de $\text{NdFeO}_3$ .....	83
2.1. Introduction.....	83
2.2. 2.2. Couplage spin-réseau dans un film mince épitaxié de $\text{NdFeO}_3$ .....	84
3. Impact des contraintes épitaxiales sur la structure et le magnétisme des films minces de $\text{NdFeO}_3$ .....	92
3.1. Introduction.....	92
3.2. Ingénierie de l'anisotropie et de l'amplitude magnétique par contraintes épitaxiales dans les films minces de $\text{NdFeO}_3$ .....	92
4. Conclusion.....	109
<b>Chapitre V : Étude de Superréseaux <math>\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3</math> déposés sur <math>\text{SrTiO}_3</math>..</b>	<b>112</b>
1. Introduction.....	113
2. Propriétés structurales et transitions de phase des superréseaux à base de $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$ .....	113

2.1. Introduction.....	113
2.2. État anti-polaire dans les super-réseaux BiFeO <sub>3</sub> /NdFeO <sub>3</sub> .....	114
3. Propriétés magnétiques des superréseaux à base de BiFeO <sub>3</sub> / NdFeO <sub>3</sub> .....	132
3.1. Magnétométrie à échantillon vibrant à température ambiante.....	132
3.2. Magnétométrie à échantillon vibrant à basse température.....	134
4. Conclusion.....	136
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>139</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>143</b>
<b>Annexe A : Informations supplémentaires « Khaled et al. (2) ».....</b>	<b>152</b>
<b>Annexe B : Informations supplémentaires « Khaled et al. (3) ».....</b>	<b>160</b>
<b>Annexe C : Correction d’hystérésis magnétiques.....</b>	<b>164</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>167</b>



## Introduction générale :

De nos jours, les technologies émergentes reposent sur la découverte de nouveaux matériaux fonctionnels avec des propriétés physiques remarquables. Parmi la diversité des matériaux disponibles autour de nous, les oxydes pérovskites, synthétisés et étudiés depuis les années 1950, attirent de plus en plus l'attention des chercheurs. Les propriétés multifonctionnelles présentées par ces matériaux sont cruciales pour notre société moderne grâce aux possibles couplages entre les degrés de liberté structuraux, magnétiques, et polaires. La présence de fortes corrélations entre ces degrés de liberté implique notamment que les distorsions du réseau peuvent être un levier important pour contrôler les propriétés physiques. Cette sensibilité à la déformation de réseau offre de nombreuses voies pour adapter et concevoir de nouveaux matériaux fonctionnels.

Les orthoferrites de formule  $\text{TRFeO}_3$  (TR = élément des terres rares) sont parmi les nombreux matériaux qui présentent des propriétés magnétiques uniques et fascinantes au sein des oxydes pérovskites. Elles présentent généralement un magnétisme non-collinaire avec un faible ferromagnétisme accompagnant un ordre antiferromagnétique dominant. Leurs hautes températures de Néel assurent un magnétisme robuste à température ambiante et peu sensible aux perturbations. Ces matériaux sont ainsi de remarquables candidats pour des futures applications reposant sur ces caractéristiques telles que les émetteurs Terahertz et le stockage de données. De plus, plusieurs éléments peuvent partiellement ou complètement substituer le fer ou la terre rare en formant une solution solide ce qui présente un moyen de moduler et d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques.

La ferrite de bismuth de formule  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) est probablement l'oxyde pérovskite (sans plomb) le plus étudié. Il s'agit du seul matériau monophasé avec un caractère multiferroïque à température ambiante (ferroélectrique, ferroélastique, et antiferromagnétique). La substitution chimique dans le BFO a toujours été un sujet d'étude très populaire afin d'améliorer ses propriétés physiques. Cette stratégie a mené à l'observation de Zones de Phases Morphotropique (ZPM) provoquée par la substitution du Bismuth par un élément de terres rare trivalent (La, Nd, Sm, Dy, ...). Ces ZPM, émergeant dans des solutions solides de plusieurs oxydes pérovskites, sont accompagnées d'une amélioration considérable des propriétés (piézoélectriques notamment). Dans le cas de BFO, une structure anti-polaire a été localement observée dans cette zone intermédiaire et qui dépend principalement de la concentration de l'élément substituant. Par ailleurs, la combinaison en massif de BFO avec l'orthoferrite  $\text{NdFeO}_3$



dans des solutions solides donne naissance à un comportement magnétique unique. Un fort couplage magnéto-cristallin est observé pour ce système avec une brusque réorientation de  $\approx 90^\circ$  des dipôles magnétiques lors de la transition de la phase anti-polaire vers la phase non polaire d'orthoferrites. Parmi les stratégies adoptées pour bien comprendre la ZPM, les super-réseaux constituent une approche originale et versatile. En effet, une structure anti-polaire a notamment été mise en évidence dans les super-réseaux  $\text{BiFeO}_3/\text{LaFeO}_3$  et  $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ . Les propriétés physiques d'un super-réseau  $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$  ont été évaluées théoriquement par B. Xu *et al.* en 2015. Les résultats obtenus par simulations indiquent la possibilité de présence d'une polarisation impropre couplée à l'aimantation induite. Une stratégie de contrôle de l'aimantation par l'application d'un champ électrique a également été proposée.

Ce travail de thèse vise d'une part à mieux comprendre les propriétés structurales et magnétiques des orthoferrites sous forme de films minces (pour des raisons évidentes de miniaturisation en vue de démontrer le potentiel applicatif) et d'autre part à mieux comprendre l'émergence de la phase anti-polaire au sein des solutions solides  $(\text{Bi}, \text{TR})\text{FeO}_3$  en adoptant une stratégie reposant sur la plateforme super-réseau. Afin de réaliser ces objectifs nous avons choisi d'entreprendre l'étude des propriétés structurale et magnétique de couches minces de  $\text{NdFeO}_3$  (NFO). L'approche suivie consiste à élaborer des films minces de ce matériau avec une épaisseur variable pour explorer l'effet des contraintes épitaxiales. Ceci présente un moyen efficace pour contrôler la déformation cristalline de NFO en modulant l'amplitude des contraintes appliquées par le substrat. Des caractéristiques différentes du massif peuvent être présentées par ces hétérostructures tout en ouvrant la voie à la miniaturisation et l'incorporation dans des dispositifs. Nous nous sommes intéressés ensuite à des super-réseaux en combinant le NFO avec le BFO. L'approche adoptée pour comprendre l'émergence de la ZPM et de la phase anti-polaire repose sur la modification de composition au sein des super-réseaux. Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres :

Le Chapitre I intitulé « Oxydes multiferroïques » présente tout d'abord des notions essentielles sur les oxydes pérovskites ainsi que les propriétés ferroïques des matériaux. Ce chapitre expose ensuite un état de l'art sur le multiferroïque BFO et l'orthoferrite NFO. Nous reportons principalement des propriétés structurales, diélectriques et magnétiques pour chacun des deux oxydes en massif et sous forme de couches minces. Les études théoriques sur les super-réseaux combinant ces deux matériaux sont également présentées.

Le Chapitre II intitulé « Méthodes et techniques expérimentales » est consacré aux techniques utilisées pour élaborer et étudier nos hétérostructures. Nous décrivons en détail le processus d'ablation laser pulsé ainsi que les techniques de caractérisation des propriétés structurales et magnétiques.

Le Chapitre III porte sur l'optimisation des conditions de dépôt par ablation laser des couches BFO et NFO et à la croissance de super-réseaux BFO/NFO. Un diagramme de phase Température-Pression récapitule les résultats de cette phase d'optimisation du dépôt de BFO. Un rappel est fourni des résultats précédemment obtenus au LPMC sur l'optimisation de la croissance de NFO.

Le Chapitre IV présente une étude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces de NFO déposées sur SrTiO<sub>3</sub> orienté (001). La première partie est consacrée à une étude d'un film mince à haute température par diffraction des rayons X et VSM. La seconde partie présente une étude détaillée de l'impact des contraintes épitaxiales sur la structure et le magnétisme. Les deux parties seront présentées sous formes de deux publications de Khaled *et al.*

Le Chapitre V est quant à lui dédié à l'étude des propriétés structurales et magnétiques à température ambiante des super-réseaux BFO/NFO de proportions relatives variables. Les super-réseaux sont déposés directement sur SrTiO<sub>3</sub> orienté (001) et d'une épaisseur totale de 130 nm (20 périodes de 6,5 nm). L'étude structurale par diffraction des rayons X en température combinée avec la microscopie électronique en transmission est présentée sous forme d'un article de Khaled *et al.*

# **Chapitre I**

## **Oxydes multiferroïques**

# 1. Généralités

## 1.1. Oxydes Pérovskites

Le nom « Pérovskite » est donné par Gustav Rose aux matériaux avec une structure similaire à celle du Titanate de Calcium  $\text{CaTiO}_3$ . Il l'a dédié au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski en 1839 <sup>[1]</sup>. Depuis les années 1950, plusieurs oxydes pérovskite de formule générale  $\text{ABO}_3$  ont été synthétisés et étudiés <sup>[2-3]</sup>. La structure de ces composés peut être décrite en considérant 8 cations « A » placés sur les sommets d'un cube, et un cation « B » au centre du cube entouré par un octaèdre de 6 anions d'oxygène (figure 1.1.a). Le site A est généralement occupé par des cations de Ba, Sr, Pb, Bi, Ca... ou encore des terres rares (lanthanides). Le site B quant à lui, est occupé par un métal de transition comme le Fe, Cr, Ti, Mn, Co, Ni ...etc. Les propriétés physiques de ces matériaux sont très sensibles à toutes distorsions locales de la structure et/ou inhomogénéités dans la composition. Comme le montre la figure 1.1.b, différentes distorsions structurales peuvent apparaître en fonction de la taille des cations des sites A et B.

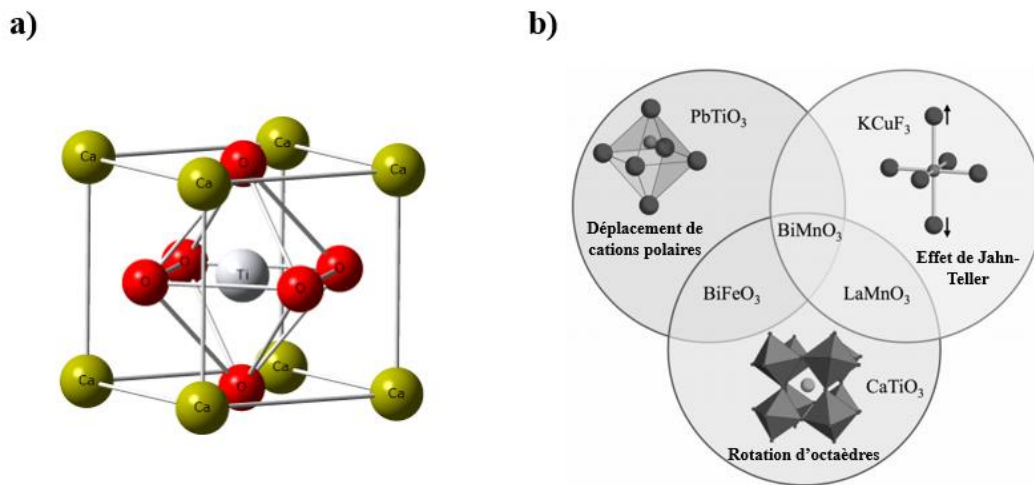


Figure 1.1 : a) Illustration de la maille pérovskite simple de  $\text{CaTiO}_3$ . b) Représentation des trois distorsions structurales essentielles dans les oxydes pérovskites. Adaptée à partir de <sup>[4]</sup>

D'une manière générale, les distorsions structurales dans les matériaux pérovskites prennent 3 formes différentes. Le premier type est caractérisé par les déplacements relatifs des cations et anions à l'origine d'un dipôle porté par la maille pérovskite. Ces déplacements peuvent être observés dans le ferroélectrique  $\text{PbTiO}_3$ . Le deuxième type de distorsion est caractérisé par les rotations d'octaèdres formés par les anions d'oxygène. Ces rotations baissent la symétrie cristalline des pérovskites comme dans le cas de la distorsion orthorhombique de

CaTiO<sub>3</sub>. Le dernier type est connu sous le nom de distorsion Jahn-Teller où les octaèdres sont déformés. Très souvent, une combinaison de deux ou toutes les distorsions est trouvée, comme dans le cas de BiFeO<sub>3</sub> ou BiMnO<sub>3</sub>, respectivement [5].

Afin de déterminer la structure d'un matériau de structure pérovskite, Goldschmidt a proposé un moyen basé sur le rayon ionique des cations A et B. Cet indicateur est utilisé pour prédire la stabilité de la phase pérovskite ainsi que le type de la distorsion structurale. Ce moyen est appelé « le facteur de tolérance de Goldschmidt » et est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2} (r_B + r_o)} \quad , \quad 0.71 \leq t \leq 1$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques des ions A, B et O, respectivement. Pour une pérovskite idéale de symétrie cubique,  $t = 1$  et l'angle B-O-B égale à 180°. Pour des facteurs de tolérance  $t \neq 1$ , d'autres symétrie peuvent être observées. Plusieurs exemples de symétrie rhomboédrique, orthorhombique ou encore hexagonale peut être observés en fonction du rayon atomique moyen. La figure 1.2 montre une classification structurale de différentes pérovskites.

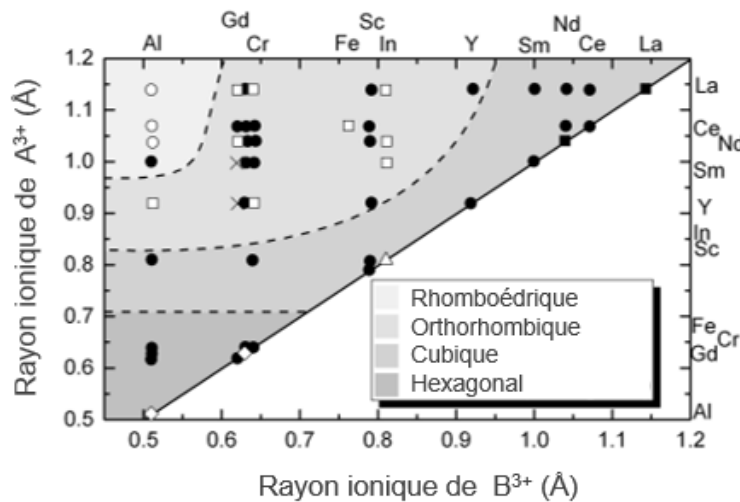


Figure 1.2 : Diagramme de classification structurale des oxydes pérovskites de formule ABO<sub>3</sub>.

Adaptée à partir de [3].

Ces distorsions structurales des oxydes pérovskites s'accompagnent d'une modification de la symétrie cubique simple à des plus basses symétries orthorhombiques ou rhomboédriques [6-9]. C'est dans cette flexibilité structurale que réside l'origine de phénomènes physiques intéressants (supraconductivité à haute température [10], couplage magnétoélectrique [11], transition métal-isolant [12], magnétorésistance géante [13] ...). Grâce à leur fonctionnalité,

plusieurs pérovskites simples ont déjà été commercialisées, comme le BaTiO<sub>3</sub>, le ferroélectrique le plus célèbre.

## 1.2. Matériaux ferroélectriques

Dans leur état solide et en fonction de leurs symétries cristallines, les matériaux peuvent présenter des propriétés piézoélectriques, pyroélectriques ou bien ferroélectriques. Comme le montre le [tableau 1.1](#), les 32 groupes sont classifiés selon leurs propriétés et en fonction des différentes classes cristallines. Parmi les 32 groupes ponctuels, seul 21 groupes sont non-centrosymétriques dont 20 supportent un caractère « piézoélectrique ». Particulièrement, 10 groupes parmi les 20 possèdent un axe polaire dépendant de la température. En effet, ce sont les groupes « pyroélectriques » où une polarisation spontanée apparaît dans un intervalle de température bien précis. Certains cristaux pyroélectriques permettent un renversement de la polarisation spontanée à l'aide d'un champ électrique. On parle alors de matériaux « ferroélectriques ».

Classe cristallographique	Symétrie cristalline			
	Centrosymétrique	Non-centrosymétrique		
		Non- polaire	Piézoélectrique	
			Non-polaire	Pyroélectrique ou ferroélectrique
<b>Triclinique</b>	-1			1
<b>Monoclinique</b>	2/m			2 , m
<b>Orthorhombique</b>	mmm		222	mm2
<b>Quadratique</b>	4/m , 4/mmm		-4 , -42m , 422	4 , 4mm
<b>Rhomboédrique</b>	-3 , -3m		32	3 , 3m
<b>Hexagonal</b>	6/m , 6/mmm		-6 , -62m , 622	6 , 6mm
<b>Cubique</b>	m3 , m3m	432	4-3m , 23	

Tableau 1.1 : Classification des 32 groupes ponctuels selon leurs propriétés physiques <sup>[14]</sup>.

La ferroélectricité est une propriété d'un matériau qui possède un ordre électrique appelé polarisation spontanée «  $P_s$  ». L'application d'un champ électrique sur ce type de matériaux affecte le caractère diélectrique et deux valeurs critiques peuvent être observées. Pour des valeurs de champs électrique élevées, la polarisation du matériau se sature en fonction de la direction du champ. Il s'agit alors de la polarisation de saturation «  $P_s$  » où tous les dipôles électriques du matériau sont alignés selon la direction du champ électrique appliqué. Cependant, l'application d'un champ modéré dans le sens inverse par rapport à la direction de la polarisation rémanente entraîne la disparition de cet ordre spontané. La valeur du champ appliqué dans ce cas est appelée champ coercitif «  $E_c$  ». Comme le montre la [figure 1.3](#), l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique dessine un cycle d'hystérésis caractéristique de tout matériau ferroélectrique <sup>[15]</sup>.

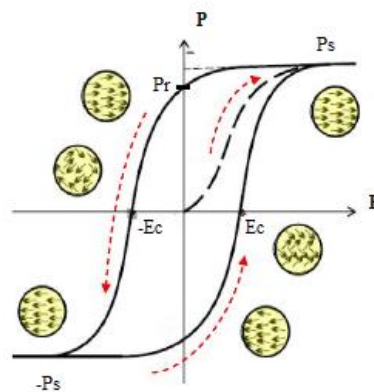


Figure 1.3 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique. Les flèches à l'intérieur de disques jaunes indiquent les directions des dipôles électriques pour chaque valeur de champ appliqué <sup>[15]</sup>.

Généralement, l'ordre électrique spontané dans les solides peut être généré par 4 mécanismes différents. La distinction entre les différentes origines de la ferroélectricité est fondamentale pour comprendre les interactions entre les propriétés physiques des matériaux. En effet, les mécanismes donnant naissance à la ferroélectricité sont :

- **Mécanisme à paire d'électrons célibataire :** La ferroélectricité dans ce cas est générée par la distribution anisotrope des électrons de valence non impliqués dans les liaisons chimiques. Ainsi, une asymétrie spatiale est créée autour de l'ion hôte de ces électrons. Ce mécanisme est responsable de la ferroélectricité dans  $\text{BiFeO}_3$ .
- **Ferroélectricité géométrique :** La ferroélectricité est corrélée à des effets stériques, plutôt que par la chimie des liaisons. Il en résulte un déplacement ionique créant un état

polaire. Ce mécanisme est responsable du faible ordre ferroélectrique observé dans des oxydes pérovskites hexagonaux tel que  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R}=\text{In}, \text{Y}, \text{Sc}\dots$ ).

- **Mécanisme à arrangement de charges :** La ferroélectricité est générée par la distribution non uniforme des électrons de valence autour de leurs ions hôtes dans le réseau cristallin. Ce mécanisme peut être observé pour  $\text{LuFe}_2\text{O}_3$ , où se trouve une alternance entre des couches adjacentes avec des rapports égaux de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .
- **Mécanisme de spin :** La ferroélectricité est poussée par la rupture de la symétrie d'inversion par l'ordre magnétique propre du matériau. La non-centrosymétrie du réseau magnétique est transférée au réseau électrique formant un état polaire grâce aux interactions spin-orbite. Les 3 interactions connues sont l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse, la restriction d'échange et l'hybridation p-d dépendante de spin.

Étant avant tout pyroélectriques, les matériaux ferroélectriques dépendent de la température. Généralement, la ferroélectricité disparaît au-dessus d'une température critique notée  $T_c$  (température de Curie). Il s'agit alors d'une transition de phase illustrée par le changement de l'orientation ou/et l'amplitude des dipôles électriques. La phase au dessus de la  $T_c$  est appelée « Paraélectrique » et ne présente aucune polarisation rémanente ( $P_r = 0$ ). Les transitions de phase ferro/paraélectrique peuvent être classifiées en deux catégories différentes.

- **Transition de type Displacive :** Il s'agit de la déformation spontanée de la maille cristalline à la température de transition  $T_c$ . Les ions composant le matériau se déplacent sous l'effet de la compétition entre amplitude thermique de vibration d'atomes et liaisons chimiques. En passant à la phase paraélectrique, la structure devient de plus haute symétrie, centrosymétrique et ne présente aucune polarisation spontanée.
- **Transition de type ordre-désordre :** Dans la phase paraélectrique le caractère polaire à l'échelle de la maille est conservée. Cependant, les dipôles électriques sont orientés aléatoirement dans l'espace en créant une polarisation spontanée macroscopique nulle. Ces dipôles s'orientent en dessous de la  $T_c$  et une polarisation ferroélectrique macroscopique apparaît.

D'un point de vue thermodynamique, la transition de phase ferro/paraélectrique peut être classifiée selon l'évolution du paramètre d'ordre associé. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, la polarisation spontanée représente le paramètre d'ordre principale. D'autres



paramètres d'ordre secondaires sont associés tel que le volume  $V$  et l'entropie  $S$ . La transition est dite du « 1<sup>er</sup> ordre » quand l'évolution de la dérivée première de l'énergie libre de Gibbs subit une discontinuité à  $T_c$ . La transition est dite du « 2<sup>nd</sup> ordre » quand la dérivée première de l'énergie libre de Gibbs évolue de manière continue à  $T_c$ .

### 1.3. Matériaux magnétiques

En plus de la charge électrique, un électron se comporte comme un aimant élémentaire avec un moment dipolaire magnétique. Ce moment est quantifié par un nombre quantique de spin «  $S$  » occupant l'un des deux états quantiques  $S = 1/2$  (Up) ou bien  $S = -1/2$  (Down). Le remplissage des orbitales atomiques par des électrons est donné par les règles de Hund résultant de la compétition entre la répulsion de Coulomb et le principe d'exclusion de Pauli. Dans le cas d'orbitales partiellement remplies, l'exclusion de Pauli interdit l'occupation simultanée du même état quantique par deux spins différents. Ainsi, seuls deux spins antiparallèles peuvent occuper la même orbite. L'énergie de Coulomb est minimale lorsque les spins sont orientés parallèlement les uns par rapport aux autres. Ceci rend l'arrangement de spins parallèlement dans différentes orbitales énergétiquement plus favorable. Un tel arrangement donne naissance à des moments magnétiques induits autour des atomes.

En effet, seule une structure de bandes électroniques avec des orbitales «  $d$  » ou «  $f$  » partiellement remplies permet à l'atome de développer un caractère magnétique. Cette structure particulière existe chez plusieurs atomes de métaux de transition tels que le Fer, le Nickel et le Cobalt. La [figure 1.4](#) montre la structure de bandes électroniques de 3 atomes différents. Seul le Nickel développe un moment dipolaire magnétique grâce à son orbite  $3d$  partiellement remplie. Dans le cas où cette orbite est vide (titane) ou bien totalement occupée (Cuivre), l'atome montre un caractère « diamagnétique ».

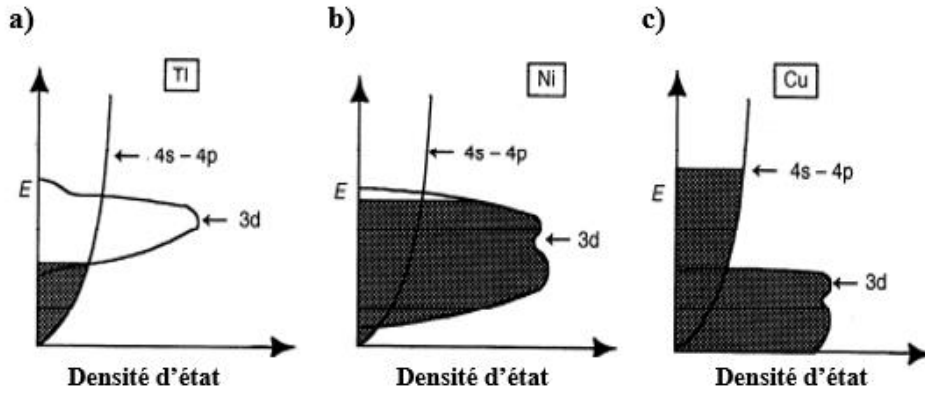


Figure 1.4 : Illustration schématique de la structure de bandes électroniques pour un atome de a) Titane « Ti », b) Nickel « Ni », et c) Cuivre « Cu ». Adaptée à partir de <sup>[16]</sup>.

L'aimantation « M » définie comme moment magnétique par unité de volume est proportionnelle au champ magnétique appliqué « H » :

$$M = \chi H$$

$\chi$  est le tenseur de susceptibilité magnétique dépendante de la température. Pour une susceptibilité positive ( $\chi > 0$ ) le matériau est appelé paramagnétique. Alors que pour une susceptibilité négative ( $\chi < 0$ ) le matériau est appelé diamagnétique.

Dans certains matériaux les interactions d'échange entre les moments de spin sont responsables d'un ordre magnétique spontané. Il s'agit de l'interaction d'échange de Heisenberg traduisant les interactions électrostatiques entre les électrons. Cette interaction est décrite par l'hamiltonien de Heisenberg :

$$H = -2 J_{ij} S_i S_j$$

Avec  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre les deux spins  $S_i$  et  $S_j$ . Dans le cas où l'intégrale d'échange est positive, le matériau est ferromagnétique en présentant une aimantation rémanente ( $M_r \neq 0$ ). Cependant, le matériau est antiferromagnétique ( $M_r = 0$ ) dans le cas d'une intégrale d'échange négative. Ces interactions sont en compétition avec l'agitation thermique responsable de la disparition de l'ordre magnétique en dessus d'une température spécifique. Il s'agit de la température de Curie ( $T_C$ ) pour les matériaux ferromagnétiques et la température de Néel ( $T_N$ ) pour les matériaux antiferromagnétiques. En outre, le champ cristallin issu de la symétrie du cristal affecte la forme et l'orientation des distributions de charges électroniques (orbitales). En effet, le couplage spin-orbite conduit à une orientation préférentielle des spins. Ainsi, l'aimantation macroscopique est généralement orientée selon l'un des axes

cristallographiques du cristal. La direction d'orientation préférentielle est déterminée par la symétrie cristalline en minimisant l'énergie magnéto-cristalline. Il s'agit alors de l'axe d'aimantation facile caractéristique du matériau.

### 1.3.1. Ordre ferromagnétique

Il s'agit de l'arrangement parallèle et de même direction des moments de spin magnétique en induisant une aimantation rémanente non nulle. Les interactions d'échange d'intégrale positive responsables de cet arrangement exercent une influence à courte portée. Au-delà d'un certain nombre de spins alignés en parallèle, l'énergie magnétostatique favorise une orientation de spin antiparallèle. Ainsi, une structure en domaines magnétiques se forme dont les parois sont formées par une rotation continue des spins. La mesure de l'aimantation macroscopique en fonction du champ magnétique appliqué, pour ce type de matériau, forme un cycle d'hystérésis (figure 1.5).

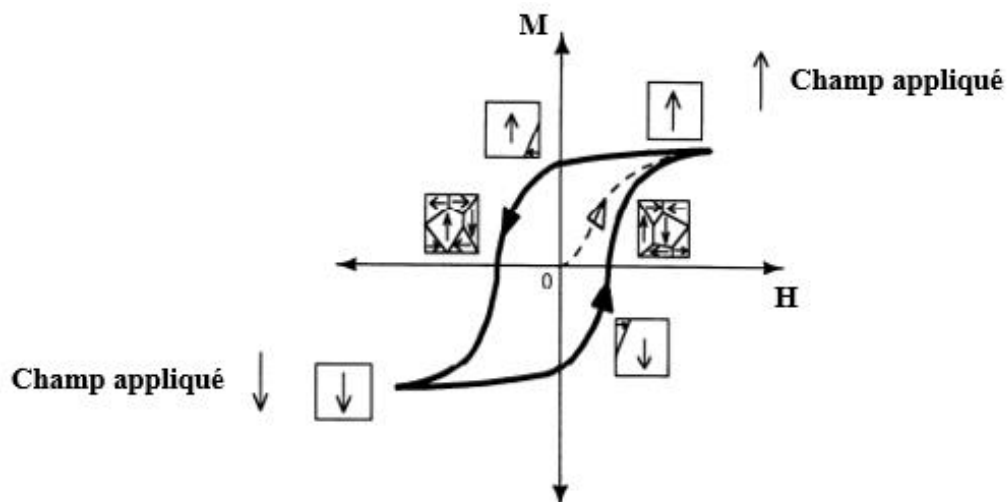


Figure 1.5 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique. Les flèches à l'intérieur de carreaux indiquent les directions des dipôles électriques pour chaque valeur de champ appliqué <sup>[17]</sup>.

Analogie à celui des matériaux ferroélectriques, plusieurs points critiques sont extraits d'un tel cycle d'hystérésis magnétique (aimantation rémanente, aimantation à saturation, champ coercitif). Ce cycle est déterminé par la facilité du réarrangement de domaines magnétiques par la réorientation des spins. L'aire de ce cycle d'hystérésis représente l'énergie nécessaire pour réorienter tous les moments magnétiques selon le champ appliqué.

### 1.3.2. Ordre antiferromagnétique

Il s'agit de l'arrangement antiparallèle des spins adjacents ce qui résulte une aimantation spontanée macroscopiquement nulle (pour un échantillon homogène). Un tel arrangement de spins dépend de la symétrie cristalline du matériau. Dans le cas des oxydes pérovskites, l'antiferromagnétisme est très sensible à l'angle Métal-Oxygène-Métal siège de deux interactions possibles. Les électrons de valence peuvent subir une interaction de double échange (valences mixtes) ou bien une interaction de super échange (Kramers-Anderson) [18].

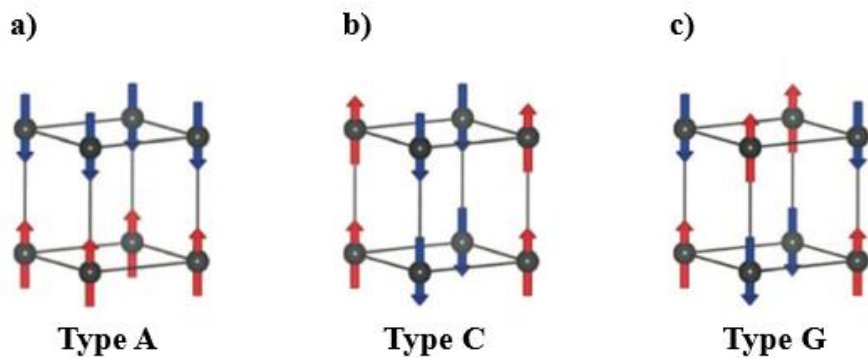


Figure 1.6 : Structures antiferromagnétiques de a) type A , b) type C , c) type G , possibles dans les pérovskites. Adaptée à partir de [19].

Comme le montre la figure 1.6, trois sous-structures antiferromagnétiques sont possibles pour les oxydes pérovskites. Le couplage entre les spins adjacents pour les différents types de structures antiferromagnétiques est décrit comme :

- Type A (Figure 1.6.a) : caractérisé par un couplage ferromagnétique entre spins intra-planaire et antiferromagnétique entre spins inter-planaire.
- Type C (Figure 1.6.b) : caractérisé par un couplage antiferromagnétique entre spins intra-planaire et ferromagnétique entre spins inter-planaire.
- Type G (Figure 1.6.c) : caractérisé par un couplage antiferromagnétique entre spins intra-planaire et inter-planaire. Le système est antiferromagnétique dans toutes les directions.

Très souvent, les spins ne sont pas arrangés d'une façon parfaitement antiparallèle mais inclinés d'un faible angle. Ceci est généré par l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse traduite par les déplacements ioniques. Ces déplacements réduisent la symétrie du système et génèrent l'inclinaison des spins via le couplage spin-orbite. Cette inclinaison est responsable d'un faible ferromagnétisme induit perpendiculaire à l'axe d'aimantation facile de

l'arrangement antiferromagnétique. Un tel réarrangement de la structure magnétique peut également générer des ordres périodiques à une longue portée. Des cycloïdes et des spirales de spins de longue période peuvent apparaître pour supprimer ou diminuer, respectivement, l'aimantation macroscopique induite.

#### **1.4. Matériaux multiferroïques**

Les matériaux multiferroïques présentent une coexistence d'au moins deux ordres ferroïques (ferroélectricité, ferroélasticité, ferromagnétisme...). Les premiers travaux sur ces matériaux datent des années 1960 où un caractère multiferroïque a été observé et largement étudié dans des Boracites comme le  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  [167]. Les travaux sur ces matériaux ont été abandonnés après une dizaine d'années à cause de la faible amplitude du couplage magnétoélectrique. Ce n'est que depuis les années 1990 que les études ont repris grâce au développement des nouvelles techniques de synthèse et de caractérisation. Le terme multiferroïque n'a été inventé qu'en 1994 par Hans Schmid, alors que d'autres termes ont été utilisés avant tel que Ferroélectromagnétique.

De façon générale, si les ordres magnétique et ferroélectrique se produisent indépendamment, le multiferroïque est désigné de type I. Cependant, si les deux ordres sont de même origine, le matériau multiferroïque est de type II. Ce dernier type de matériaux est particulièrement sollicité pour son potentiel d'application associé à un fort couplage magnétoélectrique. La [figure 1.7](#) montre les différents ordres ferroïques qui peuvent être présents ainsi que les différents couplages entre ces ordres.

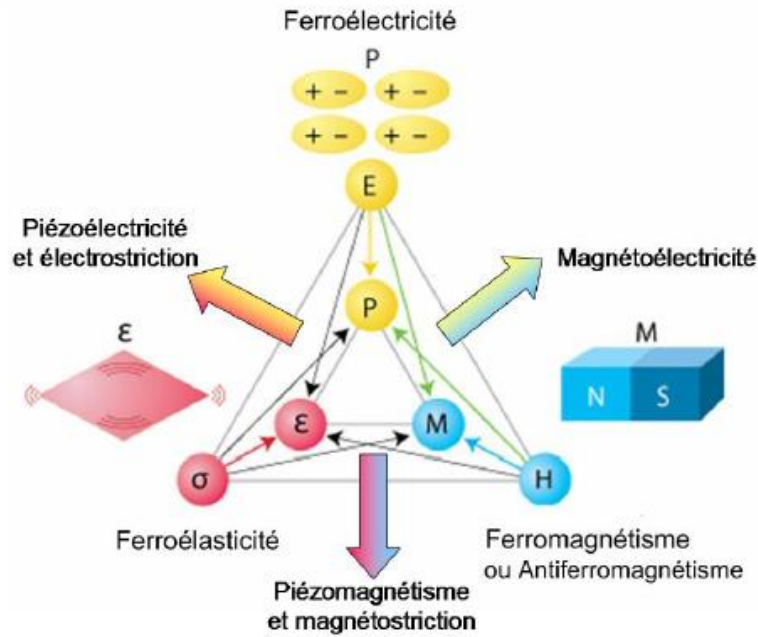


Figure 1.7 : Illustration schématique des ordres ferroïques pouvant apparaître dans un matériau <sup>[20]</sup>.

La coexistence des ordres ferroélectrique et magnétique dans les oxydes pérovskites est très rare <sup>[21]</sup>. Dans les matériaux ferroélectriques classiques, la polarisation électrique est induite par les déplacements des cations constituant la maille pérovskite (Ti dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>). D'une part, ce type de ferroélectricité nécessite des cations de site B dont la configuration électronique ne possède aucun électron d'orbite « d ». D'autre part, l'ordre magnétique de ce type de matériaux nécessite des électrons d'orbitales « d » semi-remplies. La coexistence des deux ordres semble, ainsi, incompatible avec la chimie locale <sup>[21]</sup>. Cependant, la ferroélectricité peut être induite par d'autres mécanismes tel que les électrons stéréochimiquement actifs des cations de site A. C'est le cas des paires électrons célibataires de Bi<sup>3+</sup> dans BiFeO<sub>3</sub> et BiMnO<sub>3</sub> où la ferroélectricité est induite par la paire 6s de Bi<sup>3+</sup> tandis que le magnétisme est généré par les cations Fe/Mn <sup>[21-23]</sup>. Néanmoins, en raison de différentes origines des ordres ferroïques dans ces matériaux, le couplage est très faible <sup>[21]</sup> <sup>[24]</sup>.

D'autres matériaux multiferroïques dans lesquels la ferroélectricité est générée par des mécanismes non conventionnels peuvent être trouvés. C'est le cas de la ferroélectricité géométrique à distorsion structurale complexe dans YMnO<sub>3</sub> (tilts de bipyramides d'oxygènes) <sup>[25-28]</sup>. Ou encore par mécanisme d'arrangement de charges dans LuFeO<sub>4</sub> précédemment expliqué <sup>[24-30]</sup>. Un dernier mécanisme très important est celui de spin où la polarisation électrique est directement induite par l'ordre magnétique du matériau. C'est le cas de la

polarisation impropre de  $\text{BiFeO}_3$  générée par l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse. En effet, cette interaction entre les spins magnétiques peut contribuer au couplage magnétoélectrique observé dans ce matériau.

Malheureusement, être multiferroïque ne signifie pas automatiquement l'existence d'un couplage magnétoélectrique. En effet, des travaux sont toujours en cours pour optimiser, synthétiser et fonctionnaliser de nouveaux système multiferroïque. Récemment, plusieurs efforts ont été faits pour synthétiser de nouveaux matériaux multiferroïque sous forme de couches minces <sup>[31]</sup>. En plus de la miniaturisation souhaitable pour les applications, le substrat utilisé peut affecter les propriétés physiques des matériaux. Les contraintes épitaxiales sont, ainsi, utilisées pour stabiliser de nouvelles phases, modifier les interactions d'échange et adapter les propriétés électroniques des matériaux.

## 2. État de l'art

### 2.1. Le multiferroïque $\text{BiFeO}_3$

Depuis sa première élaboration par Royen et Swars en 1950 <sup>[32]</sup>,  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) est le matériau multiferroïque le plus étudié à ce jour <sup>[33]</sup>. Étant un oxyde pérovskite de formule générale  $\text{ABO}_3$ , son facteur de tolérance de Goldschmidt est égal à  $t = 0.88$  <sup>[33]</sup>. La particularité de ce matériau est qu'il présente une rare coexistence de plusieurs ordre ferroïques à température ambiante.

Les travaux les plus récents ont été stimulés par la découverte d'une large polarisation rémanente dans des couches minces de ce matériau en 2003<sup>[34]</sup>. 3 ans plus tard, la large valeur de polarisation a été observée dans des monocristaux de BFO et déclarée, ainsi, intrinsèque au matériau <sup>[35-39]</sup>. Nous présentons dans cette partie une description complète des propriétés du BFO en massif et en couches minces.

#### 2.1.1. Structure Cristalline

##### 2.1.1.1. $\text{BiFeO}_3$ sous forme massive

À température ambiante, la ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  cristallise dans un groupe d'espace rhomboédrique  $R3c$  (non-centrosymétrique) <sup>[34]</sup>. Il s'agit de la phase  $\alpha$  où la maille rhomboédrique est constituée par deux mailles pérovskite pseudo-cubiques. Le dédoublement de maille est généré par une rotation antisymétrique d'octaèdres d'oxygène ( $\approx 11-14^\circ$ ) autour de l'axe trigonal  $[111]$  ( $a^- a^- a^-$  dans la notation de Glazer). Cette déformation rhomboédrique

affecte directement la ferroélectricité dans ce matériau en stabilisant une polarisation spontanée le long de la direction (111). De plus, l'angle entre les ions Fe et O ( $\approx 154-156^\circ$ ) est également affecté par cette distorsion. Cet angle agit directement sur l'interaction d'échange magnétique et l'hybridation des orbitales entre les ions Fe et O. Ce paramètre est déterminant dans la conductivité ainsi que la température  $T_N$  d'ordre magnétique.

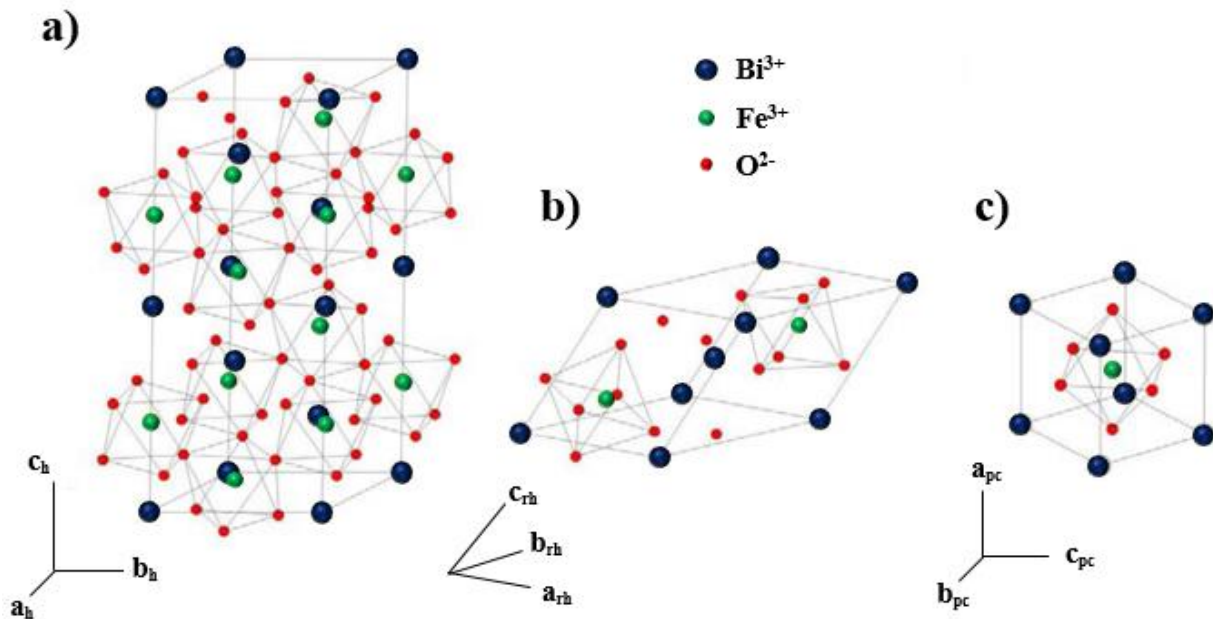


Figure 1.8 : Schéma descriptif de mailles (a) Hexagonale, (b) rhomboédrique et (c) pseudocubique de  $\text{BiFeO}_3$  dans la phase ferroélectrique (phase  $\alpha$ ). Adapté à partir de [40].

La maille cristalline peut être exprimée dans des systèmes pseudo-cubique (Figure 1.8.c) ou une maille hexagonale dont l'axe « c » est orienté le long de l'axe pseudo-cubique trigonal ( $[001]_h \parallel [111]_{pc}$ ), (Figure 1.8.a). Les paramètres de mailles ont été déterminés expérimentalement pour les poudres de BFO par Bucci *et al.* en 1972 et pour un monocristal par Kubel *et al.* en 1990. Les valeurs obtenues sont quasiment identiques pour les deux formes de massif comme le montre le tableau 1.2.



	<b>Poudre de BiFeO<sub>3</sub></b>	<b>Monocristal de BiFeO<sub>3</sub></b>
Maille pseudo-cubique ( <b>pc</b> )	$a_{pc}=3,9639\text{Å}$ , $\alpha_{pc}=89,4314^\circ$	$a_{pc}=3,9644\text{Å}$ , $\alpha_{pc}=89,4316^\circ$
Maille rhomboédrique ( <b>rh</b> )	$a_{rh}=5,6336\text{Å}$ , $\alpha_{rh}=59,3477^\circ$	$a_{rh}=5,6343\text{Å}$ , $\alpha_{rh}=59,348^\circ$
Maille hexagonale ( <b>h</b> )	$a_h=5,5799\text{Å}$ , $c_h=13.867\text{Å}$	$a_h=5,5787\text{Å}$ , $c_h=13.8688\text{Å}$

Tableau 1.2 : Paramètres de maille de BFO exprimés dans le système pseudo-cubique, rhomboédrique et hexagonale sous formes de poudre et monocristaux. <sup>[52] [166]</sup>

Proche de 825°C, BFO montre une transition de premier ordre de la phase  $\alpha$  vers une phase à haute température (phase  $\beta$ ). La transition est accompagnée par une contraction brusque du volume de maille cristalline ainsi qu'un pic de maximum de la constante diélectrique <sup>[41] [42]</sup>. Ceci suggère une transition ferroélectrique-paraélectrique, démontrée par Arnold *et al.* par diffraction de neutrons à hautes températures<sup>[43]</sup>. En effet, BFO adopte une symétrie orthorhombique de type *Pbnm* au-dessus de la température de transition. Cette symétrie est non-polaire ce qui explique le caractère paraélectrique du matériau. À très haute température ( $\approx 930^\circ\text{C}$ ), une deuxième transition de second ordre a été trouvée vers une phase  $\gamma$  très proche de la température de décomposition de matériau. Le BFO adopte à cette température une symétrie cubique de type  $P_{m-3m}$  juste avant de se décomposer en d'autres phases telles que  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  <sup>[44]</sup>.

#### 2.1.1.2. BiFeO<sub>3</sub> sous forme de films minces

Sous forme de films minces, le BiFeO<sub>3</sub> peut adopter différentes structures cristallines par rapport au massif. Ceci est attribué aux contraintes épitaxiales imposées par le substrat par suite du désaccord entre les paramètres de mailles. Le choix du substrat et de son orientation cristallographique sont ainsi des éléments déterminants de la structure du film déposé. De plus, l'épaisseur du film joue également un rôle important avec une épaisseur de relaxation de contraintes qui dépend principalement du type de substrat utilisé <sup>[51]</sup>. Au-dessus de cette valeur critique, la structure du film est proche de la structure rhomboédrique du massif.

Différents travaux ont dévoilé cette dépendance de l'épaisseur et du substrat utilisé. Comme le montre le [Tableau 1.3](#), plusieurs groupes ont reporté la présence de structures Rhomboédrique, Monoclinique, Orthorhombique et Triclinique. Le titanate de strontium

SrTiO<sub>3</sub> (STO) orienté (001) est le substrat le plus utilisé pour déposer les films minces de BFO avec un désaccord de paramètres de mailles de  $\approx 1,4\%$  [45].

Reference	Épaisseur (nm)	Substrat	Symétrie
<b>Li et al.</b> 2004	200	STO (001)	Monoclinique
		STO (101)	Monoclinique
		STO (111)	Rhomboédrique
<b>Qi et al.</b> 2005	200	STO (001)	Rhomboédrique
<b>Béa et al.</b> 2007	70	STO (001)	Quadratique
	240		Monoclinique
<b>Rana et al.</b> 2007	90	LSAT (001)	Quadratique
	200		Monoclinique
	500		Rhomboédrique
<b>Kim et al.</b> 2008	77	STO (001)	Monoclinique
	960		Rhomboédrique
<b>Yan et al.</b> 2009	40	STO (100)	Monoclinique
		STO (130)	Triclinique
		STO (120)	Triclinique
		STO (110)	Monoclinique
		STO (111)	Rhomboédrique

Tableau 1.3 : Symétries reportées pour les films minces de BFO sur les substrats cubiques STO ( $a = 3.905 \text{ \AA}$ ) et LSAT ( $a = 3.868 \text{ \AA}$ ). [46] [47] [48] [49] [50]

De nos jours, la disponibilité d'une grande variété de substrats d'oxydes pérovskites avec différentes orientations a facilité le contrôle de la structure de BFO. Il s'agit de l'ingénierie des contraintes utilisée pour manipuler la structure des films et donc ses propriétés physiques. La [figure 1.9](#) montre une description des différentes structures observées pour un film mince de BFO en fonction de la nature et de l'amplitude des contraintes épitaxiales.

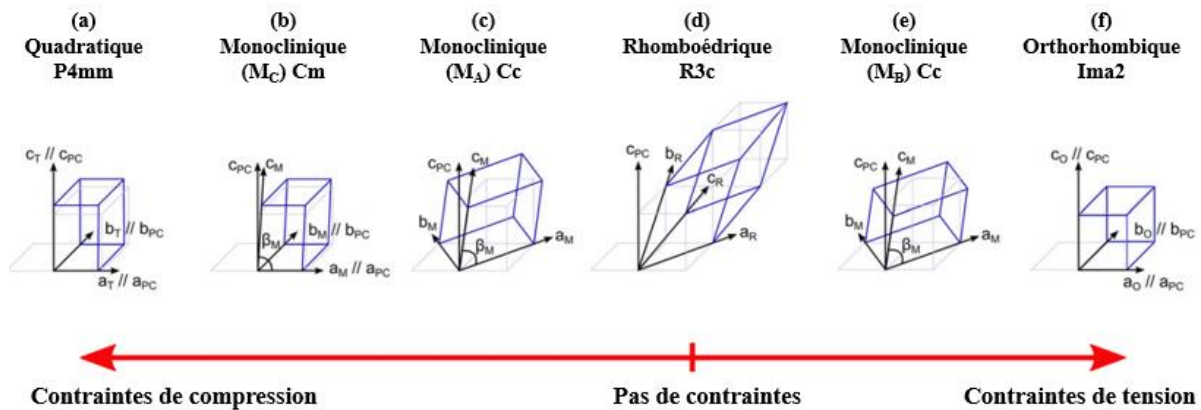


Figure 1.9 : évolution de la structure cristalline des films mince de BFO en fonction de la nature et l'amplitude des contraintes épitaxiales. Adaptée à partir de [51]

Ces changements structuraux affectent directement les distances interatomiques ainsi que les structures en domaines et leurs distributions dans les films de BFO. Ceci est considéré comme un outil efficace pour contrôler, optimiser et explorer des nouvelles fonctionnalités dans ce matériau.

### 2.1.2. Propriétés ferroélectriques

La ferroélectricité dans BFO est générée par la paire d'électrons célibataires 6s de  $\text{Bi}^{3+}$  non impliquée dans les liaisons chimiques. Cette paire d'électrons est très polarisable et a tendance à se déplacer le long de la direction  $[111]_{\text{rh}}$  [52]. Ceci induit une déformation de la maille pérovskite avec des déplacements des cations de  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  de 54pm et 13pm, respectivement. Les anions  $\text{O}^{2-}$  s'adaptent avec une rotation antisymétrique des octaèdres d'oxygène autour de l'axe  $[111]_{\text{rh}}$ . Cette distorsion est responsable de la rupture de la symétrie d'inversion où les centres de charge positif et négatif ne sont plus superposés. Ainsi, une polarisation spontanée apparaît selon  $[111]_{\text{rh}}$ .

Le caractère ferroélectrique de BFO est confirmé expérimentalement depuis les années 1970 grâce aux travaux de Teague *et al.* sur les monocristaux [53]. Malgré les courants de fuite, un premier cycle d'hystérésis est obtenu avec une polarisation spontanée de  $6\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette valeur est loin de ce que l'on attend d'un ferroélectrique à température de transition élevée ( $T_c = 930^\circ\text{C}$ ). En 2006, Lebeugle *et al.* ont mesuré une valeur de polarisation de l'ordre de  $100\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  le long de l'axe rhomboédrique  $[111]_{\text{rh}}$  [35] [36]. La figure 1.10 montre le cycle d'hystérésis ferroélectrique mesuré le long de l'axe  $[012]_{\text{rh}}$  avec une polarisation spontanée de  $60\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

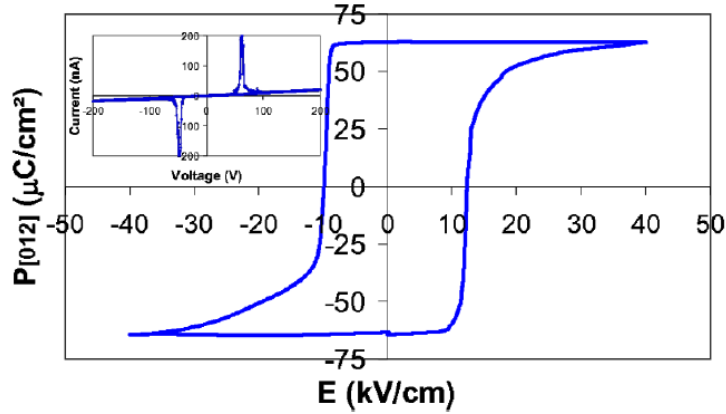


Figure 1.10 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique mesuré pour un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  selon la direction  $[012]_{rh}$ . La courbe en insert montre l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée <sup>[35]</sup>.

La conductivité électrique est un élément limitant l'acquisition d'un tel cycle d'hystérésis bien saturé dans tout matériau ferroélectrique. Il est alors important d'avoir des échantillons isolants et d'excellente qualité cristalline. Pendant ces mesures, la direction de polarisation est réorientée sous l'effet du champ électrique appliqué. Ceci implique une réorientation de la distorsion ferroélectrique et donc un réarrangement de la maille cristalline. Les mesures de fatigue sur des monocristaux de BFO montrent que la structure et les propriétés électriques du matériau se dégradent rapidement en augmentant le nombre de cycle effectué.

Dans le cas de la structure rhomboédrique du BFO, le vecteur de polarisation électrique peut être orienté selon l'une des 4 diagonales du rhomboèdre. Tenant compte des deux orientations antiparallèles selon une même diagonale, 8 orientations différentes sont alors possibles comme le montre la [figure 1.11.a](#).

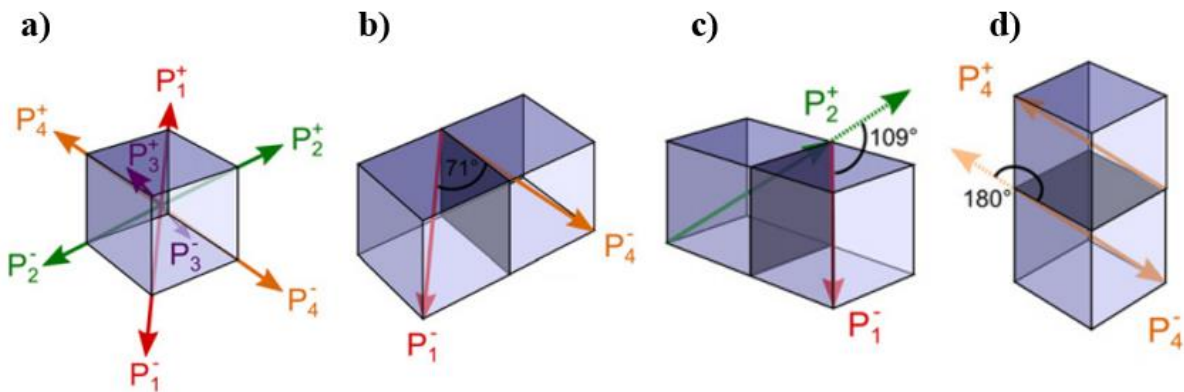


Figure 1.11 : Représentation schématique des a) 8 différentes directions du vecteur de polarisation électrique, et parois de domaines b) à  $71^\circ$ , c) à  $109^\circ$ , c) à  $180^\circ$ . Adapté à partir de <sup>[51]</sup>.

Deux domaines adjacents sont séparés par une paroi qui dépend de l'orientation de la polarisation des deux côtés. 3 types de parois de domaines sont alors possibles :

- Paroi de domaines à 71° : le passage d'un domaine à un autre se fait par l'inversion d'un seul composant du vecteur polaire ( $[111] \rightarrow [\bar{1} 11]$ ). Ainsi, les deux vecteurs de polarisation forment un angle de  $\approx 71^\circ$  (figure 1.11.b).
- Paroi de domaines à 109° : le passage d'un domaine à un autre se fait par l'inversion de deux composants du vecteur polaire ( $[111] \rightarrow [\bar{1} \bar{1} 1]$ ). Ainsi, les deux vecteurs de polarisation forment un angle de  $\approx 109^\circ$  (figure 1.11.c).
- Paroi de domaines à 180° : le passage d'un domaine à un autre se fait par l'inversion des trois composants du vecteur polaire ( $[111] \rightarrow [\bar{1} \bar{1} \bar{1}]$ ). Ainsi, les deux vecteurs de polarisation forment un angle de  $\approx 180^\circ$  (figure 1.11.d).

Différentes études sur films minces ont montré que la direction de la polarisation électrique ainsi que la température de transition sont affectées par les contraintes épitaxiales. La valeur de polarisation spontanée peut être, également, manipulée grâce aux contraintes <sup>[54]</sup>. Des études théoriques ont prédit que l'introduction des contraintes compressives peut augmenter la valeur de la polarisation spontanée <sup>[54]</sup>. Ces résultats ont, semble-t-il, été démontrés expérimentalement comme le montre la figure 1.12.

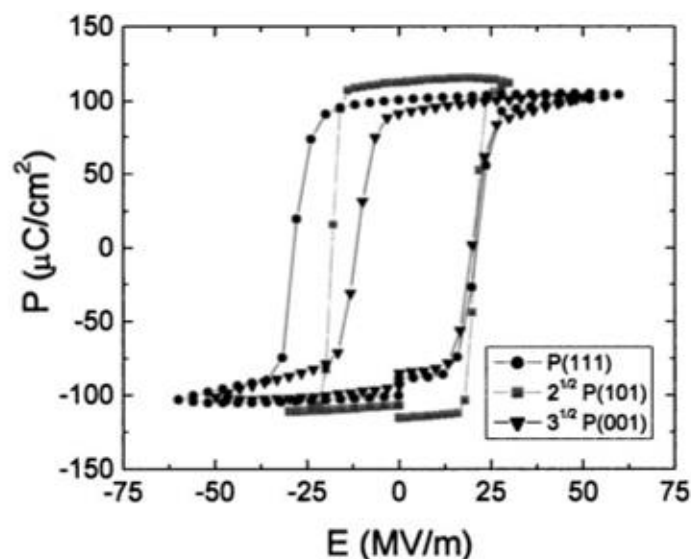


Figure 1.12 : Cycles d'hystérésis ferroélectriques des films BFO déposés sur STO orienté (001), (101) et (111). Toutes les mesures sont projetées sur (111). <sup>[45]</sup>

Les mesures de la polarisation électrique des films minces dans une géométrie capacitive ont montré une variation entre 90 et 120  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  de la polarisation spontanée selon  $[111]_{\text{pc}}$  <sup>[45]</sup>.

Bien que ces valeurs soient bien inférieures à celles obtenues théoriquement, cela suggère que le changement de structure dû aux contraintes peut affecter la polarisation rémanente de BFO.

### 2.1.3. Propriétés magnétiques

Les premières études sur la structure magnétique de  $\text{BiFeO}_3$  ont été effectuées par Kiselev *et al.* en 1963 par diffraction de neutrons. Leurs résultats ont montré un antiferromagnétisme de type G en dessous d'une température de Néel relativement élevée  $T_N \approx 370^\circ\text{C}$  [55]. Comme le montre la [figure 1.13.a](#), chaque cation  $\text{Fe}^{3+}$  est entouré par 6 spins antiparallèles plus proches voisins. En réalité, les moments magnétiques de spin ne sont pas parfaitement antiparallèles du fait de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [56].

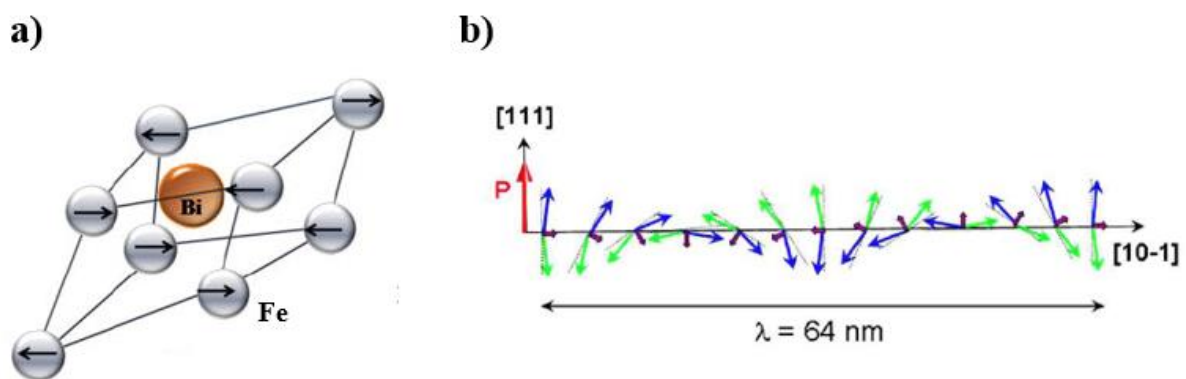


Figure 1.13 : Représentation schématique de a) l'arrangement antiferromagnétique de type G des spins de  $\text{Fe}^{3+}$  pour le BFO, b) l'arrangement spirale périodique des spins selon l'axe  $[10\bar{1}]$  [57].

En 1982, Sosnowska *et al.* ont découvert que les moments magnétiques sont arrangé de façon spirale selon la direction  $[110]_{\text{th}}$  ([figure 1.13.b](#)) de période  $\approx 64\text{nm}$  [56]. Ceci élimine la possibilité de développer une aimantation spontanée macroscopique et, ainsi, la possibilité d'avoir un couplage magnétoélectrique linéaire. Cette cycloïde peut être détruite et il est possible d'observer une faible aimantation induite en introduisant d'autres éléments chimique (solutions solides), en appliquant un champ magnétique élevé ( $\approx 18\text{T}$ ) ou bien par effet de contraintes (couche minces) [58] [59] [34]. Comme le montre la [figure 1.14](#), les mesures effectuées par Wang *et al.* en 2003 sur des films de BFO de 70nm d'épaisseur ont présenté les effets de l'épaisseur sur les propriétés magnétiques.

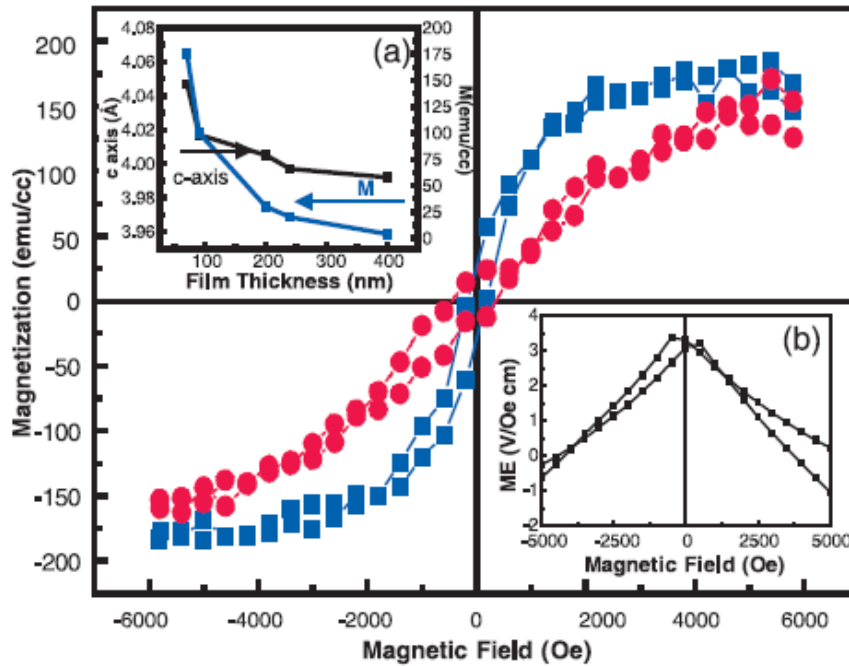


Figure 1.14 : Mesures de cycles d'hystérésis magnétiques hors plan (rouge) et dans le plan (bleu). a) courbe de l'évolution de l'aimantation de saturation en fonction de l'épaisseur (bleu) évolution de du paramètre de maille « c » en fonction de l'épaisseur (noir). b) mesure magnétoélectrique<sup>[34]</sup>.

Le cycle d'hystérésis magnétiques dans le plan (en bleu) présente une aimantation de saturation  $\approx 150 \text{ emu.cm}^{-3}$  et un champ coercitif de 200 Oe. La figure 1.14.a montre que la valeur de l'aimantation de saturation diminue en augmentant l'épaisseur du film. Ces résultats ont été considérées comme une évidence sur un effet magnétoélastique responsable d'un faible couplage magnétoélectrique (figure 1.14.b). Les mesures préliminaires de ce couplage ont montré des valeurs maximales de 3 V/Oe et un cycle d'hystérésis de  $\approx 200 \text{ Oe}$ <sup>[34]</sup>. Par ailleurs, d'après les travaux de Béa *et al.* en 2007, ces mesures sont suspectées d'être générées par des phases parasites d'oxydes<sup>[48]</sup>.

#### 2.1.4. Couplage magnétoélectrique

Dans le BFO, le couplage magnétoélectrique prédit est indirect et non-linéaire (quadratique) à cause des origines différentes de la ferroélectricité et de l'antiferromagnétisme. En 1993, Popov *et al.* ont pu observer un couplage magnétoélectrique quadratique en mesurant la polarisation électrique sous fort champ magnétique ( $\approx 20 \text{ T}$ )<sup>[60]</sup>. L'existence d'une cycloïde interdit tout couplage linéaire entre la polarisation et l'aimantation. Ainsi, le couplage magnétoélectrique doit être d'ordre supérieur (quadratique). Comme le montre la figure 1.15.a, pour des champs magnétiques faibles, l'évolution de la polarisation est proportionnelle au carré du champ. Cependant, au-dessus d'un champ critique  $\approx 20 \text{ T}$  (200 KOe), la polarisation change

de signe et devient linéaire par rapport au champ magnétique. Ce changement brutal correspond à la destruction de la cycloïde de spin et permet au BFO de développer une aimantation rémanente de  $0,3\text{emu.g}^{-1}$ .

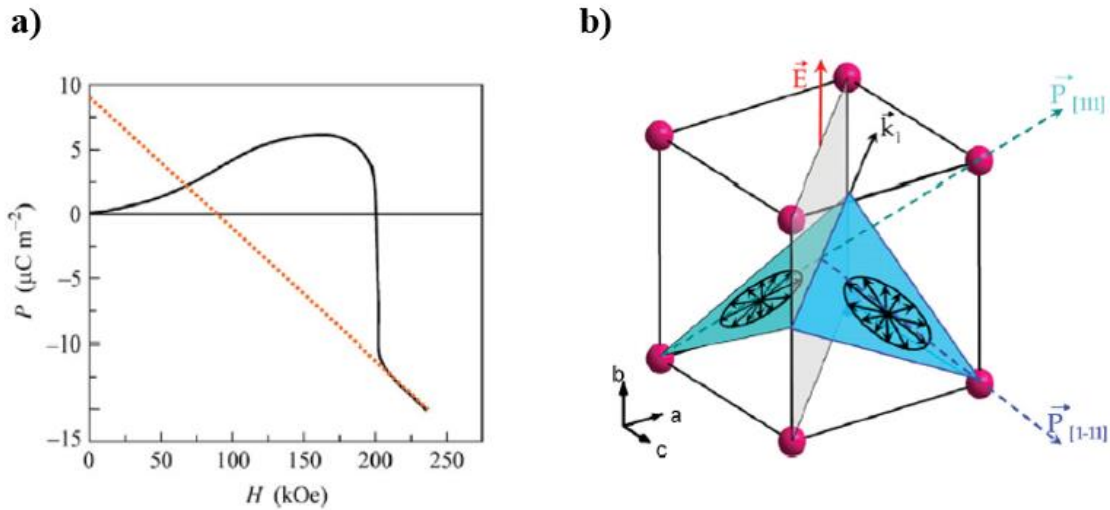


Figure 1.15 : a) Évolution de la polarisation électrique en fonction du champ magnétique<sup>[60]</sup>. b) Illustration schématique de la relation entre la polarisation électrique et les plans antiferromagnétiques contenant les moments magnétiques de spins.<sup>[61]</sup>

Les travaux de Zhao *et al.* en 2006 ont démontré pour la première fois un contrôle de domaines magnétiques par champ électrique. Leurs études ont porté sur des couches minces de BFO en l'absence de cycloïde de spin (détruite sous l'effet des contraintes). Seul un ordre antiferromagnétique de type G est observé avec un faible ferromagnétisme dû à la petite inclinaison des moments magnétiques de spins. Comme prédit théoriquement, la rotation de la polarisation par un champ électrique implique également une rotation des plans antiferromagnétiques<sup>[62]</sup>. Les mesures par diffraction de neutrons sur des monocristaux de BFO ont montré que la direction de la polarisation électrique est fixée dans le plan de propagation de cycloïde<sup>[57]</sup>. Comme le montre la [figure 1.15.b](#), l'application d'un champ électrique qui tourne la polarisation de  $71^\circ$  implique également une rotation du plan de la cycloïde de spins de  $71^\circ$ . Ce contrôle électrique des plans magnétiques est d'une importance capitale donnant accès aux futurs dispositifs magnétoélectriques.



## 2.2. L'Orthoferrite NdFeO<sub>3</sub>

Les orthoferrites de formule générale TRFeO<sub>3</sub> (TR : terre rare) font l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés ferroïques intéressantes. Leur nom provient de leur structure pérovskite de symétrie « orthorhombique », et de la composition chimique (site B occupé par un ion Fe<sup>3+</sup>). Le magnétisme non colinéaire robuste avec des hautes températures de Néel [63-65], a fait de ces matériaux des candidats prometteurs pour plusieurs applications (émetteurs Terahertz [66] [67], stockage de données [68] [69] ...).

La ferrite de néodyme NdFeO<sub>3</sub> (NFO) fait partie de cette famille de matériaux dont le site A est occupé par des cations de Nd<sup>3+</sup>. Il a été utilisé très souvent comme un prototype d'orthoferrite dans différentes études théoriques et expérimentales [67] [70]. Nous présentons dans cette partie une description complète des propriétés du NFO sous forme massive.

### 2.2.1. Structure Cristalline

À température ambiante, la ferrite de néodyme cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Pbnm* (*Pnma* en permutant les axes) [71-78]. Étant un oxyde pérovskite, les cations de Fe<sup>3+</sup> sont entourés d'octaèdres d'oxygène de sommets partagés. La [figure 1.16](#) montre une présentation schématique d'une maille orthorhombique de NdFeO<sub>3</sub>.

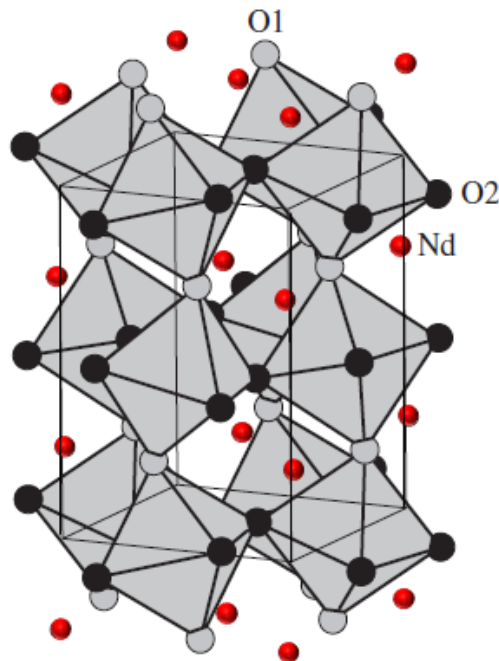


Figure 1.16 : Présentation de la maille orthorhombique de NdFeO<sub>3</sub>. Adaptée à partir de [79].

Les cations de  $\text{Nd}^{3+}$  sont représentés par des sphères rouges. Les cations de  $\text{Fe}^{3+}$  ne sont pas représentés ici et se situent aux centres des octaèdres d'oxygène. Les oxygènes dans les positions  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_2$  sont représentés par des sphères grises et noires, respectivement (symétries de sites différentes avec des positions cristallographiques 4c et 8d ) <sup>[79]</sup>. Il s'agit de deux positions des anions  $\text{O}^{2-}$  conduisant à deux distances différentes entre les cations  $\text{Fe}^{3+}$ . Les octaèdres  $\text{FeO}_6$  effectuent des rotations autour des trois axes cristallographiques décrites par  $a^-$   $a^+c^+$  en utilisant la notation de Glazer <sup>[80-82]</sup>. Chaque octaèdre est composé de deux paires de liaisons Fe- $\text{O}_2$  légèrement hors du plan ( $a, b$ ), et d'une paire de liaisons Fe- $\text{O}_1$  presque parallèles à l'axe  $c$  (inclinées de  $\approx 14^\circ$ ). L'arrangement structurale des octaèdres d'oxygène joue un rôle très important dans la détermination des propriétés physiques des orthoferrites. Ce système de rotation d'octaèdre est responsable de la distorsion orthorhombique quantifiée par un rapport de paramètre de maille  $b/a = 1,024$ . Cette distorsion est proportionnelle au rayon ionique de la terre rare et évolue de 1,017 pour le  $\text{PrFeO}_3$  à 1,064 dans le cas du  $\text{LuFeO}_3$ <sup>[71]</sup>.

La structure peut être décrite à l'aide d'un système pseudo-cubique simple en rotation dans le plan ( $a, b$ ) de  $\approx 45^\circ$  ( $[001]_o // [110]_{pc}$ ). Les paramètres de maille ont été déterminés expérimentalement pour les poudres de NFO par W. Sławiński *et al.*. Les valeurs obtenues à l'ambiante et à basse température sont présentées dans le [tableau 1.4](#).

	<b>Poudre de NdFeO<sub>3</sub> (300 K)</b>	<b>Poudre de NdFeO<sub>3</sub> (1.5 K)</b>
Maille pseudo-cubique ( <b>pc</b> )	$a_{pc} = 3,8544 \text{ \AA}$ $b_{pc} = 3,9513 \text{ \AA}$ $c_{pc} = 3,8803 \text{ \AA}$	$a_{pc} = 3,8473 \text{ \AA}$ $b_{pc} = 3,9506 \text{ \AA}$ $c_{pc} = 3,8730 \text{ \AA}$
Maille orthorhombique ( <b>o</b> )	$a_o = 5,4510 \text{ \AA}$ $b_o = 5,5880 \text{ \AA}$ $c_o = 7,7616 \text{ \AA}$	$a_o = 5,4410 \text{ \AA}$ $b_o = 5,5871 \text{ \AA}$ $c_o = 7,7460 \text{ \AA}$

Tableau 1.4 : Paramètres de maille du NFO sous forme de poudre dans le système pseudo-cubique et orthorhombique à l'ambiante et à basse température <sup>[79]</sup>.

Les études structurales à basses températures ont montré une évolution linéaire des paramètres  $a$  et  $c$  alors qu'un minimum local est observé ( $\approx 150\text{K}$ ) pour  $b$  <sup>[79]</sup>. Ce minimum coïncide avec la température de réorientation des moments de spin des cations  $\text{Fe}^{3+}$ . La dépendance en température des octaèdres  $\text{FeO}_6$  n'a présenté aucune évolution dans les

longueurs de liaisons Fe-O<sub>2</sub> et Fe-O<sub>1</sub>. En revanche, Ces octaèdres effectuent, en augmentant la température, une rotation cohérente autour de l'axe des liaisons Fe-O<sub>1</sub> [79].

### 2.2.2. Propriétés magnétiques

Les premières études par diffraction de neutrons du NFO ont montré un arrangement antiferromagnétique de type G avec une température de Néel  $T_N(\text{Fe}^{3+}) = 760\text{K}$  [83]. Chaque moment magnétique de  $\text{Fe}^{3+}$  est alors aligné de manière antiparallèle aux 6 moments de spin des cations  $\text{Fe}^{3+}$  les plus proches [84]. L'inspection des données cristallographiques [71] et magnétiques [85] des orthoferrites, montre que l'ordre magnétique est généré par l'interaction de super-échange via les liaisons Fe-O-Fe [86]. De façon générale, l'ordre antiferromagnétique est dénoté comme  $G_x$ ,  $G_y$ , ou  $G_z$  dans le cas où les moments magnétiques sont orientés selon x, y ou z, respectivement. Une telle information n'était accessible qu'après plusieurs études menées par différents groupes. Le [tableau 1.5](#) résume ces travaux de diffraction de neutrons publiés dans la littérature.

Ordre magnétique à température ambiante	M  (μB)	Ordre magnétique (à basse température)	M  (μB)	Référence
G	--	G (43K)	4,5	[83]
$G_x$	--	--	--	[88]
$G_x$	--	$G_z$ (4K)	--	[89]
$G_x, F_z$	--	$G_z$ (80K)	--	[90]
$G_x, F_y$	--	--	--	[91]
$G_x$	3,82	$G_z$ (8K)	4,13	[73]
$G_x, F_{zy}$	4,24	$G_z, F_{xy}$ (50K)	4,39	[87]
--	--	$G_z$ (1,5K)	4,24	[92]
--	--	$G_z, F_x$ (1,5K)	4,18	[76]
--	--	$G_z, F_x$ (1,5K)	4,12	[93]
$G_x, F_z$	3,87	$G_z, F_x$ (1,5K)	4,18	[79]

Tableau 1.5 : Ordres magnétiques des moments de spin de  $\text{Fe}^{3+}$  dans NFO obtenus par diffraction de neutrons à l'ambiante et à basses température.

Toutes ces études confirment que l'ordre des moments magnétique de  $\text{Fe}^{3+}$  est antiferromagnétique de type  $G_x$  à température ambiante et de type  $G_z$  en dessous de 80K. De plus, des moments ferromagnétiques induits  $F_z$  et  $F_x$  sont observés à température ambiante et à basses températures, respectivement. Comme le montre la [figure 1.17](#), Le NFO présente un ordre magnétique non-colinéaire, où le ferromagnétisme est généré par l'inclinaison des moments magnétique d'un angle  $\approx 13^\circ$ . Ceci est responsable d'une aimantation spontanée de l'ordre de  $\approx 4 \mu_B$ , observée selon la direction perpendiculaire à l'axe antiferromagnétique.

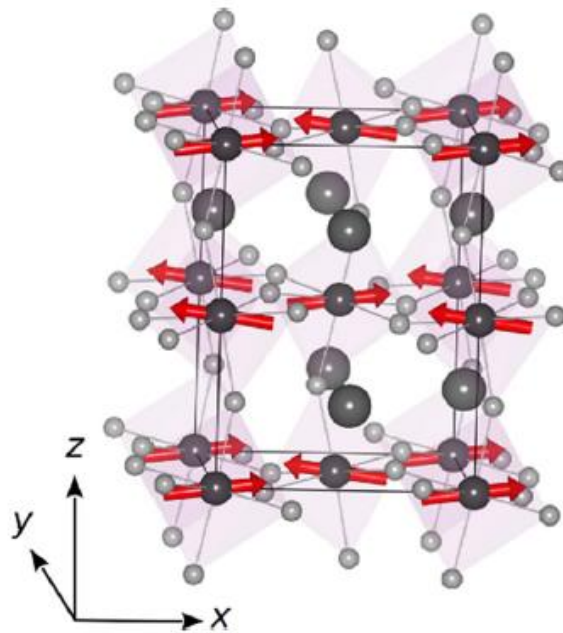


Figure 1.17 : Présentation schématique de l'ordre magnétique non-colinéaire des moments de  $\text{Fe}^{3+}$  de type ( $G_x, F_z$ ) observé pour NFO. Les moments magnétiques sont représentés par les flèches rouges<sup>[19]</sup>.

Un changement progressif de l'orientation des moments magnétique de  $\text{Fe}^{3+}$  a été observé en diminuant la température. L'ordre magnétique de  $\text{NdFeO}_3$  passe d'un arrangement ( $G_x, F_z$ ) au-dessus de 160K, vers un arrangement ( $G_z, F_x$ ) en dessous de 70K<sup>[89]</sup>. Il s'agit de la transition de réorientation de spin mise en évidence par différentes techniques<sup>[94-99]</sup>. En outre, les études magnétiques à très basses températures ont révélé un deuxième ordre magnétique à longue portée dans le NFO. En effet, les orbitales  $4f$  partiellement occupées des cations  $\text{Nd}^{3+}$  sont responsables d'un ordre antiferromagnétique de type C en dessous de  $T_N(\text{Nd}^{3+}) \approx 1,5-15\text{K}$ <sup>[70]</sup><sup>[100]</sup>. Les valeurs des moments magnétique de  $\text{Nd}^{3+}$  trouvées à 1.5K sont proches de  $\approx 1,14 \mu_B$ <sup>[76,92]</sup>. Les deux sous structures magnétiques distinctes subissent une forte interaction accompagnée d'un couplage spin-réseau. Par conséquent, nous nous attendons à ce que l'instabilité magnétique du NFO induise une séquence de phénomènes intéressants.

## 2.3. Systèmes multiferroïques à base de BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub>

L'ingénierie des sites en remplaçant les cations des sites A et B par d'autres éléments a été proposée comme solution pour optimiser les propriétés physiques de BFO<sup>[101]</sup>. La substitution des cations de Fe par le Mn ou bien le Ti a été trouvée comme une solution efficace pour réduire les courants de fuite<sup>[102]</sup>. L'effet de la substitution des cations Bi a été largement étudié et s'est avéré plus complexe. Une attention particulière a été portée à la substitution par des éléments de terres rares tel que le La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> et Dy<sup>3+</sup><sup>[103-105]</sup>. La plupart des investigations précédentes ont révélé l'émergence d'une phase intermédiaire dépendante de la concentration de l'élément de terres rares. Un tel effet est corrélé à une zone de phase morphotrope entre les deux phases limites (rhomboédrique de BFO et orthorhombique de l'orthoferrite)<sup>[104] [106]</sup>. En effet, des propriétés physiques intéressantes ont été trouvées dans cette zone intermédiaire (piézoélectricité améliorée, antiferroélectricité, couplage magnétoélastique) avec une coexistence d'ordres structuraux à l'échelle locale.

En particulier, la substitution de Bi<sup>3+</sup> par le Nd<sup>3+</sup> (rayons ioniques 0.135nm et 0.127nm respectivement) semble être très efficace pour diminuer le facteur de tolérance « t » de la maille pérovskite simple et provoquer l'émergence d'une zone de phase morphotrope. La présence de 20% de Nd<sup>3+</sup> diminue le facteur de tolérance jusque  $t \approx 0.95$  ( $t_{\text{BFO}} \approx 0.965$ ). Récemment, plusieurs études de céramiques de la solutions solides Bi<sub>(1-x)</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ont été publiées et indiquent une évolution structurale complexe dont l'origine serait une compétition entre les ordres structuraux/polaires (polaire, rotation des octaèdres d'oxygène)<sup>[108]</sup>. De plus, la substitution ordonnée sous forme de super-réseaux de BFO/NFO a été théoriquement étudié et un couplage magnétoélectrique est attendu. Nous présentons dans cette partie un résumé des travaux sur cette substitution partielle désordonnée (solutions solides) et ordonnée (super-réseaux).

### 2.3.1. Solution solide Bi<sub>(1-x)</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>

Une description complète de la structure cristallographique ainsi que la structure en domaines de BFO dopé terres rares a été publiée par Karimi *et al.*. Différents diagrammes de phase ont été proposés pour chaque élément terres rares utilisé (La, Nd, Sm, Gd)<sup>[77] [105]</sup>. Particulièrement, la solution solide Bi<sub>(1-x)</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> montre trois régions différentes avec une phase intermédiaire différente de BFO et NFO<sup>[77]</sup>. Comme le montre la [figure 1.18](#), Toutes les céramiques de composition  $x \leq 0,13$  adoptent une structure rhomboédrique R<sub>3C</sub> classique de BFO. En revanche, une symétrie orthorhombique P<sub>bnm</sub> classique des orthoferrites apparaît pour

les compositions avec  $x \geq 0,22$ . Entre ces deux dernières phases, une nouvelle structure a été stabilisée avec une maille quadruple de paramètres  $\sqrt{2}a$ ,  $2\sqrt{2}a$ ,  $4a$ . Cette symétrie orthorhombique est similaire à celle  $P_{bam}$  responsable de la distorsion antiferroélectrique dans  $PbZrO_3$  [107]. La distorsion anti-polaire est démontrée par l'apparition des réflexions d'ordre  $\frac{1}{4}$  dans les diagrammes de diffraction obtenus par microscopie électronique en transmission. Ces réflexions caractéristiques ont été observées pour des compositions situées dans la région de structure  $O_{PZO}$  comme présenté sur le diagramme de la figure 1.18. De plus, les études à hautes températures ont montré une diminution de la température de Curie en augmentant la proportion relative de Nd. L'évolution de la température de transition magnétique est limitée par une faible augmentation en proportionnelle à la concentration en Nd.

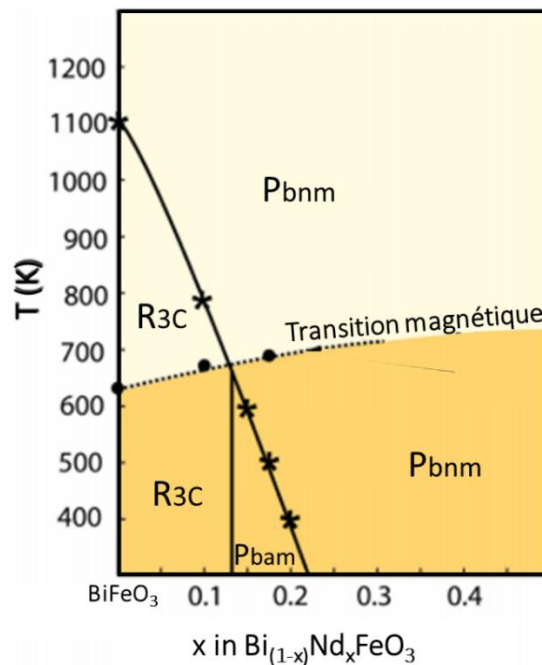


Figure 1.18 : Diagramme de phase de la solution solide  $Bi_{(1-x)}Nd_xFeO_3$ . Les lignes noires représentent les frontières entre les différentes phases observées. La ligne discontinue représente la frontière entre la phase paramagnétique à haute température (jaune clair) et antiferromagnétique à basse température (jaune foncé). Adaptée à partir de [107].

Les différentes transitions présentes dans ce dernier diagramme de phase ont été étudiées par diffraction de neutrons sur les poudres. Les affinements Rietveld ont montré certaines similarités entre les transitions de phase «  $R3c \rightarrow Pnma$  » et «  $O_{PZO} \rightarrow Pnma$  » de BFO dopé Nd [108]. Ces deux transitions structurales s'accompagnent d'une grande expansion discontinue de volume de mailles cristallines ainsi qu'une diminution d'angle de rotation d'octaèdres  $FeO_6$ .

Les résultats de simulations numériques ont démontré que cette phase intermédiaire présente un motif dipolaire inhomogène conduisant à la coexistence d'ordres ferroélectriques et antiferroélectriques. Ceci a été observé dans les cycles d'hystérésis fins avec une très faible polarisation rémanente pour la phase  $O_{PZO}$ .

De plus, la transition «  $O_{PZO} \rightarrow Pnma$  » qui se produit dans la région antiferromagnétique, s'accompagne également de brusque réorientation des dipôles magnétiques <sup>[108]</sup>. Il s'agit d'une rotation de  $90^\circ$  des dipôles orientés selon l'axe « a » dans la structure  $Pnma$  vers une orientation selon l'axe « c » dans la phase  $O_{PZO}$ . Cependant, les moments magnétiques conservent leur disposition antiferromagnétique globale de type G. La [figure 1.19](#) présente une description des différentes orientations de dipôles magnétiques.

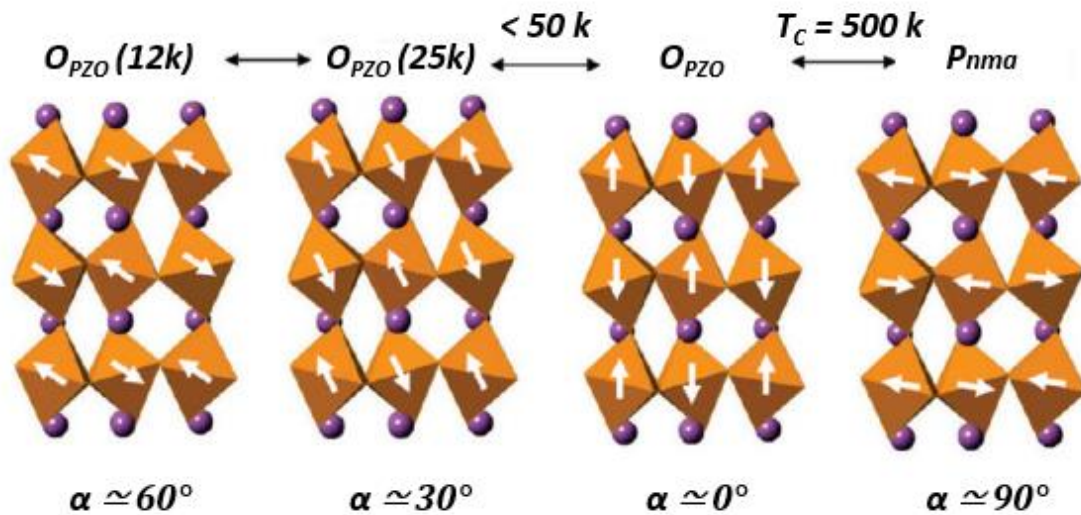


Figure 1.19 : Illustration schématique des orientations des moments magnétiques (flèches blanches) dans  $Bi_{0.825}Nd_{0.175}FeO_3$  en fonction de la température. Au-dessous de chaque structure, «  $\alpha$  » représente l'angle entre les dipôles magnétiques et l'axe c. Adaptée à partir de <sup>[107]</sup>.

Les dipôles magnétiques dans la structure  $O_{PZO}$  subissent une deuxième transition de réorientation en dessous de 50K vers l'orientation selon l'axe « c ». Cette réorientation à basse température est progressive et se produit sans changement qualitatif de structure cristalline. En outre, les mesures magnétiques à différentes températures ont montré un couplage magnéto-élastique entre la transition «  $O_{PZO} \rightarrow Pnma$  » et l'ordre magnétique du système. Les paramètres structuraux des structures rhomboédrique  $R_{3C}$  et anti-polaire  $O_{PZO}$  présentent des anomalies à la température de la transition magnétique. En parallèle, la transition structurale «  $O_{PZO} \rightarrow Pnma$  » s'accompagne de changements brusques d'aimantation et de champ coercitif avec une augmentation remarquable de l'aimantation.

### 2.3.2. Super-réseaux BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub>

Les propriétés physiques à température finie ont été étudiées théoriquement pour un super-réseau de courte période (BiFeO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(NdFeO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> [109]. Ces travaux prédisent un état ferroélectrique hybride impropre [110]. Le caractère hybride de cet état provient du couplage artificiel entre deux ordres antiferrodistortif de deux matériaux pérovskites associés en super-réseau [111] [112]. C'est le couplage aux interfaces des systèmes de tilt/rotations des octaèdres d'oxygènes de BFO et NFO qui provoquerait l'émergence d'un état hybride dont la ferroélectricité serait le produit d'un ordre antiferrodistortif hybride. Les rotations d'octaèdres d'oxygène sont connues pour avoir un effet direct sur l'aimantation, assurant ainsi un couplage indirect entre polarisation et magnétisme [111-114].

Les simulations ont montré la présence d'une polarisation électrique dans le super-réseau selon la direction pseudo-cubique [110]. Le caractère ferroélectrique est décrit par le changement de la structure non-polaire Pnma présente dans la solution solide Bi<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> de composition équivalente, vers une symétrie polaire de type Pmc2<sub>1</sub> dans les super-réseaux (ordre chimique). La polarisation induite rémanente selon [110]<sub>pc</sub> est de l'ordre de  $\approx 7,43 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . De plus, la réponse diélectrique a montré un comportement inversement proportionnel à la racine carrée de la température en dessous de T<sub>C</sub>, et devient constante en dessus de T<sub>C</sub>. Un autre résultat important est la démonstration d'un mécanisme à 5 étapes pour contrôler électriquement les ordres ferroïques (couplages magnétoélectrique au sein d'un ferroélectrique hybride impropre). En effet, l'application d'un champ électrique permet de contrôler la polarisation et l'aimantation ainsi que le vecteur antiferroélectrique [109].



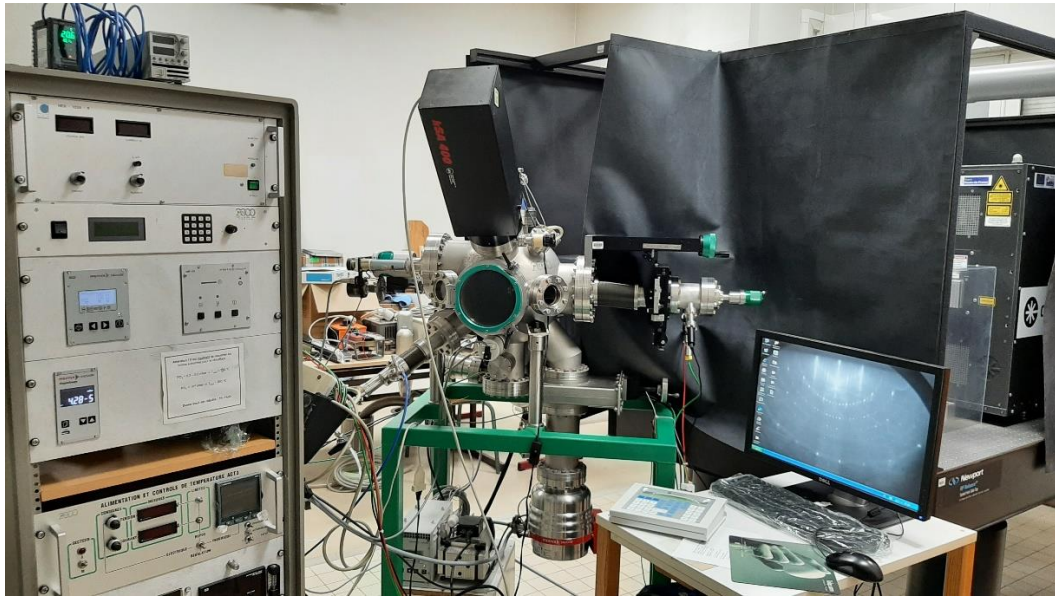
# **Chapitre II**

## **Méthodes et techniques expérimentales**

## 1. Technique de synthèse : Ablation Laser Pulsé (PLD)

L'ablation laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition) est une technique de dépôt de couches minces utilisée pour une large sélection de matériaux. La première utilisation date de 1965 par Smith et Turner pour déposer des couches de semi-conducteurs et diélectrique <sup>[116]</sup>. Ensuite, elle a été redécouverte par Venkatesan *et al.* en 1988 suite à son efficacité incontestable dans l'élaboration de couches épitaxiales d'oxydes supraconducteur à haute température critique <sup>[117]</sup>.

Actuellement, l'ablation laser marque sa présence dans plusieurs thématiques de recherches de couches minces. En effet, la qualité des couches minces élaborées par PLD a atteint un niveau que l'on pensait auparavant atteignable exclusivement par MBE (Molecular Beam Epitaxy) <sup>[118]</sup>. De plus, la technique présente plusieurs avantages tels que l'utilisation de matières premières solides maintenues à température ambiante, un transfert stœchiométrique de matière, et une énergie délivrée optiquement de l'extérieur du système de vide. En revanche, la PLD a aussi ses limites telles que la présence de gouttelettes macroscopiques éjectées de la cible, la non-uniformité du profil d'épaisseur, et la difficulté de réaliser des dépôts sur des larges surfaces. Pendant ce travail de thèse, nous avons utilisé le système d'ablation laser du Laboratoire de Physique de Matière Condensée (LPMC) présenté dans la [figure 2.1](#).



*Figure 2.1 : Photo de l'ensemble du dispositif expérimental de dépôt par ablation laser pulsé au LPMC, Amiens.*

Dans le but d'avoir des couches minces stœchiométriques et d'excellente qualité cristalline, plusieurs éléments bien développés sont installés dans notre système de dépôt. Ceci garantit un contrôle très précis de paramètres de dépôt mis en jeu (température, pression, fluence...). Une caractérisation in-situ de la qualité de surface est également effectué systématiquement après chaque dépôt (RHEED).

### **1.1. Bâti de Dépôt**

L'ablation Laser pulsé est une technique de dépôt de couches minces qui nécessite une chambre à vide (processus physique en phase vapeur). La technique consiste à irradier par pulses laser la surface d'une cible du matériau que nous souhaitons déposer sur un substrat placé en face. Le pulse laser doit être assez énergétique et peu pénétrant dans la cible pour éjecter une petite quantité de matière sous la forme d'une plume de plasma. Cette plume d'ablation fournit le flux de matière nécessaire pour la croissance de la couche mince. Le substrat doit être soumis à haute température afin de fournir l'énergie nécessaire pour la cristallisation des espèces adsorbées sur la surface. La [figure 2.2](#) montre un schéma descriptif du bâti de dépôt utilisé. Après nettoyage, les cibles et le substrat sont placés dans une enceinte d'acier inoxydable équipée par plusieurs éléments.

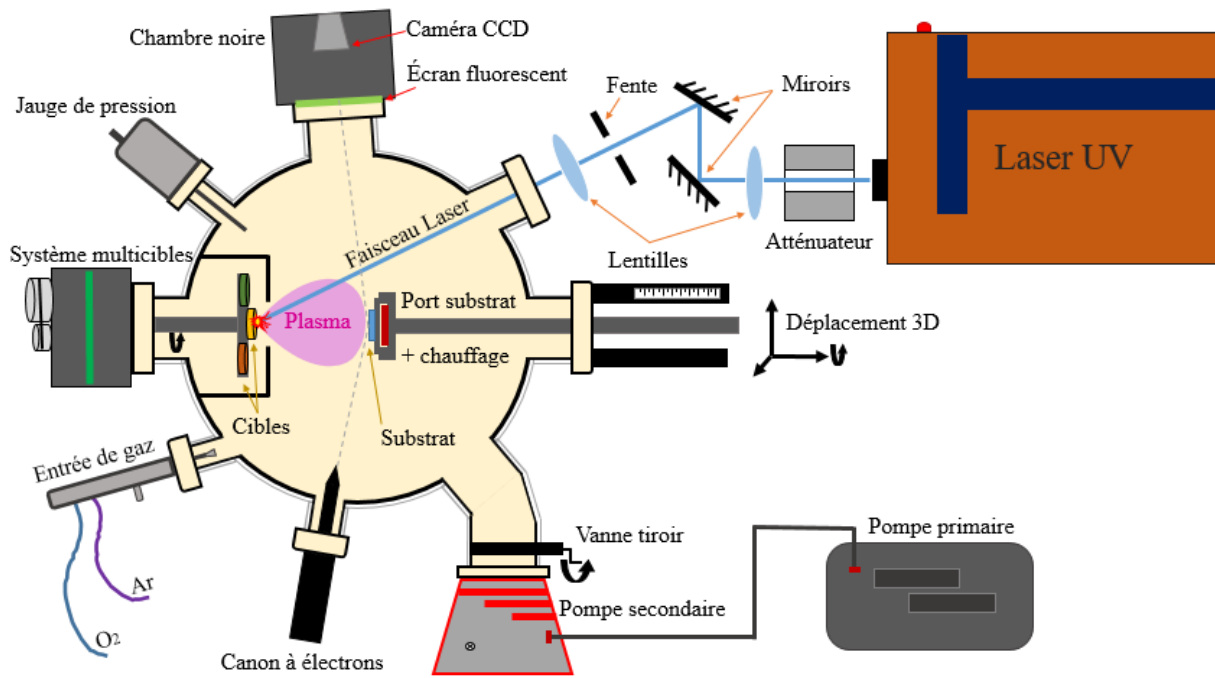


Figure 2.2 : Représentation schématique du système d'ablation laser utilisé.

- Pompes et Contrôle de Vide :

Afin de descendre à des pressions de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar (vide poussé), notre enceinte métallique est attachée à un groupe de pompage. Il est constitué par une pompe primaire volumétrique à membrane qui permet de descendre à des pressions de l'ordre de 1 mbar (vide primaire). Ensuite, une pompe secondaire turbomoléculaire poursuit le pompage pour atteindre un vide poussé. Une telle pression est essentielle pour créer un environnement de dépôt exempt de toute contamination. Un pompage dynamique est maintenu durant la croissance pour stabiliser la pression. Certains de nos dépôts, notamment les oxydes, exigent une atmosphère à haute pression d'oxygène ou bien d'autres gaz inertes (Argon). L'enceinte est alors équipée par une entrée de gaz pour réguler l'atmosphère de dépôt. La pression interne est mesurée à l'aide d'une Jauge de pression. Une vanne tiroir est également installée à l'entrée de la pompe secondaire. Avant toute montée en pression, nous utilisons la vanne pour protéger la pompe secondaire en réduisant l'ouverture aux  $\frac{3}{4}$ .

- Laser et Système Optique :

Le laser est également un élément fondamental dans tout système de PLD. C'est à lui de fournir l'énergie nécessaire pour le processus d'ablation. Notre système de dépôt est équipé d'un laser excimère KrF de marque « Coherent » émettant une radiation dans l'ultra-violet de

longueur d'onde  $\lambda=248$  nm. Il dispose de plusieurs modes de fonctionnement délivrant une énergie qui varie de 150mJ à 350mJ à des fréquences entre 1Hz et 25Hz. Un atténuateur est installé sur le trajet du faisceau laser pour pouvoir réguler son énergie. Comme le montre la [figure 2.2](#), le faisceau passe ensuite par une série d'éléments optique avant d'entrer dans l'enceinte. Il s'agit d'un système à plusieurs miroirs, lentilles et une fente qui nous permettent de bien contrôler la taille et la forme de la surface de contact avec la cible. En effet, L'atténuation et la bonne focalisation du faisceau nous permettent d'avoir une fluence très homogène (énergie par unité de surface) entre  $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$  et  $4.5 \text{ J.cm}^{-2}$ .

- Portes substrat et cible :

Avant tout dépôt, la première étape consiste à placer une ou plusieurs cibles sur un système multi-cibles installé dans l'enceinte. C'est un système rotatoire muni de 8 emplacements pour fixer plusieurs cibles offrant la possibilité de déposer des hétérostructures de différents matériaux (bicouches, super-réseaux). La cible en position d'ablation est mise en rotation pour assurer une usure homogène à la suite des impacts successifs du laser. Placé juste en face, le substrat est collé à la laque d'argent sur une plaque d'acier inoxydable. Un système qui favorise le transfert de chaleur fournie par une plaque chauffante installée derrière. Nous pouvons soumettre le substrat à une température qui peut aller jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures. Le bloc chauffant est composé par une résistance de graphite (protégé par un revêtement de nitrure de bore) et un thermocouple chromel-alumel. Le porte substrat est capable d'effectuer des déplacements dans les trois directions d'espace. Ceci nous permet de varier la distance substrat-cible et d'assurer que le substrat est bien placé en face de la plume de plasma. Un mouvement de rotation peut être également effectué dans le plan de la surface de substrat pour optimiser les conditions de diffraction lors de la caractérisation par RHEED.

- Système RHEED :

Après chaque dépôt, la surface de l'échantillon est sondée in-situ par RHEED (diffraction d'électrons). Le système est assez simple et composé d'un canon à électrons et d'un écran fluorescent installé sur un hublot couvert par une chambre noire. Les images de clichés de diffraction sont collectées à l'aide d'une caméra CCD. Le mode d'emploi et le principe de fonctionnement de ce système seront détaillés dans la partie de techniques de caractérisations.

## **1.2. Protocole de dépôt**

Toutes nos couches minces ont été déposés en adoptant un protocole de dépôt assez lent comme le montre la [figure 2.3](#). La première étape de pompage dure 3 heures minimum pour créer le vide poussé nécessaire. Une fois la pression de base suffisamment basse ( $\approx 10^{-6}$  mbar), un processus de dégazage commence en montant la température du substrat lentement ( $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ ) sous une pression d'oxygène de 0.1mbar. Un palier de dégazage de 20 minutes est effectué à haute température ( $740^{\circ}\text{C}$ ). Cette étape est nécessaire pour éliminer toutes espèces adsorbées à la surface du substrat. La durée de dépôt peut varier de 5-10 minutes pour un film très mince à 2 heures pour un super-réseau. A la fin du dépôt, nous descendons en température ( $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ ) sous faible pression de dépôt d'oxygène (0.1 – 0.3 mbar). Un deuxième cycle de pompage de 40 minutes est ensuite lancé pour évacuer l'oxygène introduit pendant le dépôt. La descente en pression nous permet de collecter des clichés RHEED. Le protocole de dépôt limite à 2 le nombre d'échantillons élaborés par jour.

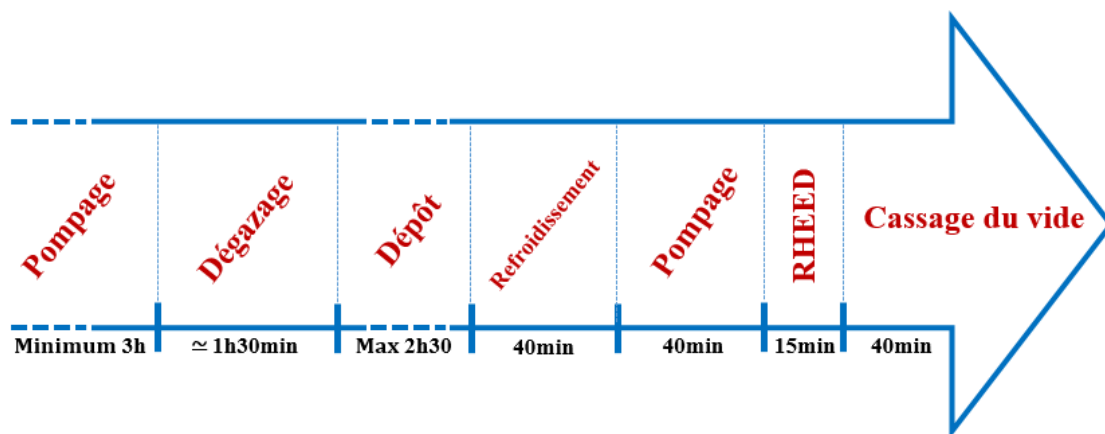


Figure 2.3 : Échelle temporelle des différentes étapes de dépôt par ablation laser.

### 1.3. Paramètres de dépôt

La quantité de matière déposée par pulse laser, appelée « Taux de dépôt », dépend de plusieurs facteurs tel que le faisceau laser, pression à l'intérieur de l'enceinte, température de dépôt, nature de la cible et choix du substrat.

#### 1.3.1. Le Faisceau Laser

Généralement, l'ablation d'espèces d'une surface est réalisée avec des pulses d'une radiation laser de longueur d'onde dans l'ultra-violet (peu pénétrant). Ces pulses ont une durée de 20 ns et sont absorbés par un petit volume de matière de la cible. Ce volume est désigné par la taille de tache laser et la longueur de pénétration de la radiation utilisée. La nature discontinue

des pulses laser permet des réarrangements structuraux des espèces adsorbées entre chaque tir. Des films de bonne qualité cristalline sont obtenus en utilisant des faibles fréquences où le temps entre deux impulsions laser successifs est suffisamment long.

La densité d'énergie du faisceau laser (la fluence) est définie par la quantité d'énergie par unité de surface et exprimée en  $[J.cm^{-2}]$ . Le seuil d'ablation dépend du coefficient d'absorption du matériau à déposer <sup>[117]</sup>.

### **1.3.2. La pression**

La pression à l'intérieur de l'enceinte joue un rôle très important pendant nos dépôts par ablation laser. Les propriétés chimiques des films minces déposés peuvent être ajustées en manipulant la pression et le type de gaz ambiant <sup>[119]</sup>. La formation de films de matériaux complexes, notamment les oxydes, nécessite la présence d'espèces réactives dans le flux de matière ablaté. La pression de gaz nécessaire pour former la phase souhaitée dépend de la stabilité thermodynamique de cette dernière. Dans le cas de nos couches minces d'oxydes, il est important d'effectuer les dépôts dans une atmosphère oxygénée. Ceci nous permet d'avoir des films stœchiométriques et monophasés en limitant la présence de lacunes d'oxygène.

L'injection de gaz pendant le dépôt peut être utilisée pour réduire l'énergie cinétique d'espèces ablatées. En augmentant la pression dans l'enceinte, cette énergie peut être réduite de quelques centaines d'eV à seulement quelques eV <sup>[120]</sup>. Ainsi, la vitesse d'expansion et la forme de la plume peuvent être contrôlées à l'aide de la pression de gaz injecté.

### **1.3.3. Température de dépôt**

La température est l'un des paramètres les plus importants d'un dépôt par ablation laser. Il s'agit de la température du substrat au cours du dépôt. Ceci est nécessaire pour assurer la mobilité des espèces adsorbées sur la surface. C'est alors la source d'énergie requise pour la cristallisation du film. A des températures très élevées, la qualité du film peut être dégradée par des effets de diffusion aux interfaces et de lacunes d'éléments volatiles.

### **1.3.4. Choix de la cible**

Le choix de cible utilisée dans le processus d'ablation laser impacte directement les propriétés de dépôt tel que l'épitaxie du film, la phase formée, le taux de dépôt et la densité des gouttelettes. Il est important que le matériau constituant la cible possède un coefficient d'absorption optique important à la longueur d'onde caractéristique du laser utilisé. Pour une

cible en céramique, une densité élevée est recommandée pour assurer un bon taux de dépôt tout en évitant la projection de gouttelettes <sup>[119]</sup>. Généralement, la stœchiométrie du matériau de départ doit être identique à celle du film que nous souhaitons déposer. Cependant, nous pouvons enrichir la cible par des proportions supplémentaires de quelques éléments volatiles.

En effet, notre cible de BiFeO<sub>3</sub> utilisée lors de ce travail est enrichie avec un excès de 10% de Bismuth pour compenser la volatilité des cations Bi<sup>3+</sup>. En revanche, les cibles utilisées NdFeO<sub>3</sub> et SrRuO<sub>3</sub> sont stœchiométriques. Avant chaque dépôt, nos cibles subissent un polissage par papier abrasif et un processus de pré-ablation par 100 tirs de laser. Ceci nous permet d'avoir une surface de cible uniforme et un taux de dépôt reproductible.

### **1.3.5. Choix du substrat**

La sélection de substrat est très importante pour toute synthèse et étude de couches minces épitaxiales. Les substrats sont choisis initialement selon les potentiels applications et les études à effectuer sur les couches (conductivité, transparence, magnétisme). La nature du film que nous souhaitons déposer exige aussi un choix de substrat dont les propriétés physiques sont très proches (structure, coefficient de dilatation thermique ...). Ceci nous permet de nous rapprocher des conditions d'homoépitaxie et réaliser des croissances de bonne cristallinité. Selon ses paramètres de maille cristalline et son orientation, le substrat exerce des contraintes bi-axiales sur la structure cristalline du film. Le désaccord entre les paramètres de maille est responsable de la nature des contraintes épitaxiales et leur effet sur les propriétés physiques du film.

Nos substrats de SrTiO<sub>3</sub> (001) d'excellente qualité ont été sélectionnés pour la totalité des dépôts. Avant de les placer dans l'enceinte, ils ont été nettoyés dans un bain d'isopropanol à ultrasons pour avoir une surface de départ propre et donc une interface film-substrat bien définie et sans impuretés. Ensuite, un dégazage à 740°C pendant 20 minutes est effectué in-situ.

## **2. Techniques de Caractérisation**

### **2.1. La Diffraction des électrons : RHEED**

La diffraction en réflexion des électrons rasants de haute énergie (RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction) est la première technique de caractérisation appliquée sur nos échantillons. C'est une technique d'analyse de surface in-situ en utilisant la diffraction d'un



faisceau d'électrons à haute énergie arrivant sur la surface de l'échantillon sous une incidence rasante. Le faisceau d'électron monocinétique est généré par un canon à électron constitué d'un filament de tungstène (RHEED Staib Instrument) installé dans l'enceinte de PLD comme le montre la [figure 2.4](#).

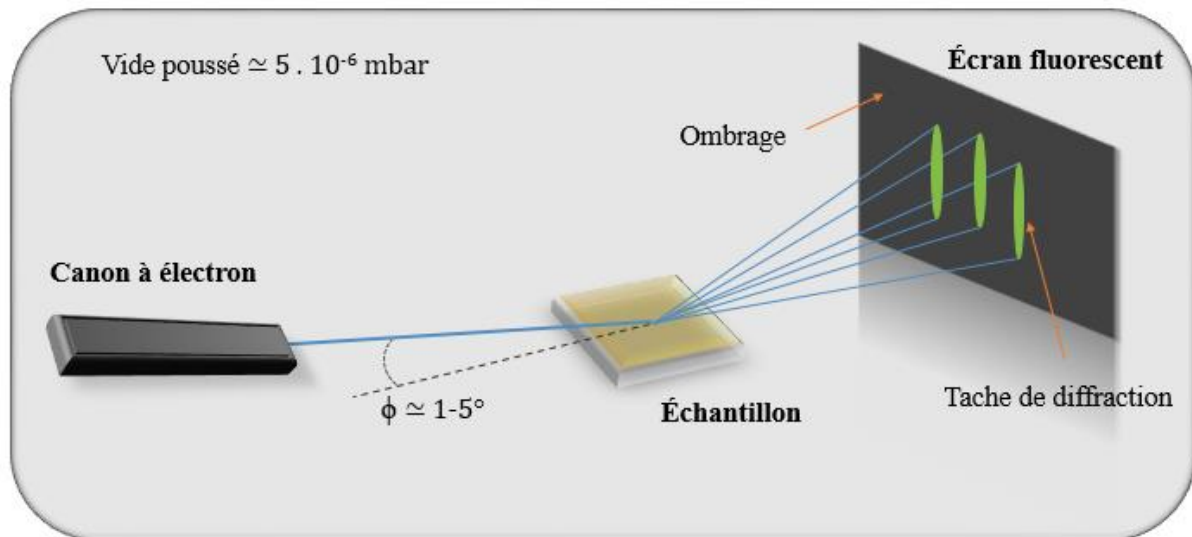


Figure 2.4 : Principe et géométrie de mesure d'un système RHEED.

L'angle d'incidence ne dépasse pas les  $5^\circ$  et l'énergie du faisceau est fixée 15 keV dans notre cas. Ainsi, la diffraction sera produite par le réseau d'atomes constituant la surface de l'échantillon. La [figure 2.4](#) montre la géométrie de diffraction du faisceau. Le faisceau diffusé par la surface de l'échantillon forme un diagramme de diffraction sur un écran fluorescent enregistré par une caméra CCD. Les diagrammes observés sont sensibles à l'état de surface et fournissent des informations sur la cristallinité et la morphologie.

Comme le montre la [figure 2.5](#), plusieurs types de clichés de RHEED peuvent être observés en fonction de l'état de surface :

- Dans le cas d'une surface parfaitement lisse (bidimensionnelle) le réseau réciproque associé est un ensemble de droites perpendiculaire à la surface. L'intersection de ces droites avec la sphère d'Ewald résulte en un cliché constitué par une distribution de taches ponctuelles (cliché 1). Des lignes très fines sont également observées et sont attribuées à l'interaction inélastique entre les électrons et les atomes de surface. Ce sont les lignes de *Kikuchi* et leur présence indique une excellente qualité de surface.

- L'introduction d'un faible désordre augmente relativement la rugosité de la surface. Les droites de réseau réciproque sont alors élargies par les imperfections dans le réseau cristallin et leur intersection avec la sphère d'Ewald se produit sur une certaine longueur. Les taches de diffraction observées sont allongées (cliché 2).
- Dans le cas d'une surface rugueuse (cliché 3), le réseau réciproque associé correspond à un environnement tridimensionnel. Ceci résulte un réseau de points ordonnés sur le cliché RHEED.
- Le dernier cas correspond une surface texturée (désordre dans le plan) comme le montre le cliché 4. La diffraction d'électrons sur une telle surface se présente sous la forme d'anneaux concentriques.

En outre, la détermination du paramètre de maille dans le plan est en principe possible à partir de la distance séparant les taches de diffraction. La distribution énergétique du faisceau d'électron et la largeur des tiges introduisent une incertitude importante et ces mesures sont donc réalisées par diffraction de rayons X. Par ailleurs, la coïncidence des diagrammes de diffraction du film avec ceux du substrat pour le même azimuth indique la présence d'une croissance épitaxiale.

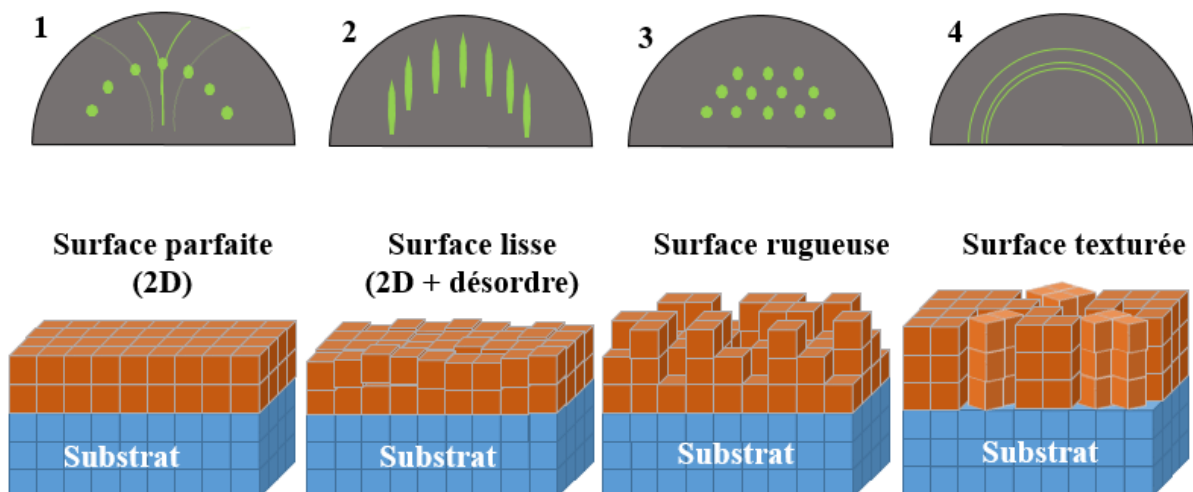


Figure 2.5 : Les différents types de surfaces et leurs clichés RHEED caractéristiques correspondants.

Nos mesures RHEED nécessitent un vide poussé de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar à l'intérieur de l'enceinte. Cette très basse pression est nécessaire pour préserver le filament du canon d'électrons. De plus, elle nous permet d'assurer un libre parcours moyen des électrons supérieur

à la distance filament-écran. Nos dépôts d'oxydes nécessitent une pression d'oxygène de l'ordre de 0,1 mbar ce qui nous empêche de suivre la croissance en temps réel. Tous nos clichés RHEED sont donc collectés après chaque dépôt ainsi que quelques images sur les surfaces des substrats de monocristal avant les dépôts pour contrôler leur qualité.

## **2.2. La diffraction des rayons X à haute résolution**

La diffraction des rayons X se présente comme la technique de caractérisation la plus utilisée durant ce travail de thèse. Contrairement aux méthodes de microscopie à champs proche qui fournissent des images directes d'une zone bien particulière, la diffraction nous permet d'étudier un échantillon à l'échelle macroscopique. En effet, elle donne accès à une information structurale moyenne sur un grand volume de matière. C'est une méthode de caractérisation qui ne demande aucune préparation préalable, elle est non-destructive, relativement rapide et donne une information sur les interfaces internes.

Cette technique est parfaitement adaptée pour mesurer les épaisseurs des couches, les paramètres de maille et permet de sonder les contraintes épitaxiales et leur effet sur la symétrie cristalline.

Afin d'obtenir une information structurale complète, nos films minces et super-réseaux ont été caractérisés par des balayages  $\theta$ - $2\theta$ , balayages en  $\omega$  (Rocking Curves), balayages en  $\phi$  (phi-scans) et des cartographies dans l'espace réciproque. Dans cette section, nous allons présenter le diffractomètre utilisé ainsi que les éléments optique et mécanique montés au cours de nos manips. Ensuite, la deuxième partie sera consacrée aux différentes méthodes et géométries de mesures appliquées.

### **2.2.1. Diffractomètre de rayons X de haute résolution**

Durant notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre de rayons X de haute résolution de type « Bruker - Discover D8 » au laboratoire de physique de la matière condensée d'Amiens (figure 2.6.a). L'appareil comporte 4 cercles et 3 axes indiqués respectivement par des flèches vertes et rouges dans la figure 2.6.c. Ces degrés de liberté sont indispensables pour l'alignement de l'échantillon et la recherche de réflexions asymétriques dans le cas de cartographies du réseau réciproque.

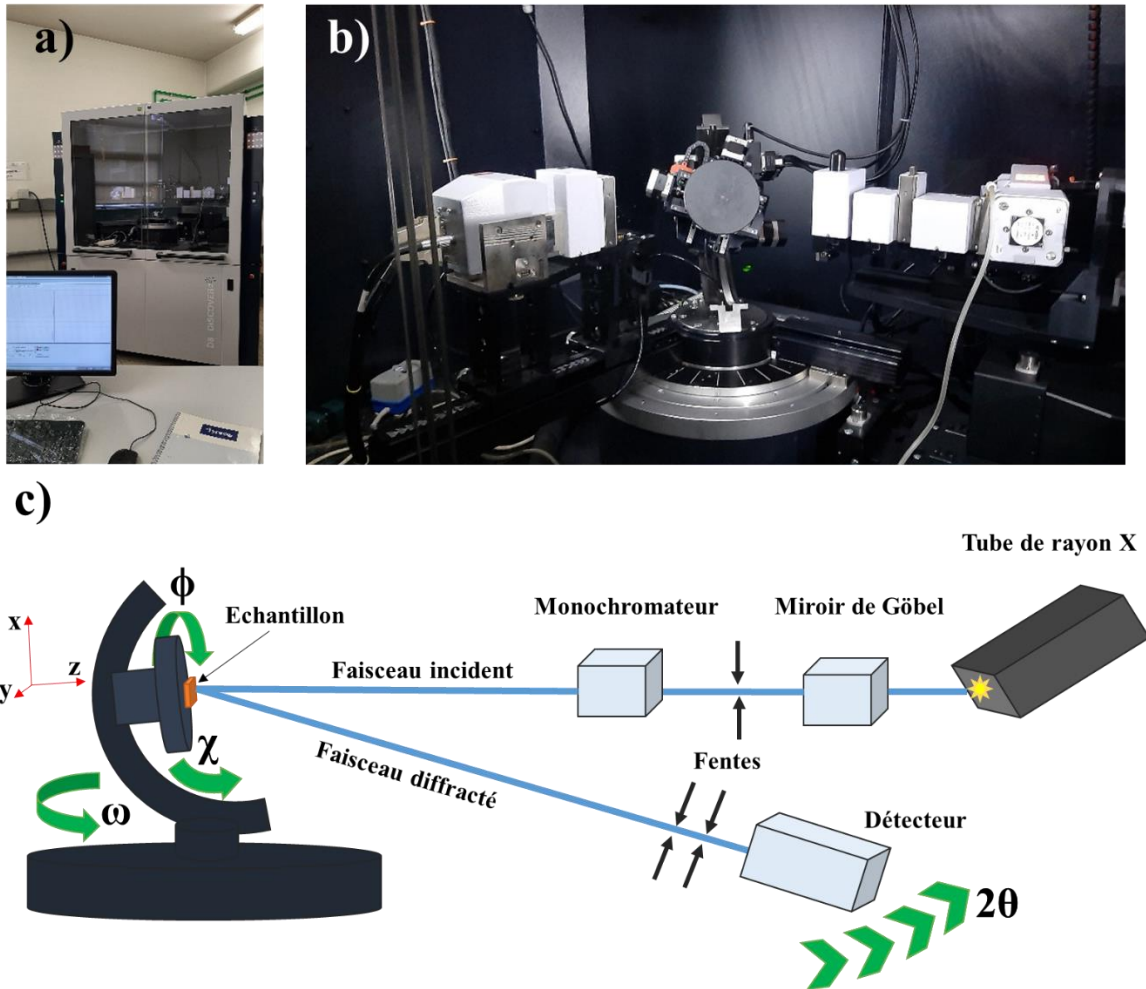


Figure 2.6 : a) Diffractomètre de haute résolution utilisé de type « Bruker- Discover D8 », b),c) Composants de notre système de diffraction de haute résolution.

Afin d'effectuer des mesures de haute résolution, le faisceau de rayon X doit être monochromatique, parallèle et suffisamment intense. Le miroir de Göbel permet d'obtenir un faisceau parallèle <sup>[121]</sup> tandis qu'un monochromateur (« double bounce » Ge (220)) permet de sélectionner la raie  $K_{\alpha 1}$  du Cuivre (longueur d'onde  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

La nature de nos échantillons (films minces, super-réseaux) nécessite la détection de signaux diffractés sur plusieurs ordres de grandeur. Le système de diffraction est équipé d'un détecteur PSD linéaire (Position-Sensitive Detector) de type LYNXEYE. Il s'agit d'une chaîne linéaire de 192 diodes p-i-n avec une résolution énergétique ( $\Delta E \simeq 300\text{-}350 \text{ eV}$ ). L'activation d'une seule diode implique une ouverture minimale de  $75 \mu\text{m}$ , alors qu'une ouverture maximale de  $14 \text{ mm}$  est obtenue pour la sélection de la totalité des unités. Ce système de détection est très flexible et facile à adapter aux différents types de mesures (détection ponctuelle ou linéaire).

## 2.2.2. Méthodes et géométries de mesure

Au cours de notre travail, plusieurs méthodes d'analyses associées à la technique de diffraction de rayons X ont été utilisées. Dans cette partie, nous allons décrire ces méthodes d'analyses ainsi que les informations qu'elles peuvent apporter.

### 2.2.2.1. Le balayage en $\theta$ - $2\theta$ couplé

La géométrie de mesure  $\theta$ - $2\theta$ , comme le montre la [figure 2.7](#), consiste à appliquer deux mouvements de rotation couplés autour d'un seul axe. Un premier angle  $\theta$  est formé par la surface de l'échantillon et le faisceau incident. Un deuxième angle  $2\theta$  double du premier est formé par le faisceau diffracté mesuré par le détecteur et le prolongement du faisceau incident. Dans ce cas, le tube de rayons X qui présente l'élément le plus lourd et fragile du système est maintenu dans une position fixe. Cependant, l'échantillon et le détecteur sont en rotation couplée l'un par rapport à l'autre.

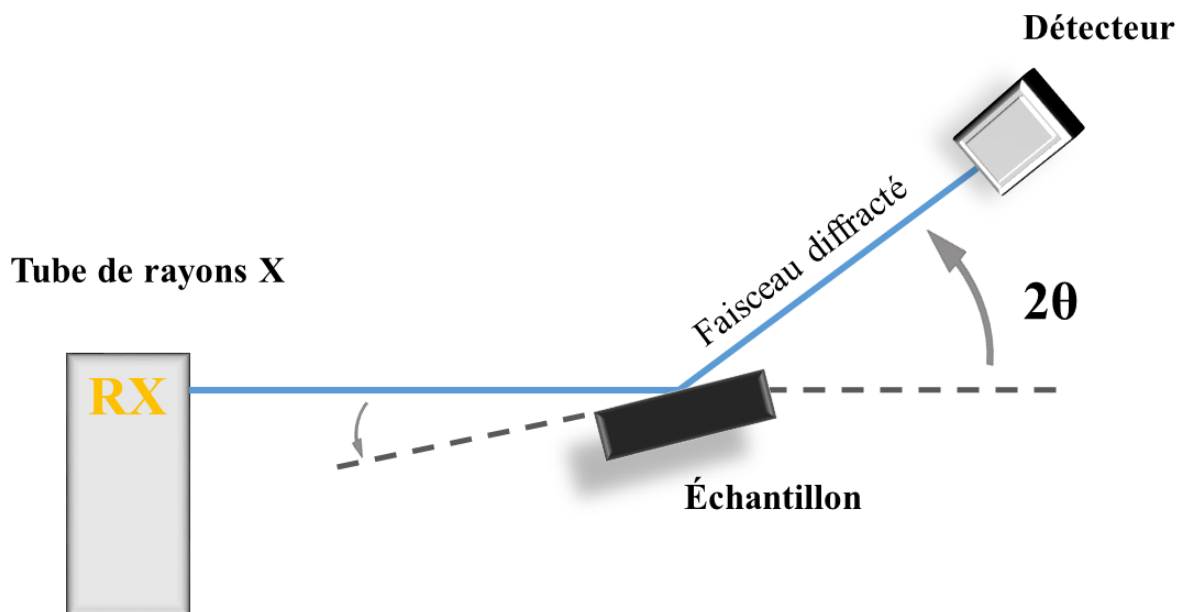


Figure 2.7 : Géométrie de mesure pour un balayage en  $\theta$ - $2\theta$  couplé. L'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident est par définition  $\omega$ . Dans cette géométrie  $\omega = 2\theta/2$ .

La géométrie  $\theta$ - $2\theta$  est principalement appliquée pour amener toutes les familles de plans réticulaires ( $hkl$ ) parallèles à la surface de l'échantillon en condition de diffraction. En effet, chaque famille donne naissance à une famille de pics de diffractions indexés par les mêmes indices de Miller ( $hkl$ ). En utilisant les positions angulaires des pics de diffraction, une mesure de distance inter-réticulaire est possible par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \lambda \quad \text{avec} \quad \lambda \leq 2d_{hkl}$$

Où «  $d_{hkl}$  » est la distance séparant deux plans réticulaires de la même famille ( $hkl$ ), «  $\theta$  » désigne la position du pic d'intensité dans l'espace réel (angle de Bragg), «  $n$  » est l'ordre de diffraction (nombre entier) et «  $\lambda$  » la longueur d'onde des rayons X.

En utilisant cette géométrie, on sonde l'espace réciproque dans la direction d'un vecteur  $\vec{G}_{hkl}$  associé à la famille de plan ( $hkl$ ) de l'espace direct. Ce vecteur est présenté dans la [figure 2.8](#) dans une construction géométrique de la sphère d'Ewald.

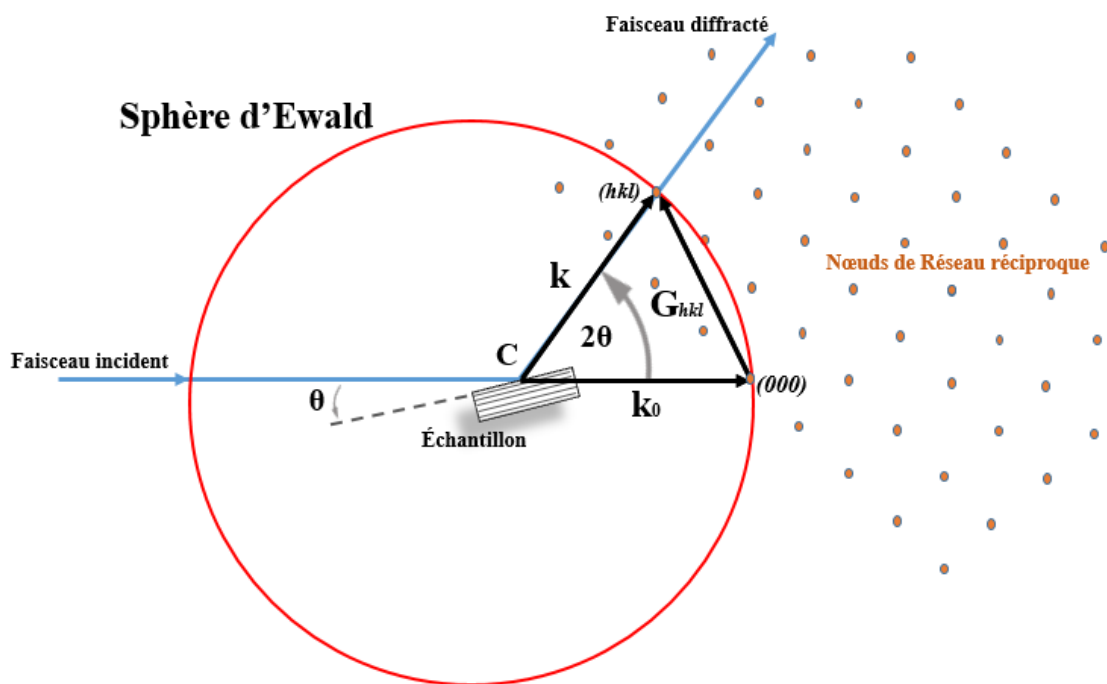


Figure 2.8 : Construction de la sphère D'Ewald correspondante à la diffraction d'un faisceau de rayons X par une famille de plans ( $hkl$ ) dans la géométrie de mesure  $\theta$ - $2\theta$ .

Il s'agit d'une sphère centrée en « C » avec un rayon «  $2\pi/\lambda$  » utilisée pour déterminer géométriquement les points du réseau réciproque donnant lieu à la diffraction. Les vecteurs  $k_0$  et  $k$  représentent respectivement le vecteur d'onde du faisceau incident et diffusé. Le sommet du vecteur  $k_0$  est fixé sur l'origine de réseau réciproque d'indices de Miller (000). Pour qu'il y ait diffraction, il faut que le vecteur  $\vec{G}_{hkl}$  coïncide avec un nœud ( $hkl$ ) du réseau réciproque. La droite qui passe par le centre de la sphère et le nœud est la direction de diffraction du plan correspondant.

Pour nos échantillons, les pics de diffraction d'une seule famille de plan réticulaire ( $hkl$ ) doivent être observés pour un film mince épitaxié et monophasé. Les positions angulaires des pics de diffraction obtenues expérimentalement sont comparées par rapport à celles des fiches ASTM (American Society for Testing Materials). En effet, ceci nous permet d'avoir une idée sur la croissance hors-plan, la phase cristalline et le paramètre de maille hors-plan de nos films minces.

- Géométrie  $\theta$ - $2\theta$  sur les films minces épitaxiés :

Les diagrammes de diffraction obtenus en utilisant cette géométrie de mesure sont généralement composés d'une famille de pics de diffraction intenses liés au substrat monocristallin. Dans le cas d'une croissance par épitaxie, le film mince déposé génère une seule famille de pics de diffraction ( $hkl$ ). L'apparition d'autres familles de pic indique l'existence de différentes cristallites avec différentes orientations. Le film mince est alors polycristallin. Des pics de diffraction appartenant à différentes phases peuvent aussi apparaître dans le cas d'un film non-monophasé.

Un film épitaxié monophasé d'excellente qualité cristalline peut être assimilé à un réseau de « N » fentes en série dans la direction de croissance. L'intensité diffractée par ce réseau de fentes montre plusieurs oscillations autour des pics de diffraction du film. Ce sont les oscillations de *Laue*. Ces dernières apparaîtront dans l'espace réciproque d'une manière périodique suivant la direction où la taille est finie. Nous parlons donc d'un effet de taille finie suivant la direction de croissance parfaitement mis en évidence par les balayages en  $\theta$ - $2\theta$  classiques. Ainsi, outre la distance inter-réticulaire, il est possible d'estimer le nombre de fentes « N » responsable de pics d'intensité périodique. Dans notre cas, le « N » représente le nombre de maille cristalline constituant l'épaisseur total de nos films. L'intensité diffractée peut être simulée à l'aide de la relation suivante :

$$I = I_{max} \left( \frac{\sin \left( \frac{2 * \pi * N * d * \sin(\theta)}{\lambda} \right)}{\sin \left( \frac{2 * \pi * d * \sin(\theta)}{\lambda} \right)} \right)^2$$

Où « d » est le paramètre de maille hors plan,  $\lambda$  est la longueur d'onde de radiation utilisée et  $\theta$  représente la position angulaire. Plusieurs informations peuvent être déterminées à l'aide

de cette simulation tel que le nombre de mailles, paramètre de maille hors-plan et donc l'épaisseur totale du film. En connaissant le nombre de tir laser effectué pour synthétiser le film, un taux de dépôt par tir peut être calculer. Cette information est essentielle pour avoir un contrôle rigoureux des épaisseurs surtout pour les couches épaisses où les oscillations de *Laue* ne sont plus observables. Cette disparition est causée par le grand nombre de maille « N » (taille infinie) ainsi que la dégradation de la qualité cristalline par la présence de dislocation et des phénomènes de relaxation.

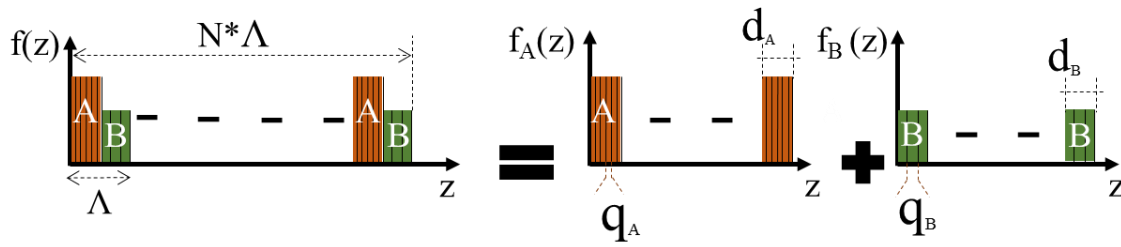
- Géométrie  $\theta$ - $2\theta$  sur les super-réseaux :

La géométrie de mesure  $\theta$ - $2\theta$  nous permet de sonder la structure le long de la direction de croissance dans le cas de multicouches constituées de sous couches de différents matériaux périodiquement alternées. L'interprétation du diagramme de diffraction nous permet d'avoir des informations sur l'épaisseur, la composition et les déformations à travers les différentes couches. Le profil d'intensité diffractée d'un super-réseau présente quelques spécificités que nous détaillons ci-dessous.

La [figure 2.9](#) représente le profil de diffraction d'un super-réseau parfait d'épaisseur fini et d'interfaces bien définies. Le diagramme de diffraction pour une telle structure périodique est composé par une série de pics satellites le long de la direction de la modulation chimique.



## Super-réseau dans l'espace réel :



## Super-réseau dans l'espace réciproque :

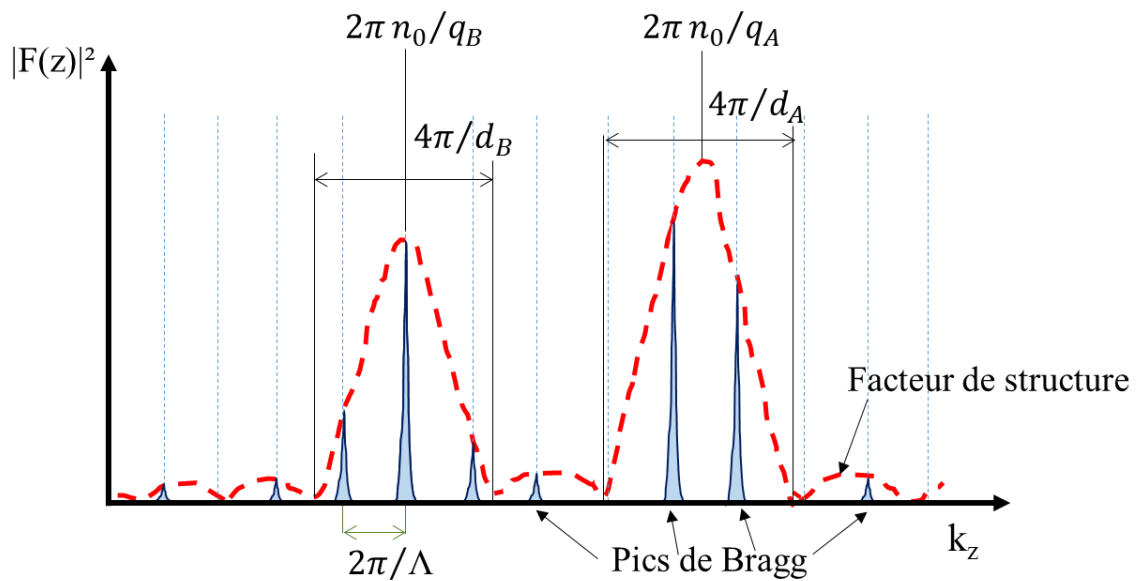


Figure 2.9 : Représentation schématique d'un super-réseau parfait d'une période  $\Lambda$  dans l'espace réel. Les deux couches de matériaux A et B d'épaisseurs respectifs «  $d_A$  » et «  $d_B$  » constituant une période «  $\Lambda$  ». «  $q_A$  » et «  $q_B$  » indiquent les vecteurs associés aux familles de plan en condition de diffraction des couches A et B respectivement. «  $n_0$  » indique l'ordre « global » de diffraction. Le profil peut être considéré comme le produit de convolution d'un réseau inversement périodique à  $\Lambda$  avec les facteurs de structure des couches individuelles A et B à l'ordre  $n_0$ .

Dans l'espace réel, le super-réseau est représenté par une séquence périodique de deux couches de matériaux A et B. Dans la [figure 2.9](#), les couches sont représentées à l'aide d'une fonction de diffusion par facteur de forme atomique  $f(z)$  (approximation unidimensionnelle). D'après la théorie cinétique de diffraction, le signal diffracté est proportionnel au module au carré de  $F(z)$ , la transformé de Fourier de la fonction  $f(z)$ . Le super-réseau est alors représenté dans l'espace réciproque par deux enveloppes de pics satellites équidistants. Ce sont les facteurs de structure des mailles élémentaires de chaque matériau indiqué sur la [figure 2.9](#) par la ligne

discontinue rouge. Les maximums d'intensité de ces enveloppes apparaîtront proche de  $2\pi n_0/q_A$  et  $2\pi n_0/q_B$  avec des largeurs égales à  $4\pi/d_A$  et  $4\pi/d_B$ .

Seuls des pics satellites équidistants et de différentes intensités apparaîtront sur nos diagrammes  $\theta$ - $2\theta$ . Cependant, pour une faible différence dans les paramètres de mailles «  $q_A$  » et «  $q_B$  » ou bien un ordre de diffraction inférieurs les deux enveloppes se superposent. La période de superréseau est donnée par la relation :

$$\Lambda = \frac{(L_i - L_j) * \lambda}{2 * (\sin(\theta_i) - \sin(\theta_j))}$$

Où «  $L_i$  » et «  $L_j$  » sont les ordres des pics d'indices «  $i$  » et «  $j$  » correspondant aux positions angulaires «  $\theta_i$  » et «  $\theta_j$  ».  $\lambda$  est la longueur d'onde de radiation utilisée. Un paramètre de maille moyen peut être également déterminé à partir de la position angulaire du pic satellite de Bragg le plus intense «  $i=0$  » en utilisant la relation :

$$d_{moyen} = \frac{n_0 \lambda}{2 * (\sin(\theta_0))}$$

Où «  $n_0$  » est l'ordre de diffraction et  $\theta_0$  est la position angulaire de pic de Bragg le plus intense.

#### 2.2.2.2. La réflectométrie de rayons X

D'un point de vue technique, la réflectométrie consiste à effectuer un balayage en  $\theta$ - $2\theta$  couplé à très faible angle. En dépassant un angle d'incidence critique  $\theta_C$  caractéristique du film déposé, des franges d'interférence apparaîtront au lieu de la réflexion totale. Cet angle critique est généralement très proche de  $0.3^\circ$  pour les films à base de pérovskites.

Kiessig était le premier à utiliser cette technique pour déterminer l'épaisseur des couches minces en utilisant l'équation suivante :

$$2d \sqrt{(\theta_{m+1}^2 - \theta_C^2)} = \frac{1}{2} (2m + 1) \lambda$$

Où «  $d$  » est l'épaisseur du film. «  $m$  » est un entier relatif à l'ordre du pic d'intensité. «  $\lambda$  » est la longueur d'onde du faisceau utilisé. La réflectométrie est utilisée pour déterminer l'épaisseur de nos films ainsi que la qualité des interfaces. Les diagrammes acquis sont simulés par un modèle qui tient compte de la densité électronique et des rugosités. L'espacement

angulaire entre les franges est contrôlé par l'épaisseur, l'angle critique  $\theta_c$  dépend de la densité électronique du matériau et le profil d'intensité est contrôlé par les rugosités.

### 2.2.2.3. Le balayage en $\omega$ (rocking curve)

Le balayage en  $\omega$  est une méthode qui permet de sonder l'espace réciproque d'une manière presque parallèle à la surface du substrat (notamment dans le cas des réflexions symétrique) et de déterminer le profil des pics de Bragg suivant ces directions. Les rocking curves consistent à fixer la position angulaire du détecteur sur une position de Bragg relative à une famille ( $hkl$ ), et de faire varier ensuite  $\omega$  comme le montre la [figure 2.10](#).

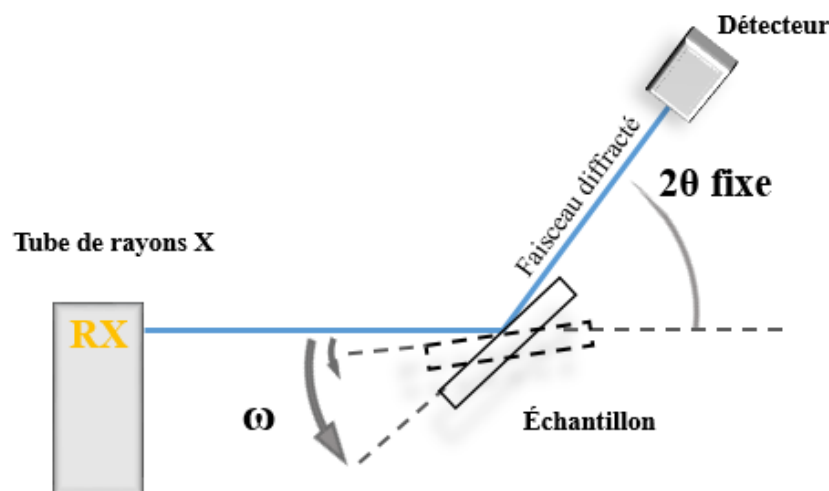


Figure 2.10 : géométrie de mesure pour un balayage en  $\omega$  (Rocking Curve).

Cette géométrie est effectuée initialement sur les pics de Bragg du substrat afin d'obtenir une référence de la résolution en  $\omega$ . Ensuite, en sélectionnant une réflexion de la couche déposée, un balayage en  $\omega$  est acquis et comparé à celui du substrat. Les pics sont comparés en termes de largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) caractéristique de la qualité cristalline et de la désorientation des familles de plans. Ainsi, un pic de diffraction de film très large indique la présence d'une mosaïcité importante. En outre, un balayage en  $\omega$  peut mettre en évidence la présence d'une structure en domaines. Nous pouvons alors observer plusieurs pics de diffraction signifiant l'existence de plusieurs orientations de la famille ( $hkl$ ) dans le plan de l'échantillon et caractéristiques de la symétrie du film. Dans le cas d'un arrangement périodique de ces domaines, des pics satellites apparaîtront autour du pic principal.

#### 2.2.2.4. Le balayage en $\phi$

Le balayage en  $\phi$  est une géométrie de mesure indispensable qui nous permet de déterminer les relations d'épitaxie dans le plan entre nos couches minces et le substrat utilisé. En déterminant l'orientation d'axes cristallographiques dans le plan, il est possible de connaître si la couche est épitaxiée ou bien texturée. Elle consiste, tout d'abord, à amener en condition de diffraction une famille de plans réticulaires non parallèle à la surface du substrat. L'échantillon doit être donc incliné d'un angle «  $\chi$  » qui dépend de la famille  $(hkl)$  choisie (voir degré de liberté du 4 cercles figure 2.6.c). En fixant les conditions de diffraction en  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $\chi$ , un balayage en  $\phi$  de  $360^\circ$  est effectué. On obtient alors un pic d'intensité pour chaque plan  $(hkl)$  équivalent par symétrie. Comme le montre la figure 2.11, le balayage en  $\phi$  sur une famille  $(hkl)$  est introduit comme un outil de détermination de la symétrie de nos films minces et hétérostructures.

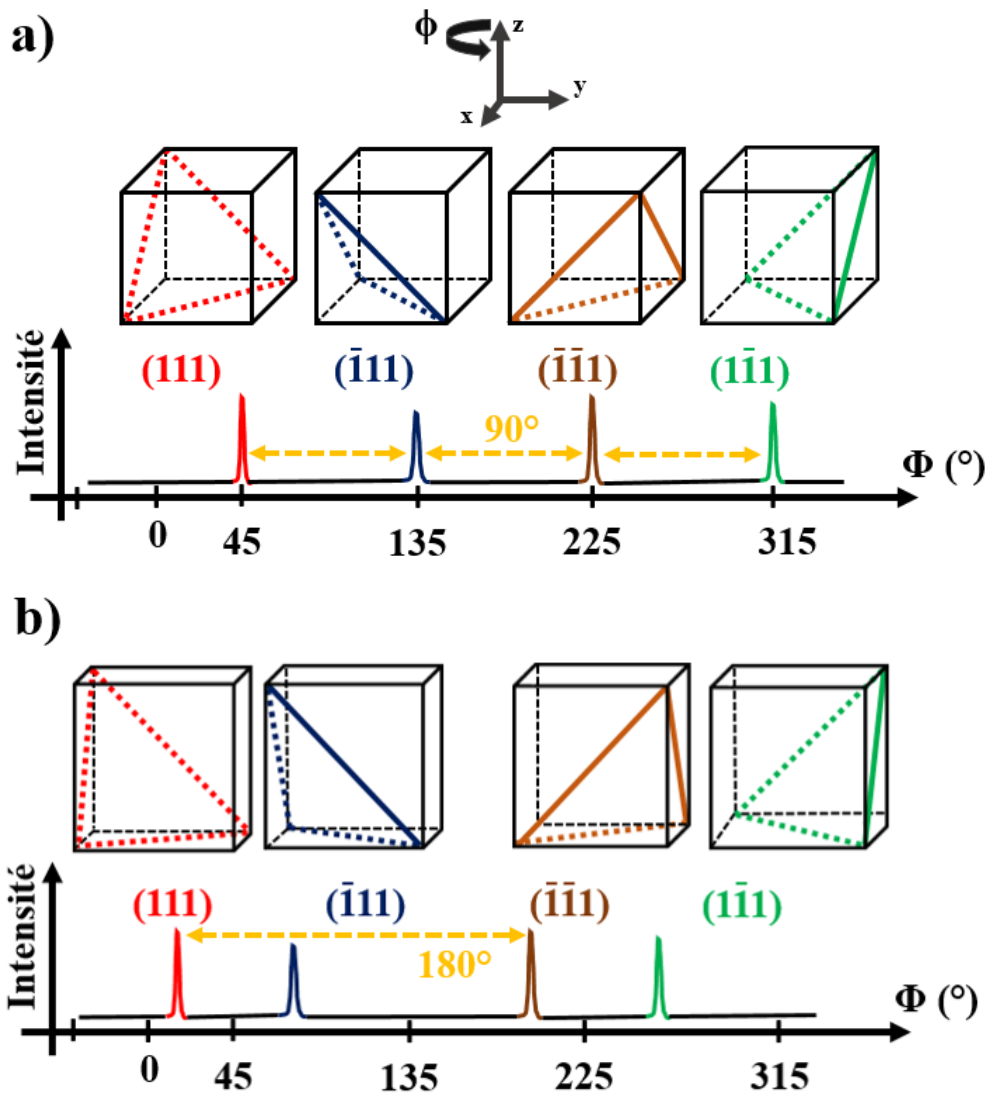


Figure 2.11 : Illustration schématique d'un balayage en  $\phi$  sur la famille de plan  $(111)$  pour a) une maille cristalline cubique ou quadratique, b) une maille cubique orthorhombique.

En choisissant par exemple la famille de plans  $(111)$  pour une maille cubique ou quadratique, les conditions de diffraction sont reproduites quatre fois au cours d'une rotation de  $360^\circ$  en  $\phi$ . Cette symétrie quadruple est observée sur le diagramme de diffraction par l'apparition de 4 pics d'intensité séparés de  $90^\circ$ . Les pics sont identifiés et liés à la diffraction des plans  $(111)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$  et  $(1\bar{1}\bar{1})$ , indiqués figure 2.11.a. En revanche, dans le cas d'une symétrie orthorhombique, un balayage en  $\phi$  autour d'une famille de plans  $\{111\}$  présente 4 pics de diffraction non équidistants comme le montre la figure 2.11.b. La séparation entre les deux premiers pics liés aux plans  $(111)$  et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  dépend directement du rapport des paramètres de maille orthorhombique «  $\frac{a}{b}$  ». Cependant, l'orthogonalité du système maintient un angle de  $180^\circ$  entre les pics des plans  $(111)$  et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . D'autres symétries peuvent être identifiées comme

la structure Hexagonale ou bien Monoclinique avec d'autres profils de diffraction plus complexes.

### 2.2.2.5. La cartographie de réseau réciproque

Le diffractomètre haute résolution équipé de 4 cercles nous permet d'étudier nos films minces et super-réseaux en effectuant des cartographies autour de réflexions bien déterminés du réseau réciproque. Contrairement aux balayages rectilignes suivant  $q_{\perp}(\theta-2\theta)$  ou bien suivant  $q_{//}$  (balayage en  $\omega$  autour de réflexions symétriques), les cartographies peuvent fournir des informations sur les paramètres de maille hors et dans le plan, l'angle de distorsion, la structure en domaines et l'état de relaxation. Ces informations permettent de tirer des conclusions sur la symétrie des films et super-réseaux.

La technique de cartographie du réseau réciproque a été appliquée pour la première fois par Heinke *et al.* [122] sur le système ZnSe/GaAs. Elle consiste à effectuer une séquence de balayages en  $\omega$  pour plusieurs positions en  $\omega-2\theta$  ( $\omega$  relative start), ou bien une séquence de balayages en  $\omega-2\theta$  pour plusieurs positions en  $\omega$  ( $\omega-2\theta$  relative start). Une cartographie bidimensionnelle d'intensité peut être enregistrée dans l'espace réciproque et présentée à titre d'exemple illustratif par le contour bleu dans la [figure 2.12](#).

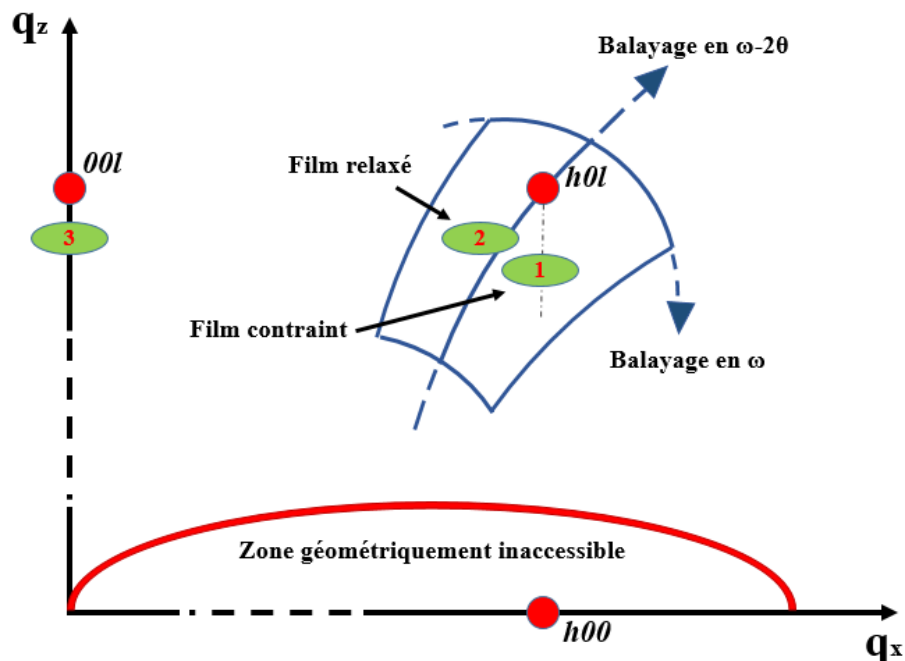


Figure 2.12 : Principe d'une cartographie du réseau réciproque autour d'un nœud  $h0l$  du substrat (cercles rouges). Plusieurs réflexions du film sont présentées (ellipses vertes) à titre comparatif.

Les cercles rouges indiquent les nœuds du réseau réciproque d'un substrat monocristallin et indexés par leurs indices de Miller ( $hkl$ ). Les ellipses vertes indiquent les réflexions possibles d'un film mince et deux situations différentes (1&2) sont présentées autour de la réflexion ( $h0l$ ) du substrat. En effet, chaque différence dans le paramètre de maille hors-plan se présente comme une séparation de nœuds le long de  $q_{\perp}$ , alors que toute différence latérale (paramètre dans le plan) est observée le long de  $q_{//}$ . Dans le cas d'un film mince contraint sur un substrat, le nœud du film apparaît à la même position en  $q_{//}$  que celle du substrat (ellipse 1). En revanche les réflexions de substrat et du film apparaissent à différentes positions en  $q_{//}$  pour un film mince totalement ou partiellement relaxé (ellipse 2). Pour que nous puissions avoir cette information, il est essentiel d'effectuer la cartographie autour d'une réflexion asymétrique. Ce sont les réflexions liées aux plans réticulaires non parallèle à la surface du film. En revanche, la réflexion symétrique ( $00l$ ) ne dépend que du paramètre de maille hors-plan (ellipse 3). Dans ce cas, seul un espacement suivant  $q_z$  peut être observé entre les nœuds du substrat et du film.

Les intensités diffractées sont collectées dans l'espace direct en fonction de leurs positions angulaires en  $2\theta$  et  $\omega$ . Afin de former une image de l'espace réciproque, des relations de passage sont utilisées comme définies ci-dessous <sup>[123]</sup> :

$$q_{//} = 2/\lambda \sin \theta \sin (\omega - \theta)$$

$$q_{\perp} = 2/\lambda \sin \theta \cos (\omega - \theta)$$

Généralement, le module du vecteur de réseau réciproque  $q_{\perp}$  est perpendiculaire à la surface du substrat et identifié comme  $q_z$ . Dans le plan de la surface du substrat et perpendiculairement à la direction de croissance, on identifie  $q_{//}$  à  $q_x$  ou bien  $q_y$  selon l'angle d'azimut. A partir des positions des pics d'intensité, les paramètres de maille du film peuvent être calculés à partir des formules suivantes :

$$a = h / q_x , \quad b = k / q_y , \quad c = l / q_z ,$$

## 2.3. La Microscopie Électronique en Transmission (TEM)

### 2.3.1. Principe

La microscopie électronique en transmission TEM (Transmission Electron Microscopy) est une technique d'analyse locale développée en 1933 par Max Knoll et Ernest Ruska. En utilisant un faisceau d'électron traversant un échantillon, Il est possible de former une image à

l'échelle atomique de ce dernier. En utilisant un faisceau d'électrons, la longueur d'onde de De Broglie est inférieure à la distance entre deux atomes du réseau cristallin. Le faisceau est alors mis en conditions de diffraction. Cette technique offre plusieurs types de mesures telles que l'imagerie, l'analyse de la composition chimique et la structure électronique.

Afin d'étudier les interfaces ainsi que la cristallographie de nos couches minces, plusieurs films et super-réseaux ont été sélectionnés et passés au TEM. Un microscope électronique en transmission à haute résolution de type *TITAN* (FEI) a été utilisé. La [figure 2.13.a](#) montre une image du microscope utilisé à l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (*IM2NP*), à Marseille.

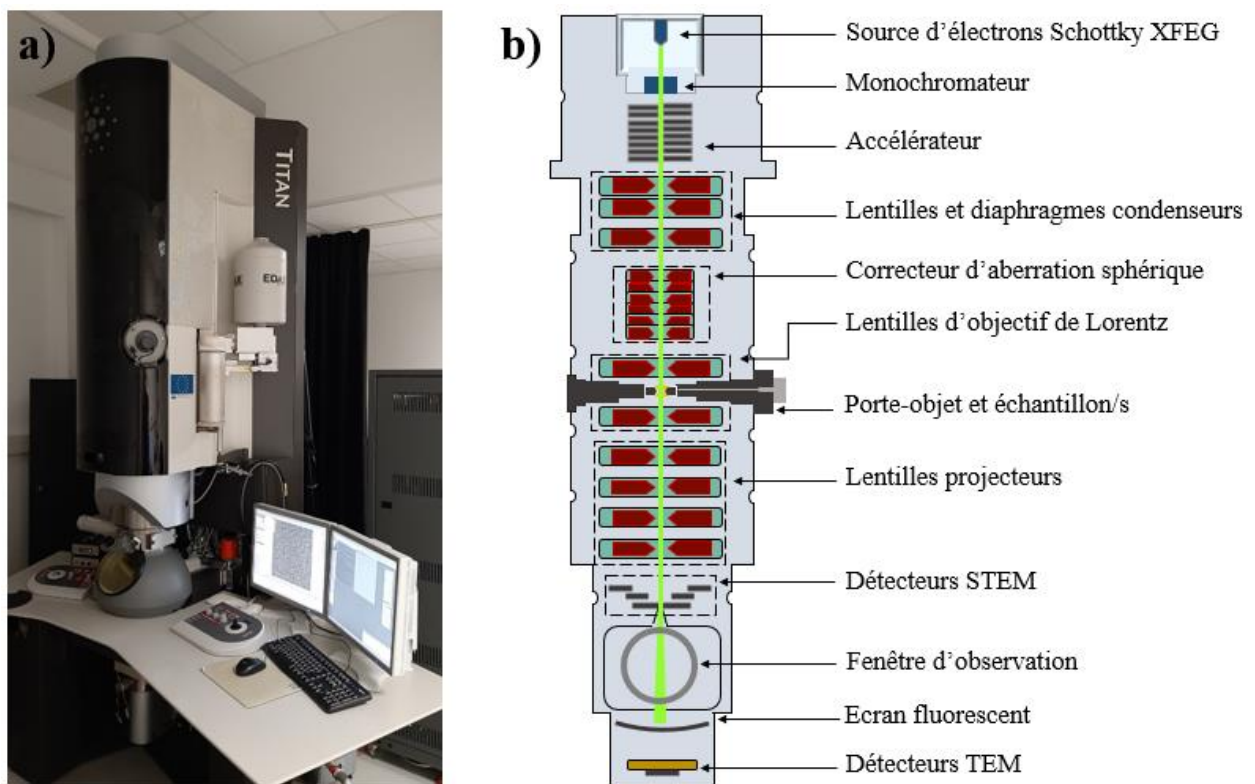


Figure 2.13 : a) Image du TEM utilisé à l'IM2NP, Marseille. b) Schéma illustratif d'un TEM TITAN (FEI).

Un microscope électronique en transmission est composé par plusieurs éléments placés dans une colonne sous vide poussé. Comme le montre la [figure 2.13.b](#), les éléments principaux sont :

- Un canon d'électrons : composé par une source (pointe de tungstène), un monochromateur et un accélérateur. Le système génère un faisceau d'électrons monocinétique de résolution énergétique  $< 0.2\text{eV}$  accéléré de 60kV à 300kV.



- Des lentilles électromagnétiques : des lentilles condenseurs pour focaliser le faisceau, Lentilles d'objectifs pour faire varier la mise au point, lentilles projecteurs pour agrandir le plan image.
- Des diaphragmes : il s'agit de disques métalliques avec une ouverture centrale pour bloquer les électrons dispersés loin de l'axe optique du faisceau.
- Un porte-objet : c'est l'élément rétractable où l'échantillon est placé.
- Un système d'acquisition : composé par une caméra CCD pour l'imagerie en mode TEM et plusieurs détecteurs annulaires pour le mode STEM.

### **2.3.2. La Préparation**

La transmission du faisceau d'électrons nécessite une épaisseur sub-micrométrique de l'échantillon à étudier. Une préparation préalable est alors nécessaire donnant un caractère destructif à cette technique. Des lames minces de nos échantillons ont été découpées par un système *FIB* (Focused Ion Beam) à l'*IM2NP* après dépôt de plusieurs couches protectrices. Des couches de carbone, platine électronique et platine ionique ont été déposées respectivement pour protéger l'échantillon du bombardement ionique lors de la découpe. Ensuite, la technique consiste à creuser deux tranchées parallèles sur la surface d'échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions de Galium de 30kV. Une lame mince d'épaisseur inférieure à 100nm est ainsi découpée et placée sur une grille. La transmission du faisceau d'électrons du TEM à travers la section transversale de l'échantillon est désormais possible.

### **2.3.3. Modes de mesure**

- HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy):

La microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) est basée sur la détection d'électrons transmis et qui sont observés sur un écran fluorescent. Il s'agit alors de la formation d'une image globale d'un objet assez mince traversé par un faisceau d'électrons accélérés. Selon le mode sélectionné, le faisceau transmis forme sur l'écran fluorescent une image de l'échantillon ou bien un cliché de diffraction. Le passage du mode image en mode diffraction est effectué par le changement de focalisation d'une lentille intermédiaire. Il est possible d'obtenir des clichés de diffraction optique en appliquant une transformée de Fourier (FFT) aux images HRTEM de l'échantillon.

Le mode image en HRTEM est très utile pour analyser l'état des interfaces et des surfaces, détecter la présence de dislocations dans le réseau cristallin, et étudier la formation et

l'orientation des parois de domaines. En outre, le mode diffraction est utilisé pour étudier la symétrie cristalline, calculer les paramètres de maille, déterminer l'orientation des axes cristallins.

- STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy):

La microscopie électronique en transmission en balayage (STEM) consiste à focaliser le faisceau d'électrons en une sonde très fine qui explore l'échantillon point par point. La résolution est alors définie par la taille de la sonde qui peut être réduite jusqu'à  $\approx 1\text{\AA}$  grâce à la correction d'aberration sphérique. Les électrons transmis sont détectés par plusieurs détecteurs annulaires à différents angles de diffusion par rapport à l'axe optique du faisceau (figure 2.14).

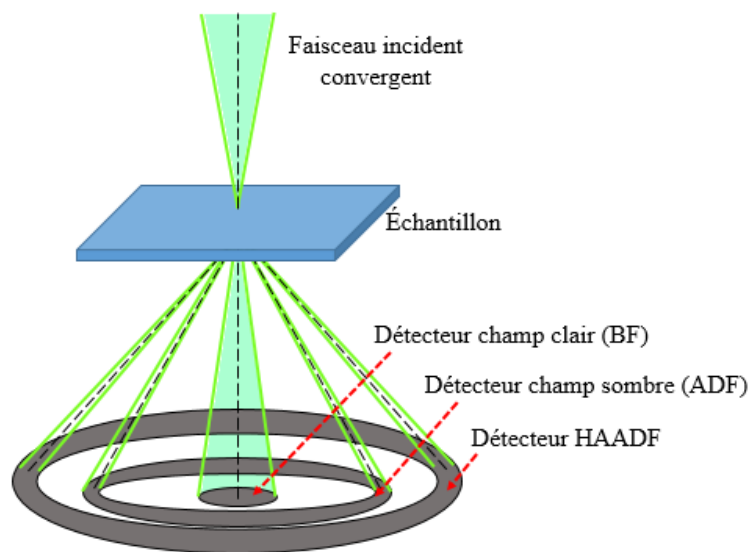


Figure 2.14 : Schéma du système de détection STEM : en champ clair « BF » (Bright Field), en champ sombre « ADF » (Annular Dark Field) et en champ sombre aux grands angles « HAADF » (High Angle Annular Dark Field).

Plus précisément, les électrons diffusés à des angles supérieurs à 80 mrad sont attribués à la diffusion de Rutherford dont la probabilité est fonction du numéro atomique <sup>[124]</sup>. L'intensité détectée par un détecteur annulaire à cette gamme angulaire est égale à :

$$I = \rho \cdot t \cdot Z^{3/2}$$

Où «  $\rho$  » est la densité du matériau, «  $t$  » est l'épaisseur de l'échantillon et «  $Z$  » est le numéro atomique du matériau <sup>[125]</sup>. Ce mode de détection est appelé HAADF et nous permet d'avoir des images de contraste de numéro atomique. Les images STEM-HAADF sont alors utilisées pour analyser la composition chimique de nos couches minces. Ceci nous permet de détecter la présence d'impuretés ou bien des effets d'inter-diffusion aux interfaces.

## 2.4. Mesures magnétiques (magnétomètre à échantillon vibrant)

### 2.4.1. Principe

L'aimantation ainsi que la susceptibilité magnétique sont deux paramètres principaux qui déterminent la classe magnétique des matériaux. Durant ce travail de thèse, nous avons effectué plusieurs études des propriétés magnétiques de nos couches minces en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Il s'agit d'un appareil de mesure des propriétés magnétiques intégré au système PPMS (Physical Properties Measurement System) de type DynaCool par Quantum Design. La figure 2.15.a présente le système utilisé au LPMC, Amiens.

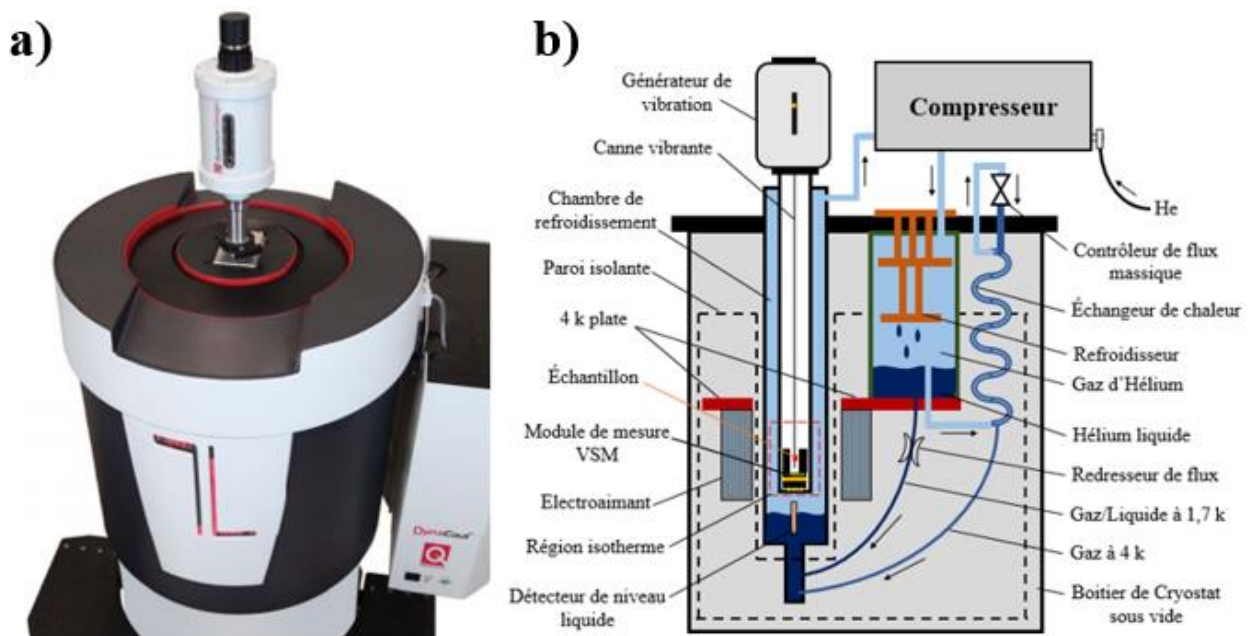


Figure 2.15 : a) Image d'un boîtier de cryostat d'un PPMS DynaCool en mode VSM b) Schéma représentatif du même boîtier de cryostat. Adaptée à partir de <sup>[126]</sup>.

Le système est équipé par un tube de refroidissement cryogénique à pulsation interne comme le montre la figure 2.15.b. La descente en température est assurée grâce à la condensation d'une petite quantité d'hélium  $^2\text{He}$  pour produire un hélium liquide  $^4\text{He}$  à 1.7 K. Ce cryostat nous permet de maintenir une température d'aimants supraconducteurs à 4 K et aussi de contrôler la température dans la région de mesure. La température de l'échantillon à étudier peut-être descendue de 400 K à 1.9 K en seulement 40 minutes. Les aimants supraconducteurs refroidis à 4 K induisent un champ magnétique allant jusque 9 Tesla (90kOe). Le système est isolé par un bouclier magnétique (paroi isolante) pour protéger les équipements

ainsi que l'utilisateur à proximité. Pendant les mesures, les échantillons sont dans un environnement contrôlé sous vide grâce à une pompe cryogénique intégrée. Une durée de seulement 10 min est requise pour créer un vide de  $10^{-4}$  Torr.

Le magnétomètre à échantillon vibrant VSM mesure l'aimantation en détectant la variation de flux magnétique. Un échantillon en mouvement à l'intérieur de ce module induit une perturbation mesurée grâce aux bobines de détection sous forme d'une force électromotrice (f.e.m). La f.e.m résultante dépend de la fréquence de vibration de l'échantillon, du champ magnétique externe et de l'aimantation de l'échantillon. La précision de ces mesures est de l'ordre de  $10^{-7}$  emu ce qui rend la caractérisation de films fins ( $\leq 50$ nm) possible malgré le signal faible. Nos couches minces ont été collés sur une paille en plastique (avec un signal diamagnétique très faible) avec du GE-Varnish (GE7031). La paille est ensuite attachée à l'extrémité d'une canne mise en vibration uniforme de faible amplitude grâce à un système attaché au boîtier du cryostat.

#### **2.4.2. Modes de Mesure**

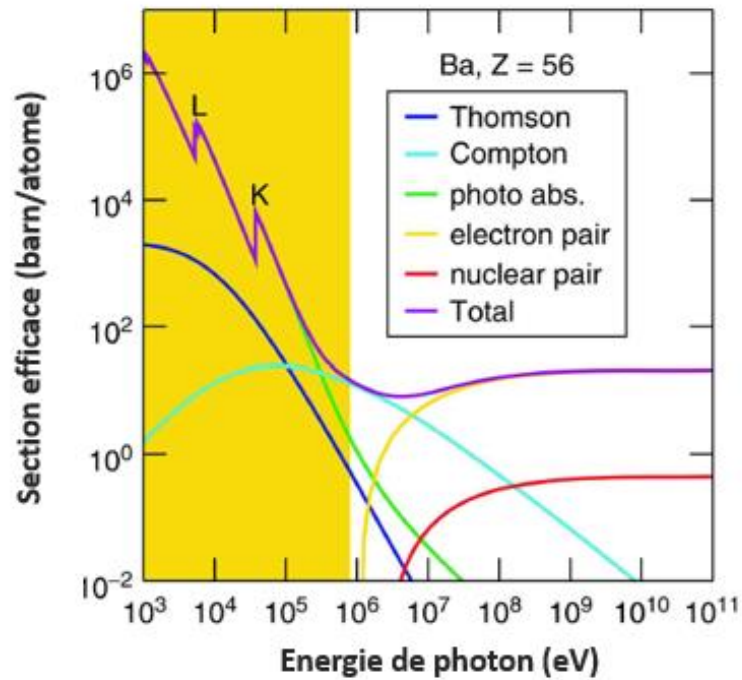
Pendant ce travail de thèse, nous avons effectué des mesures de l'aimantation « M » en fonction de la température de 300 K à 3 K. Les courbes M(T) sont obtenues en refroidissant sans et sous champ magnétique en modes ZFC (Zero Field Cooled) et FC (Field Cooled), respectivement. Des cycles d'hystérésis magnétiques M(H) ont également été obtenus pour la totalité de nos échantillons. Les cycles sont obtenus en utilisant un champ d'intensité maximale de  $\pm 10$ kOe entre 300 K et 3 K. Les mesures d'hystérésis magnétiques sont systématiquement corrigées de la contribution diamagnétique du substrat. Tous nos échantillons ont été mesurés sous différentes orientations de champ magnétique le long des trois directions de l'espace x, y, z (les deux directions dans le plan du substrat et la direction normale à la surface). Des cycles M(H) sont obtenus pour les hautes températures de 300 K à 910 K en utilisant le mode VSM-Oven.

### **2.5. Spectrométrie d'absorption des rayons X : XAS**

#### **2.5.1. Principe**

Lors d'une interaction matière-lumière, les photons peuvent être réfractés, absorbés ou transmis selon leurs énergies. La [figure 2.16](#) présente les probabilités de divers processus en fonction de l'énergie des photons dans le cas d'atomes de Baryum ( $Z=56$ ). En particulier, l'absorption photo-électronique se produit si l'énergie des photons est comparable à l'énergie

de liaison de l'électron dans son orbite atomique. L'énergie du photon est alors transférée à l'électron qui est soit éjecté de l'atome, soit placé dans un état vide près du niveau de Fermi. Par conséquent, l'effet a un caractère résonnant et se traduit par des bords d'absorption sous forme de dents de scie comme présenté dans la [figure 2.16](#). En générale, ces bords sont appelés K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, etc., et correspondent à l'absorption des électrons occupants les orbites atomiques 1s, 2s, 2p<sup>1/2</sup>, 2p<sup>3/2</sup>, 3s, 3p<sup>1/2</sup>.



*Figure 2.16 : La dépendance de l'énergie photonique de divers processus d'interaction photon-matière pour un atome de Baryum. La zone jaune correspond aux énergies photoniques délivrées par les synchrotrons modernes. Adaptée à partir de <sup>[127]</sup>.*

La spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS : X-rays Absorption Spectroscopy) consiste alors à déterminer l'absorption en fonction de l'énergie photonique à un bord donné. Il s'agit d'un outil puissant donnant un aperçu de la structure électronique du matériau et son environnement. Ainsi, les positions énergétiques des bords d'absorption sont caractéristiques du matériau étudié. Ceci confère une sélectivité chimique de la spectroscopie XAS et les sources de rayonnement synchrotron offrent les moyens nécessaires pour effectuer des mesures XAS. Les radiations X obtenues grâce à ces installations sont lumineuses, polarisables, de petites dimensions de faisceau, accordable en énergie et stable. Toutes nos mesures XAS présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au synchrotron SOLEIL situé à Saint-Aubin. Il

s'agit d'une source de 3<sup>ème</sup> génération avec une énergie d'anneau de stockage de 3GeV. Les mesures ont été effectuées notamment sur la ligne de faisceau DEIMOS.

### **2.5.2. Ligne de faisceau DEIMOS**

DEIMOS signifie l'installation expérimentale de dichroïsme pour la spectroscopie magnéto-optique (Dichroism Experimental Installation for Magneto-Optical Spectroscopy) [128]. Il s'agit d'une ligne de faisceau des rayons X mous (350 eV-2500 eV) du synchrotron SOLEIL dédié au XAS et pour les techniques dichroïques. DEIMOS est optimisée pour une haute stabilité d'énergie et de flux de photons afin de générer des spectres reproductibles à très haute sensibilité. La gamme d'énergie des photons fournis par la ligne couvre les bords L des orbites 3d et 4f des métaux, bords M des terres rares, bords K du carbone, azote, oxygène et soufre. Ceci présente un outil puissant pour étudier les propriétés magnétique et électronique d'un élément bien spécifique par XAS, dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) et dichroïsme linéaire magnétique (XMLD). Nos mesures ont été effectués en utilisant la station terminale Cryo-magnet équipée par deux bobines supraconductrices. Ces derniers permettent l'application d'un champ magnétique jusqu'à  $\pm 7T$  et  $\pm 2T$  parallèlement et perpendiculairement à la direction de propagation des rayons X, respectivement. De plus, la station terminale offre un contrôle de la température de l'échantillon allant de 370K à 1.5K.

L'absorption des rayons X est mesurée indirectement grâce au deux modes TEY (Total Electron Yield) et TFY (Total Fluorescence Yield). Le mode TEY est très pratique puisqu'il ne nécessite qu'un ampèremètre sensible connecté entre la terre et la surface de l'échantillon. Notez cependant que le signal TEY ne peut être détecté que si les électrons quittent l'échantillon. En pratique, cela limite la profondeur de sondage effective à seulement quelques nanomètres ce qui est beaucoup plus court que la profondeur de pénétration des rayons X. La détection TEY est ainsi considérée comme sensible à la surface de l'échantillon. La détection TFY est souvent utilisée en parallèle et en complément de la TEY. La technique consiste à placer une photodiode au voisinage de l'échantillon étudié pour détecter les photons émis et obtenir le signal de fluorescence. Contrairement à la détection électronique, les photons émis ne sont pas diffusés sur leur chemin vers la surface et c'est pourquoi la profondeur de sondage effective de TFY est beaucoup plus grande que de TEY. Ainsi, la détection de fluorescence est souvent considérée comme sensible au volume.

# **Chapitre III**

## **Synthèse de couches minces épitaxiées**

# 1. Synthèse de films minces de $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ sur $\text{SrTiO}_3$

Avant d'élaborer les super-réseaux à base de BFO, il est essentiel de déterminer les conditions de dépôt optimales de films de BFO. Généralement, ces conditions dépendent des propriétés du matériau à déposer (point de fusion, volatilité de certains éléments...), de la cible, du substrat et des paramètres du système PLD. Tous nos échantillons ont été déposés à partir d'une cible sur-stœchiométrique enrichie de 10% supplémentaire de Bi pour compenser la volatilité de cet élément. D'autre part, le choix des substrats porte sur des monocristaux de  $\text{SrTiO}_3$  orientés (001) largement utilisés dans l'élaboration de couches minces de BFO. Des contraintes épitaxiales compressives sont alors attendues avec un désaccord paramétrique (mismatch) de -1,5%. Dans ce qui suit, nous déterminons les conditions de dépôt optimales en étudiant l'effet de plusieurs paramètres (température, pression, fluence).

## 1.1. Fenêtre et conditions optimales de dépôt : Effet de la température et de la pression

L'optimisation des conditions de dépôt commence par la détermination de la température du substrat permettant d'avoir des couches minces de BFO monophasées et de bonne qualité cristalline. Ceci est réalisé grâce à l'élaboration d'une première série de films à différentes températures. Le choix de départ des autres paramètres de dépôt est basé sur les études antérieures au LPMC. Ces fenêtres de croissance sont susceptibles à toute modification du système de dépôt ou du protocole suivi. Par conséquent, les conditions de croissances rapportées dans la littérature diffèrent d'un groupe de recherche à un autre <sup>[20] [129-131]</sup>. La première série d'échantillons comporte 4 films élaborés à une pression d'oxygène  $P = 0.1\text{mbar}$  pour différentes températures de substrat. Les dépôts sont effectués sous 5000 tirs laser, une fluence de  $2\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une fréquence laser de 4Hz. La [figure 3.1](#) présente les diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  collectés pour cette série d'échantillons.



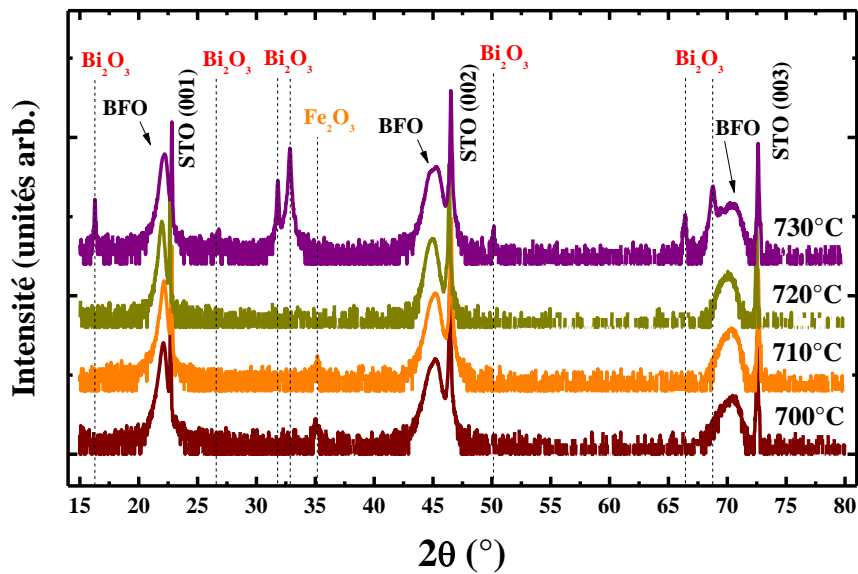


Figure 3.1 : Diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  pour des films minces de  $\text{BiFeO}_3$  dopé 5% Mn déposés sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$  avec différentes températures du substrat. La distance cible-substrat est égale à 5.5cm et la pression d'oxygène est de  $P=0,1\text{mbar}$ .

Les 3 premiers ordres des réflexions de la famille de plans réticulaires (00l) de  $\text{SrTiO}_3$  cubique sont identifiés ainsi que les réflexions (00l) du BFO (indiquées par des flèches). Les films présentent donc une croissance épitaxiale de type (00l) en l'absence de toutes autres orientations cristallines dans la limite de résolution de l'appareil. En revanche, à l'exception de l'échantillon déposé à  $T = 720^\circ\text{C}$ , tous les 3 autres échantillons montrent des pics de diffraction liés aux phases parasites comme indiqué sur la [figure 3.1](#). Le diagramme de diffraction collecté pour l'échantillon déposé à  $T = 730^\circ\text{C}$  montre plusieurs pics attribués aux réflexions (011), (111), (21-1), (20-2), (302) et (42-3) du  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  monoclinique. Le pic observé à  $50.12^\circ$  peut être attribué à la réflexion (003) de la même phase monoclinique ou bien à la (131) du  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  orthorhombique. En diminuant la température, les diagrammes collectés pour les échantillons déposés à  $T = 700^\circ\text{C}$  et  $710^\circ\text{C}$  montrent l'apparition d'un nouveau pic de diffraction situé à  $2\theta = 35.10^\circ$ . Il s'agit de la réflexion (2-1-10)<sub>h</sub> de la phase parasite d'oxyde de fer «  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  » rhomboédrique. Afin d'étudier la stabilité de ces phases parasites, une nouvelle série de films minces BFO est déposée en fonction de la température mais à une pression d'oxygène différente ( $P = 0.15\text{ mbar}$ ). La [figure 3.2](#) présente les diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  des 4 échantillons déposés.

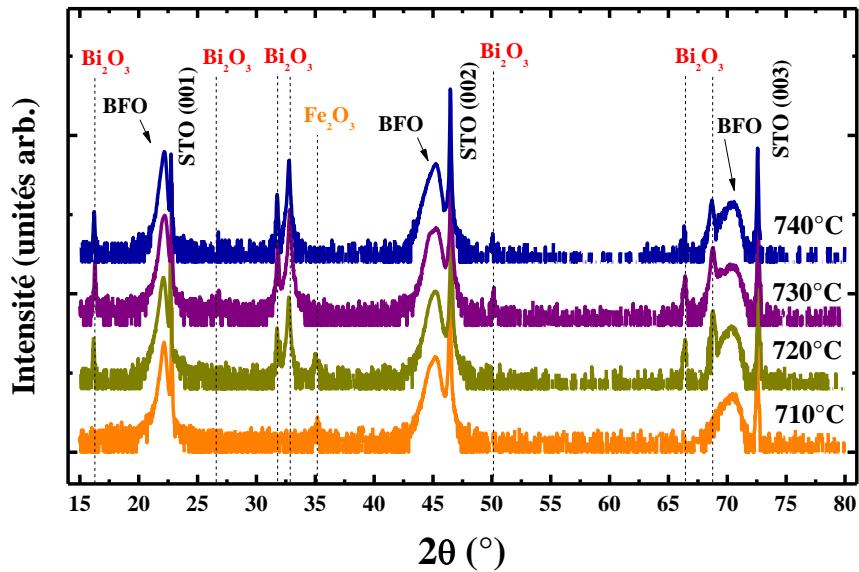


Figure 3.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  pour des films minces de  $\text{BiFeO}_3$  dopé 5% Mn déposés sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$  avec différentes températures du substrat. La distance Cible-Substrat est égale à 5.5cm et la pression d'oxygène est de  $P=0,15\text{mbar}$ .

Les deux échantillons déposés à 730°C et 740°C montrent une forte présence de la phase d'oxyde de bismuth avec la phase pérovskite BFO. Plusieurs pics de diffractions sont observés et indexés aux familles de plans (011), (111), (21-1), (20-2), (302), et (42-3) du  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  monoclinique, respectivement. Cette phase parasite disparaît en diminuant la température comme le montre le diagramme de l'échantillon déposé à 710°C. En revanche, un pic de diffraction autre que BFO, est observé pour cette température à  $2\theta = 35.14^\circ$ . Ce pic est attribué à la réflexion  $(2-1-10)_h$  de la phase d'oxyde de fer rhomboédrique. L'échantillon déposé à 720°C présente un cas particulier avec la coexistence de la phase BFO et les deux phases parasites d'oxydes de bismuth et de fer. Ainsi, nous constatons que l'augmentation légère de la pression d'oxygène favorise la formation de ces phases parasites d'oxyde de bismuth. Nous avons donc déposé une troisième série de films BFO à basse pression. La [figure 3.3](#) présente les diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  pour 7 échantillons déposés à 0.05 mbar d'oxygène et à différentes températures.

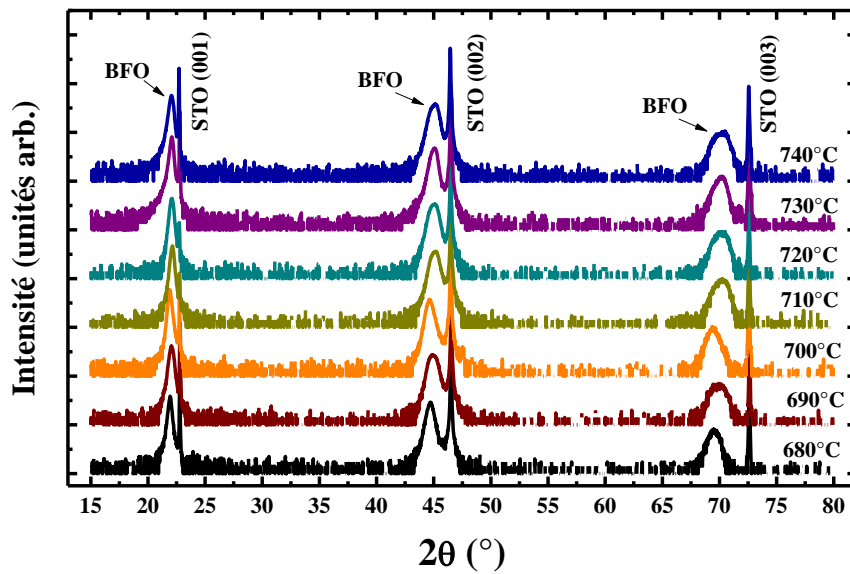


Figure 3.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  pour des films minces de  $\text{BiFeO}_3$  dopé 5% Mn déposés sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$  avec différentes températures du substrat. La distance Cible-Substrat est égale à 5.5cm et la pression d'oxygène est de  $P=0,05\text{mbar}$ .

Quelle que soit la température, les diagrammes présentent seulement les pics de diffraction du substrat de STO et la phase pérovskite BFO. Nous identifions les 3 premiers ordres des réflexions de la famille de plans réticulaires (001) de BFO pseudo-cubique comme indiqué sur la [figure 3.3](#). Nous constatons donc l'absence de phases parasites. Ainsi, les films BFO monophasés présentent une croissance épitaxiale (001). La [figure 3.4](#) montre les digrammes de diffraction RHEED obtenus pour 6 échantillons différents.

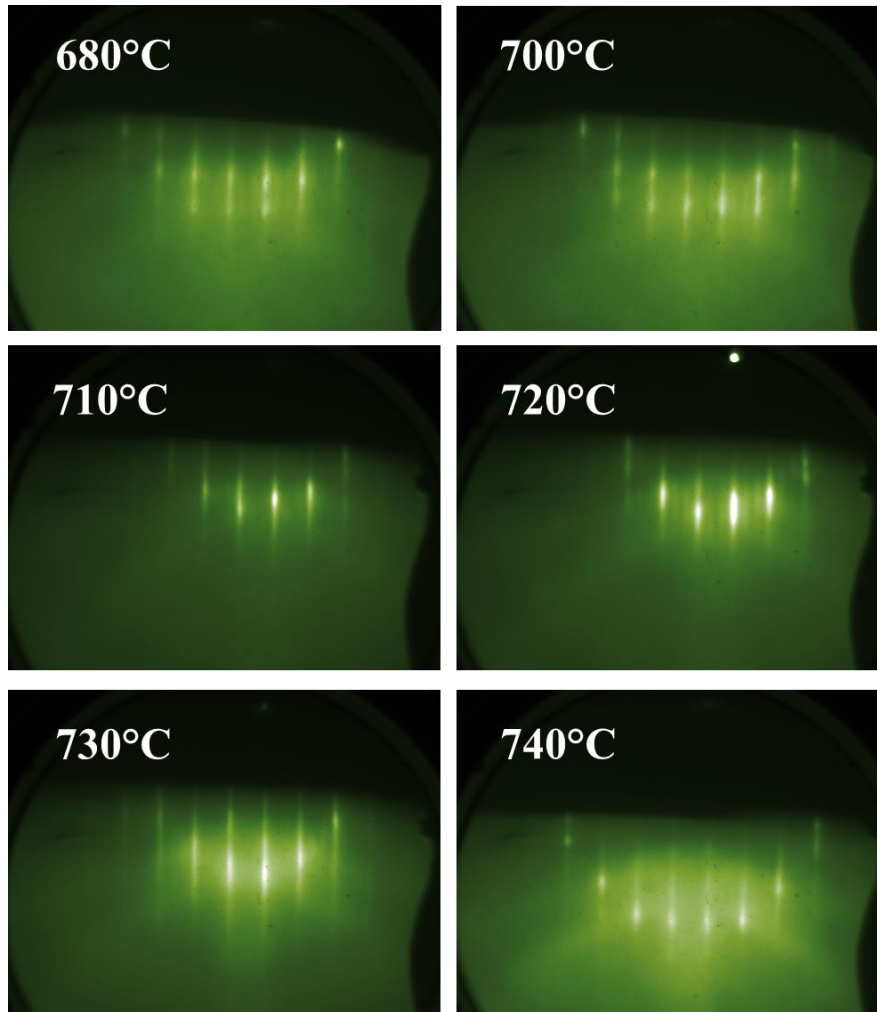


Figure 3.4 : Diagrammes de diffraction des électrons RHEED effectués sur les surfaces d'un substrat STO et des échantillons déposés à différentes températures avec une distance cible-substrat de 5,5 cm.

Quelle que soit la température de dépôt, nous observons des tiges parallèles caractéristiques de surfaces plutôt lisses, mais également quelques points relatifs à une rugosité non négligeable. C'est le cas pour les films déposés à 680°C et 700°C. Ceci suggère une rugosité de surface plus importante pour ces films déposés à basse température. En augmentant la température de dépôt, les diagrammes présentent des tiges avec des maximums d'intensité arrangés en demi-cercle (cercle de Laüe). Nous notons également l'apparition de tiges de reconstructions de surface pour le film déposé à une température égale à 720°C souvent observées pour les surfaces très lisses. Ainsi, ces observations témoignent d'une meilleure qualité de surface avec une faible rugosité pour les films déposés à haute température. Ces clichés étant obtenus aux mêmes azimuts que ceux du substrat suggèrent une croissance cube sur cube. Dans le but de comparer ces derniers échantillons en termes de qualité d'orientation cristalline, des balayages en  $\omega$  (rocking curve) ont été effectués sur les pics de diffraction de BFO. Les rocking curves (RC)

sont collectées autour des positions angulaires  $2\theta$  du deuxième ordre de diffraction de BFO. Les largeurs à mi-hauteur des pics de RC obtenus pour les 7 échantillons sont présentées en fonction de la température du substrat dans la [figure 3.5.a](#).

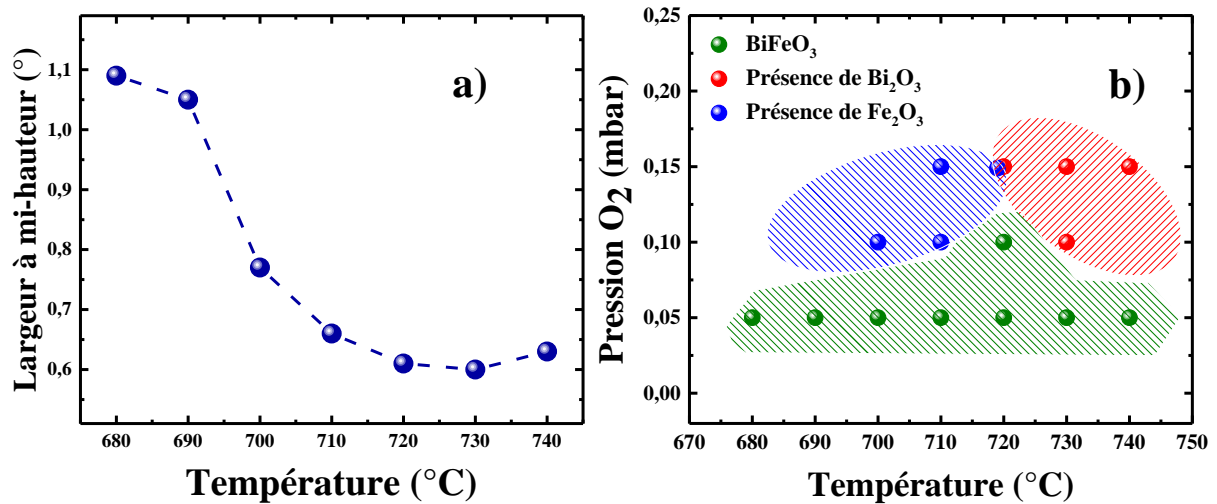


Figure 3.5 : a) Évolution des largeurs à mi-hauteur des pics des RC réalisés autour des réflexions (002) des films minces des échantillons déposés à 0.05mbar d'O<sub>2</sub> et une distance C-S de 5.5cm. b) Diagramme de phase en température et en pression d'oxygène pour les dépôts de films minces de BFO avec une distance cible-substrat de 5.5cm et une fluence de laser de 2 J.cm<sup>-2</sup>.

Les largeurs obtenues montrent une diminution en augmentant la température avec un minimum de 0.59° entre 720°C et 730°C. Une légère augmentation est ensuite observée pour l'échantillon déposé à 740°C (FWHM= 0.64°). Ceci indique une meilleure qualité obtenue pour le film déposé à une température de 720°C. Nous constatons donc qu'une meilleure qualité cristalline est obtenue à une température du substrat égale à 720°C.

La [figure 3.5.b](#) présente un diagramme de phase température-pression d'oxygène qui résume ce cycle d'optimisation. La fenêtre de dépôt des films minces monophasés est représentée par la zone en vert sur ce diagramme. Nous constatons qu'une augmentation de la pression d'oxygène favorise l'apparition de différentes phases parasites. Une zone de présence des phases d'oxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est observée dans la région à haute température et haute pression. En revanche, une zone de présence d'une phase d'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> émerge dans la région à basse température et haute pression.

## 1.2. Effet de la fluence

Dans le but d'avoir des films minces d'excellente qualité, nous avons effectué une étude de l'effet de la fluence laser sur la qualité cristalline des films BFO. La fluence du faisceau est contrôlée par un atténuateur situé sur le trajet optique du faisceau sans modifier la taille du spot sur la cible (spot laser égale à  $3 \text{ mm}^2$ ). La [figure 3.6](#) présente les diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  de 4 échantillons déposés. 1000 tirs laser sont effectués et les conditions de dépôts température, pression et distance cible-substrat sont fixées à  $720^\circ\text{C}$ ,  $0.05\text{mbar}$  et  $5.5 \text{ cm}$  respectivement. Les diagrammes  $\theta$ - $2\theta$  montrent que les films sont bien épitaxiés ( $00l$ ) et monophasés quelle que soit la fluence du faisceau laser. Aucune réflexion liée à des phases parasites n'est observée. Afin de comparer les films en termes de qualité cristalline, des balayages en  $\omega$  sont effectués sur les pics  $(002)_{\text{pc}}$  du film pour les 4 échantillons ainsi que le film déposé avec une fluence de  $2 \text{ J.cm}^{-2}$ .

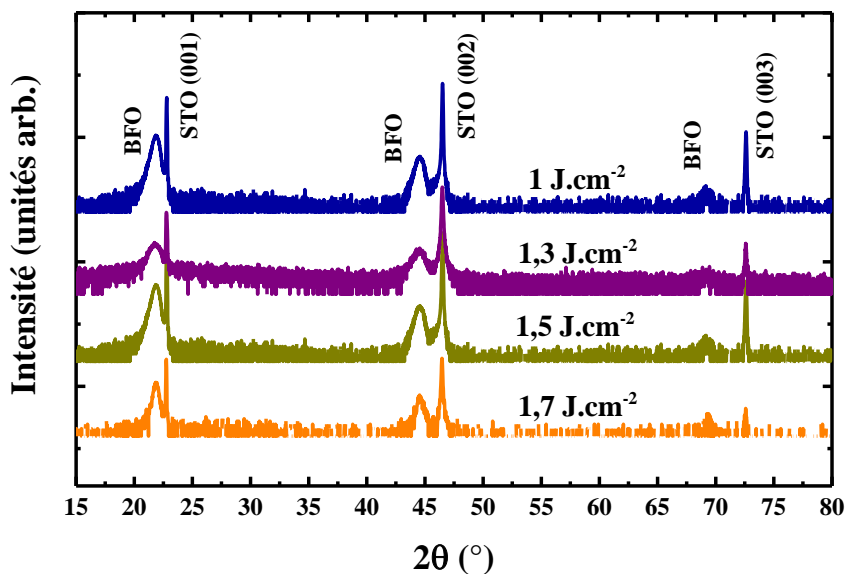


Figure 3.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  pour des films minces de  $\text{BiFeO}_3$  dopé 5% Mn déposés sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$  pour différentes fluences de faisceau laser avec 1000 tirs laser, une distance cible-substrat égale à  $5.5\text{cm}$ , et une pression d'oxygène  $P=0.05\text{mbar}$ .

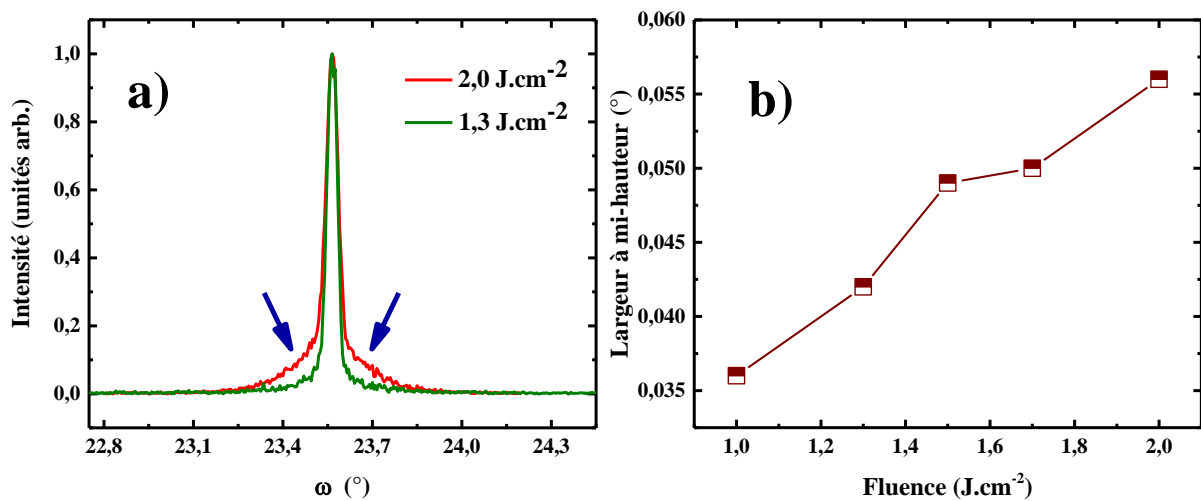


Figure 3.7 : a) Balayages en  $\omega$  (RC) réalisés autour des réflexions (002) des films minces déposés avec une fluence de  $2 \text{ J.cm}^{-2}$  (rouge) et  $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$  (vert). b) Évolution des largeurs à mi-hauteur des pics des RC en fonction de la fluence laser.

Les balayages en  $\omega$  effectués sur deux films déposés avec des fluences du faisceau laser de  $2 \text{ J.cm}^{-2}$  et  $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$  sont présentés à titre de comparaison dans la [figure 3.7.a](#). La normalisation des intensités des pics par rapport aux maximums nous permet de comparer qualitativement les profils des pics collectés. Pour les deux fluences laser utilisées, les pics collectés montrent une partie supérieure similaire. En revanche, on observe un profil caractéristique de défauts cristallins étendus plus importante pour les dépôts à une haute fluence du laser. Ainsi, une meilleure qualité cristalline est attendue pour les films BFO déposés avec une fluence faible comme l'indique la [figure 3.7.b](#). (largeurs à mi-hauteurs des pics des rocking curves collectées en fonction de la fluence laser). Les largeurs obtenues montrent une évolution linéaire croissante de  $0.036^\circ$  à  $0.057^\circ$  pour les films déposés avec des fluences variant de  $1 \text{ J.cm}^{-2}$  à  $2 \text{ J.cm}^{-2}$ . Ces résultats suggèrent que la baisse de fluence améliore la qualité des films BFO. Il est cependant important de préciser qu'une faible fluence s'accompagne d'un très faible taux de dépôt et d'une augmentation significative des durées de synthèse des super-réseaux. Compte tenu de cette contrainte et des travaux antérieures effectués au LPMC, notre choix s'est porté sur une fluence de  $1.3 \text{ J.cm}^{-2}$ . Un film BFO déposé sous ces conditions et un nombre de 5000 tirs laser a été conçu afin de déterminer avec précision le taux de dépôt. La [figure 3.8](#) montre les résultats de caractérisation de ce dernier film par diffraction des rayons X.

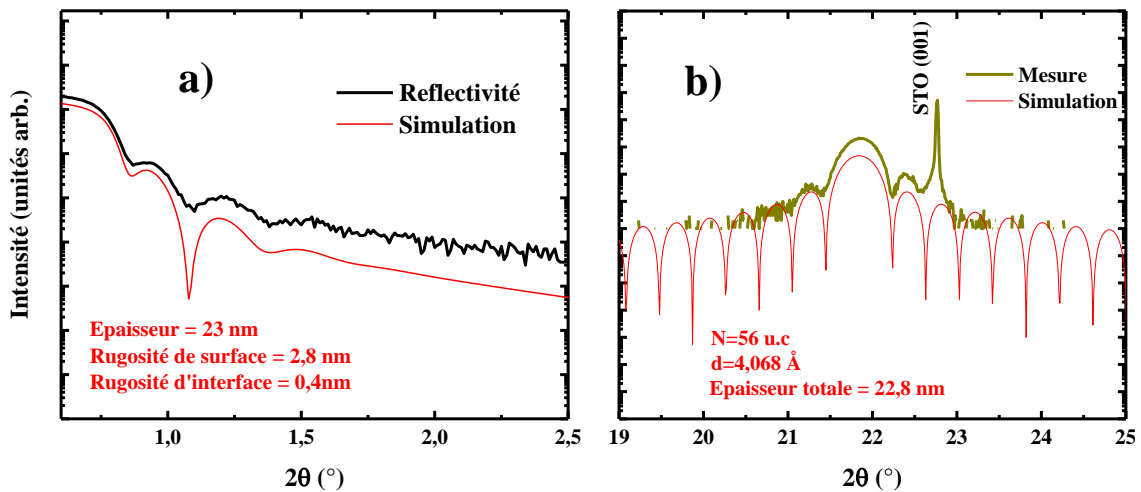


Figure 3.8 : a) Diagramme de réflectivité des rayons X pour un film mince de BFO (en noir) déposé avec 5000 tirs laser de fluence de  $1 \text{ J.cm}^{-2}$  et simulation (en rouge). b) Diagramme de diffraction en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  pour le même échantillon (en vert) et simulation (en rouge).

Le diagramme de réflectivité obtenu pour ce film (figure 3.8.a) montre un profil d'intensité avec plusieurs oscillations. La simulation de l'intensité réfléchie indique une épaisseur du film égale à 23 nm donnant un taux de dépôt par tir laser de  $0.046 \text{ \AA/tir}$ . De plus, nous avons effectué une simulation du pic de diffraction au premier ordre obtenus en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ . Comme le montre la figure 3.8.b, la qualité cristalline de ce film est suffisamment bonne pour faire apparaître des oscillations de Laüé autour du pic de diffraction de BFO. Notre simulation est effectuée grâce à l'équation théorique de la diffraction des rayons X par N fentes (détaillée dans la partie diffraction par couches mince en chapitre 2). Les valeurs obtenues indiquent que la structure cristalline hors plan de ce film peut être assimilée à la diffraction par un réseau de  $N = 56$  fentes de largeur fixe  $d = 4.068 \text{ \AA}$ . Cette largeur de fentes correspond au paramètre de maille hors plan pseudo-cubique du film mince BFO et N est le nombre total de mailles cristalline dans la même direction. Nous notons que ce paramètre est supérieur à celui du BFO en massif ce qui est attribué aux contraintes bi-axiales exercées par le substrat de STO. L'épaisseur totale du film est ainsi égale à 22,8 nm très proche de la valeur déterminée par simulation du diagramme de réflectivité (23nm).

## 2. Synthèse de films minces de $\text{NdFeO}_3$ sur $\text{SrTiO}_3$

Lors de ce travail de thèse, nous nous intéressons à un deuxième matériau jamais étudié sous forme de couches minces. Il s'agit de l'orthoferrite  $\text{NdFeO}_3$  (NFO), dont une cible de



céramique nous a été fournie par *D.C. Arnold* de l'université de Kent. L'optimisation des conditions de synthèse et la détermination de taux de dépôt présentent une étape principale avant d'entreprendre l'étude de ce matériau.

L'optimisation des conditions de dépôt de NFO a été réalisée par *J.M. Ruvalcaba* lors de son stage de master au LPMC. Des films épitaxiés et monophasés de NFO sur des substrats STO (001) ont été élaborés dont les caractéristiques structurales font l'objet du chapitre 4. Cependant, l'élaboration de super-réseaux combinant ce matériau avec le BFO nécessite l'utilisation des mêmes paramètres pendant les dépôts. Ainsi, nous avons décidé la croissance de couches minces de NFO aux conditions optimales de croissance de BFO. La [figure 3.9](#) présente les résultats de diffraction des rayons X et RHEED pour un film NFO déposé sur STO. Les paramètres de dépôt par ablation laser ont été établis selon les conditions optimales de croissance du BFO en utilisant une pression d'O<sub>2</sub> de 0.05 mbar, une température de 720°C, une fluence de 1.3 J.cm<sup>-2</sup>, une distance cible-substrat de 5.5 cm et une fréquence de 4 Hz.

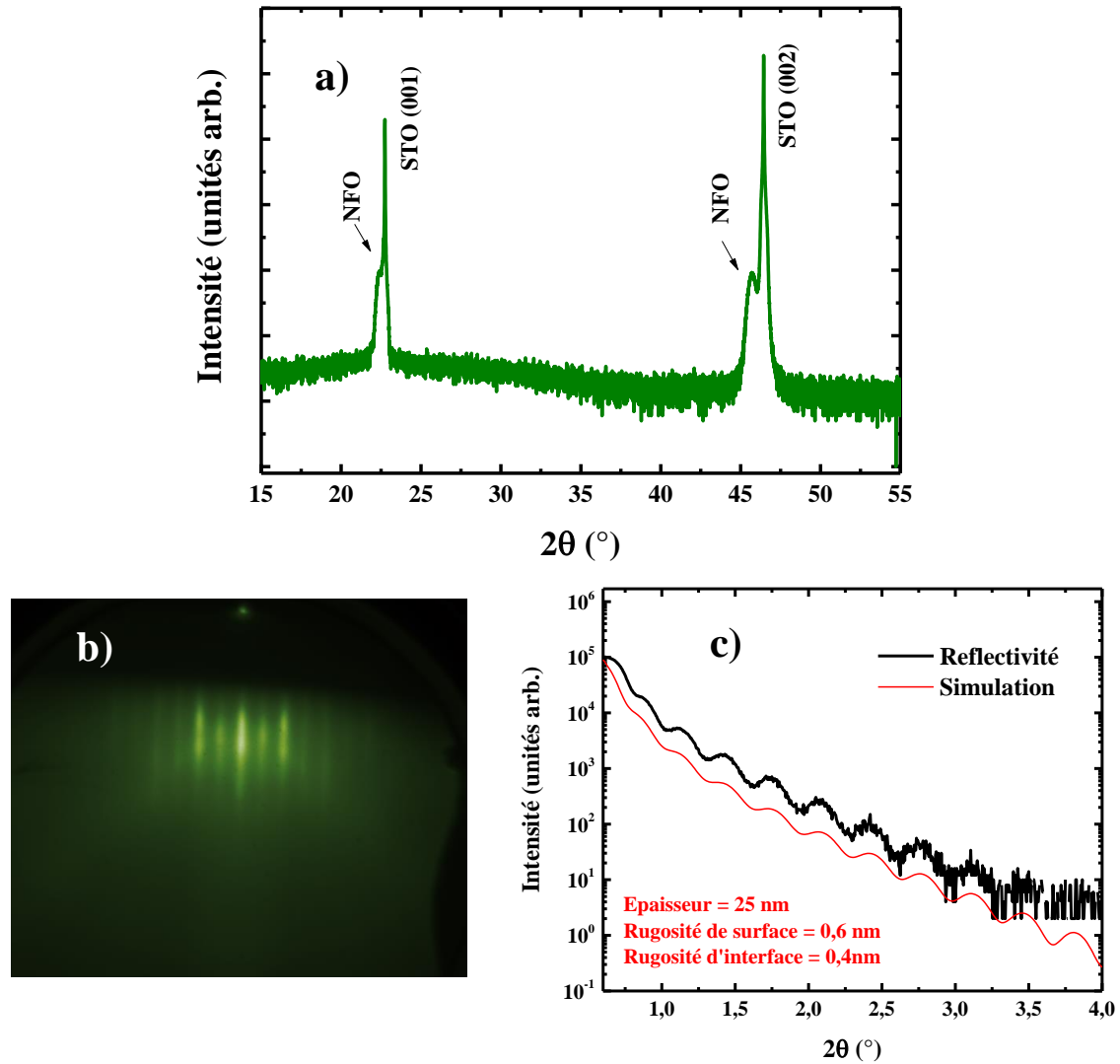


Figure 3.9 : a) Diagramme de diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  pour un film mince de NFO déposé sur STO avec 2500 tirs laser, une distance cible-substrat égale à 5.5cm, une pression d'oxygène  $P=0.05\text{mbar}$ , et une fluence de  $1,3\text{ J.cm}^{-2}$ . b) Diagrammes de diffraction des électrons RHEED effectués sur la surface du même film NFO. c) Diagramme de réflectivité des rayons X pour le même film mince de NFO (en noir) et simulation (en rouge).

Le diagramme de diffraction en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  obtenu pour le film mince de NFO est présenté dans la [figure 3.9.a](#). Une seule orientation cristalline est observée avec 2 pics d'intensité attribués aux 2 premiers ordres de diffraction de la famille de plans  $(00l)$  pseudo-cubique. De plus, aucune réflexion liée à des phases parasites n'est observée. Ainsi, notre film NFO est bien épitaxié et monophasé pour les conditions de dépôt sélectionnées. De plus, le diagramme de RHEED obtenu pour ce film ([figure 3.9.b](#)) révèle un état de surface lisse illustré par la présence de tiges allongées. En outre, le diagramme de réflectivité obtenue pour ce film ([figure 3.9.c](#)) montre un profil avec plusieurs oscillations. Ceci témoigne de la bonne qualité

des interfaces substrat/film et film/air. La simulation du profil d'intensité indique une épaisseur égale à 25 nm donnant un taux de dépôt par tir laser de l'ordre de 0.1 Å/tir. La rugosité est estimée à 0.6 nm pour la surface du film et une même rugosité de surface de substrat de 0.4 nm.

### 3. Conclusion

Des films minces monophasés de BFO ont été déposés avec succès par ablation laser sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub> orienté (001). Plusieurs cycles d'optimisation ont été effectués afin d'identifier les fenêtres de dépôt de la phase pérovskite pure. La qualité cristalline est confirmée par l'acquisition des diagrammes de réflectivité et la présence d'oscillations de Laüe pour les films déposés à basses fluences. Les épaisseurs, les rugosités, et les paramètres de maille des films ont été déterminés par simulations des diagrammes de réflectivité et de diffraction. À partir de ces estimations, le taux de dépôt par tir laser est de 0.046 Å/tir pour une fluence égale 1,3 J.cm<sup>-2</sup>. Nous avons donc retenu les paramètres reportés au [tableau 3.1](#) comme conditions de dépôt optimales pour la cible de BFO sur STO orienté (001).

<b>Paramètre</b>	<b>Condition retenue</b>
Température	720°C
Pression O <sub>2</sub>	0,05 mbar
Fréquence	4 Hz
Distance Cible-Substrat	5,5 cm
Fluence du faisceau laser	1,3 J.cm <sup>-2</sup>
Taux de dépôt par tir laser	0,046 Å/tir

*Tableau 3.1 : Conditions de dépôt retenues pour les films BFO sur STO (001).*

Des films minces monophasés et épitaxiés de NdFeO<sub>3</sub> ont été également déposés avec succès par ablation laser sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub> orienté (001). Une large fenêtre de dépôt de la phase pure a été identifiée par J.M. Ruvalcaba pendant son travail au LPMC. Néanmoins, les conditions optimales déterminées pour NFO ne sont pas compatibles avec celles des films BFO. Nous avons cependant démontré la possibilité de déposer des films minces de NFO sur STO de bonne qualité dans les conditions optimales déterminées pour la cible de BFO. Une bonne qualité cristalline a été vérifiée permettant notamment l'estimation du taux de dépôt via l'observation d'oscillations sur les diagrammes de réflectivité. Nous avons donc retenu les paramètres reportés au [tableau 3.2](#) comme conditions de dépôt de NFO pour les super-réseaux décrits au chapitre 5.

<b>Paramètre</b>	<b>Condition retenue</b>
Température	720°C
Pression O <sub>2</sub>	0,05 mbar
Fréquence	4 Hz
Distance Cible-Substrat	5,5 cm
Fluence du faisceau laser	1,3 J.cm <sup>-2</sup>
Taux de dépôt par tir laser	0,1 Å/tir

*Tableau 3.2 : Conditions de dépôt retenues pour les films NFO sur STO (001).*

# **Chapitre IV**

## **Étude de films minces de $\text{NdFeO}_3$ sur $\text{SrTiO}_3$**

# 1. Introduction

Plusieurs études ont déjà porté sur les couches minces épitaxiales à bases des différentes orthoferrites d'éléments terre rare {La, Sm, Gd, Dy, Tm ...}. Ces couches minces ont été déposées en utilisant des techniques telles que l'ablation laser et la pulvérisation cathodique sur différents substrats ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ )<sup>[133,136]</sup>. Tous les films synthétisés ont montré un arrangement de spins antiferromagnétique typique du massif. Une structure orthorhombique de type « Pbnm » est observée avec la présence de macles et d'une structure en domaine. Cet effet dépend principalement du désaccord de paramètre de maille du film avec celui du substrat mettant en évidence le rôle important des contraintes épitaxiales dans ces systèmes. Il a notamment déjà été démontré la possibilité de manipuler la température de transition de réorientation de spin par effet des contraintes épitaxiales dans des couches de  $\text{DyFeO}_3$  déposées sur  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[134]</sup>. D'autres travaux sur des films de  $\text{SmFeO}_3$  déposés sur le même type de substrat ont également montré une modulation des propriétés magnétiques avec l'épaisseur<sup>[137]</sup>.

Malgré la diversité des phénomènes physiques à explorer, plusieurs orthoferrites n'ont jamais été étudiées sous forme de couches minces. C'est le cas du  $\text{NdFeO}_3$  dont l'élaboration est considérée difficile en raison de la possible formation de phases secondaires (oxydes de Fer, oxydes de Néodyme). Pour des raisons de miniaturisation mais également pour comprendre les effets de taille et de contraintes et d'anticiper le comportement structural de super-réseaux BFO/NFO, des films minces de NFO ont donc été étudiés. Les travaux sont présentés ci-dessous sous forme d'articles. Le premier article (publié dans *Materials Letters*) traite d'une étude d'un film fin à haute température par diffraction de rayons X et par magnétométrie à échantillon vibrant. La seconde partie de ce chapitre porte sur un second article (en cours de soumission) dédié à l'influence de l'épaisseur des couches sur la structure et le comportement magnétique (2K – 300K).

## 2. Comportement structurale et magnétique à haute température d'un film mince de $\text{NdFeO}_3$

### 2.1. Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude d'un film mince épitaxié de  $\text{NdFeO}_3$  déposé par ablation laser sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001). Les données à haute température représentent une plage de mesure rarement étudié pour cette classe de matériaux. Beaucoup plus d'efforts ont été portés sur le comportement en massif à basse température où plusieurs phénomènes sont

observés (transition de réorientation de spin, transition magnétique des cations  $\text{Nd}^{3+}$ , température de compensation). Nous décidons donc d'entreprendre l'étude des propriétés d'un film mince de 80 nm sur un intervalle de température [0°C , 650°C]. L'objectif principal est d'explorer l'éventuel impact des contraintes épitaxiales sur la transition magnétique des moments de spin des cation  $\text{Fe}^{3+}$ .

Généralement, les anomalies observées sur les mesures magnétiques peuvent entraîner des changements structuraux dans le cas d'un matériau avec un couplage spin-réseau. Dans la plupart des films minces contraints, les changements structuraux résultants de la dilatation thermique, ou bien d'une transition de phase, sont observés sur l'évolution du paramètre de maille. Ces contraintes bi-axiales sont appliquées dans le plan, ce qui entraîne l'accommodation des changements structuraux propres au film dans le paramètre de maille hors plan uniquement. Pour étudier le comportement structural à haute température, plusieurs balayages en  $\theta$ -2 $\theta$  ont été collectés à différentes températures. À partir de chaque balayage, un paramètre de maille hors plan est calculé en utilisant la loi de Bragg pour obtenir une évolution globale en fonction de la température.

## **2.2. Couplage spin-réseau dans un film mince épitaxié de $\text{NdFeO}_3$ :** **Khaled *et al.* Materials Letters 309 (2022) 131442**

Ce travail a été publié sous forme d'une lettre dans « **Materials Letters** » le 15 février 2022. Le manuscrit, intitulé « Spin-lattice coupling in an epitaxial  $\text{NdFeO}_3$  thin film », met en évidence les points suivants :

- Synthèse d'un film mince monophasé de l'Orthoferrite  $\text{NdFeO}_3$ .
- Stabilisation d'une symétrie quadratique par effet des contraintes épitaxiales.
- Présence d'un fort couplage spin-réseau dans le film de  $\text{NdFeO}_3$ .
- Détermination de la température de Néel pour le film antiferromagnétique de  $\text{NdFeO}_3$ .

Les informations supplémentaires sont reportées en annexe.

« Materials Letters 309 (2022) 131442 »

« DOI : [10.1016/j.matlet.2021.131442](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131442) »

# Spin-lattice coupling in an epitaxial NdFeO<sub>3</sub> thin film

M.A. Khaled<sup>1</sup>, J. Ruvalcaba<sup>2</sup>, T. Fraga Córdoba<sup>2</sup>, M. El Marssi<sup>1</sup>, H. Bouyanfif<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*LPMC UR2081, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80000 Amiens, France*

<sup>2</sup>*División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato campus León, México*

---

## Abstract

Rare-earth orthoferrite RFeO<sub>3</sub> materials such as NdFeO<sub>3</sub> are strongly studied because of their fascinating magnetic properties and their potential applications. Here, we show the successful epitaxial synthesis of parasitic-free NFO thin film by pulsed laser deposition on (001)-SrTiO<sub>3</sub>. High-resolution X-ray diffraction shows a coherent growth and a tetragonal-like structure of a tensile strained 80 nm thick NFO film in contrast with the bulk orthorhombic state. Room temperature magnetometry indicates a bulk-like antiferromagnetic state for the NFO film. Temperature-dependent X-ray diffraction and magnetometry highlight a significant spin-lattice coupling at the Néel Temperature while a new magneto-structural instability is discovered around 250°C that needs further investigation.

## Keywords

Antiferromagnetic, Thin films, Epitaxial strain, Structure.

---

## Introduction

Orthoferrites RFeO<sub>3</sub> are actively investigated due to their promising properties in spintronic and ultrafast applications [1-3]. Being antiferromagnetic, orthoferrites are robust against magnetic perturbations, produce no stray fields and their spin dynamics are typically two orders of magnitude faster compared to ferromagnets [4-7]. Particularly, Neodymium ferrite NdFeO<sub>3</sub> (NFO) adopts a perovskite ABO<sub>3</sub> structure with the A and B sites occupied by rare earth Nd<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions, respectively. The crystallographic structure is described by an orthorhombic Pbnm symmetry with an a<sup>-</sup>a<sup>+</sup>c<sup>+</sup> oxygen octahedra rotation/tilt system. While a non-colinear antiferromagnetic spin ordering for Fe<sup>3+</sup> is observed at Néel temperature T<sub>N</sub>(Fe<sup>3+</sup>) ≈ 760K, the Neodymium ions typically show an antiferromagnetic ordering at very low temperature [8]. Bulk NFO shows a spin reorientation transition (SRT) of the Fe<sup>3+</sup> sublattice in a temperature



range of 100K to 170K. Exchange and Dzyaloshinskii-Moriya interactions within and between the different sublattices ( $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ ) explain these varieties of magnetic structures and instabilities. For obvious reasons of miniaturization but also to understand size and strain effects, epitaxial thin films of such a material are required. For instance, NFO epitaxial thin films are still unexplored and strain effect on structural and magnetic properties remains obscure. A few reports of other  $\text{RFeO}_3$  thin films can be found in the literature and are focused on low-temperature properties. Notably,  $\text{DyFeO}_3$  thin films were investigated and a strong strain effect on  $T_{\text{SRT}}$  has been evidenced while bulk-like properties were detected on  $\text{TmFeO}_3$  [5,9]. The aim of this work is therefore to investigate coherently grown NFO thin film on a non-common measurement range exploring the possible impact of strain on the  $\text{Fe}^{3+}$  antiferromagnetic to paramagnetic transition.

### Experimental details

The NFO thin film was grown on (001)- $\text{SrTiO}_3$  using pulsed laser deposition equipped with an excimer KrF laser (248 nm wavelength and 4 Hz pulse frequency). A homemade NFO ceramic target was used for the thin film growth. Substrate temperature and Oxygen pressure during growth were respectively fixed at  $740^\circ\text{C}$  and 0,1 mBar. Target-substrate distance and Laser fluency are respectively 4.5 cm and  $1.7 \text{ J/cm}^2$ . High-resolution X-Ray diffraction characterizations ( $\theta$ - $2\theta$ , rocking curve, reflectivity, reciprocal space mapping) were performed using a D8 Brucker diffractometer ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). A Quantum Design Cryogen-free system equipped with a Vibrating Sample Magnetometer allowed us to acquire M-H hysteresis loops from room temperature up to  $700^\circ\text{C}$ .

### Results and discussions

Figure 1 presents the room temperature X-ray diffraction characterization of the NFO film. The thin film is fully epitaxial with (00l) pseudo-cubic (pc) orientation along the growth direction and free of parasitic phases (see figure 1a). X-ray reflectivity scan was also collected (insert figure 1a) showing a large number of oscillations as proof of the flat nature and high quality of the interfaces. The simulation of the reflectivity enables us to verify the thickness of the NFO film (80 nm). The pseudo-cubic out-of-plane lattice parameter deduced from the Bragg law and the diffraction peak position in the  $\theta$ - $2\theta$  scan is  $3.956 \text{ \AA}$ . This value is very close to the bulk pseudo-cubic  $b_{\text{pc}} \sim b_{\text{O}}/\sqrt{2}$  value ( $c_{\text{pc}} \sim c_{\text{O}}/2 = 3.881 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{pc}} \sim a_{\text{O}}/\sqrt{2} = 3.855 \text{ \AA}$  and  $b_{\text{pc}} \sim b_{\text{O}}/\sqrt{2} = 3.952 \text{ \AA}$  for bulk NFO) [12,13]. This suggests that the NFO thin film growth is along  $[110]_{\text{O}}$  orthorhombic (parallel to  $[001]$  direction of the STO substrate). The similar value of the thin

film out-of-plane lattice parameter, when compared to its bulk counterpart, suggests the absence of any tensile strain effect. Reciprocal space mapping around the (103) reflection of the substrate shows a coherent growth of our thin film (figure 1b). The NFO reflection is indeed perfectly aligned with the STO's in the  $q_x$  direction indicating a similar in-plane lattice parameter (3.905 Å). The same result is obtained for the orthogonal in-plane direction ((013)<sub>pc</sub> reflection, not shown) indicating square-like basis and tetragonal-like structure.

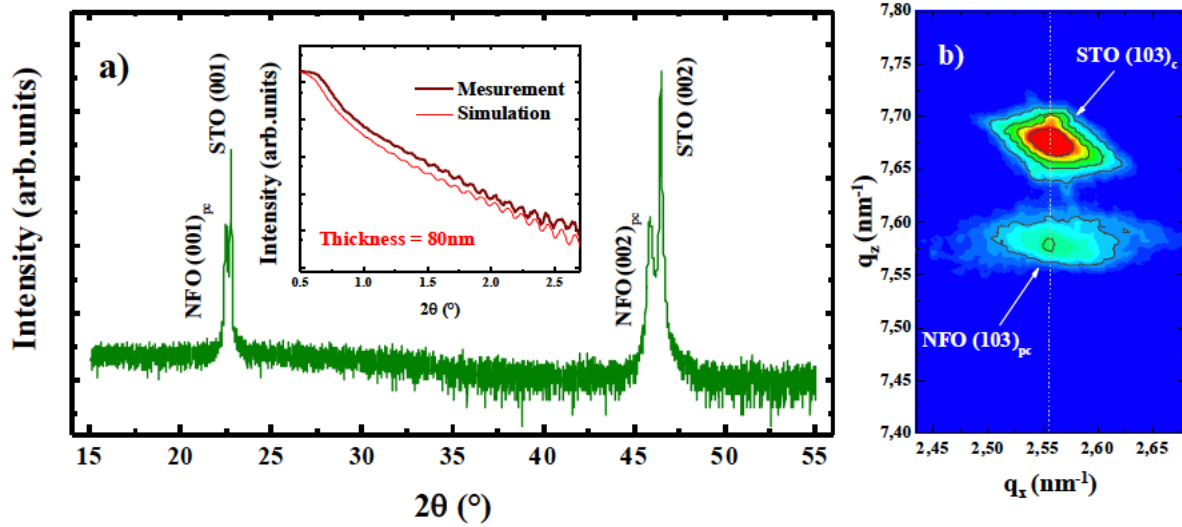


Figure 1. (a)  $\theta$ - $2\theta$  scan of the NFO film deposited on (001)-STO substrate. Insert: X-ray reflectivity and simulation of the NFO thin film. (b) Reciprocal space mapping around the (103) reflection of the STO substrate.

To investigate the high-temperature structural behavior,  $\theta$ - $2\theta$  scans were collected at different temperatures up to 700°C. From each scan, an out-of-plane lattice parameter is calculated using the Bragg law and the results are presented in Figure 2. To rule out any substrate effect the STO lattice parameters over the whole range of temperature are also shown (see insert figure 2a). An overall increase of the lattice parameters is observed both for the NFO thin film and the STO substrate (linear thermal dilatation). While the STO shows a perfect linear dilatation, the NFO thin film presents two anomalies on the lattice parameter evolution with temperature. On cooling from high temperature, a change of slope is evidenced close to the bulk  $T_N$  highlighting a coupling between the magnetic and lattice degrees of freedom. On further cooling down a second anomaly at  $T_1 \sim 200$  °C is observed both on the lattice parameter and the rocking curve (figure 2a and 2b). Moreover, the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the rocking curve

shown in figure 2c exhibits a plateau below this second structural anomaly observed at  $T_1$ . The only known other instability in NFO bulk is the spin reorientation transition occurring between 100K and 170K [10]. This second anomaly may belong to the antiferromagnetic transition starting at  $T_N$ . The limited resolution of our in-house diffractometer unfortunately does not allow us to pin down the exact symmetry at high temperatures. We would like to precise again that no anomalies are detected on the STO substrate showing that detected anomalies are therefore intrinsic to the NFO thin film.

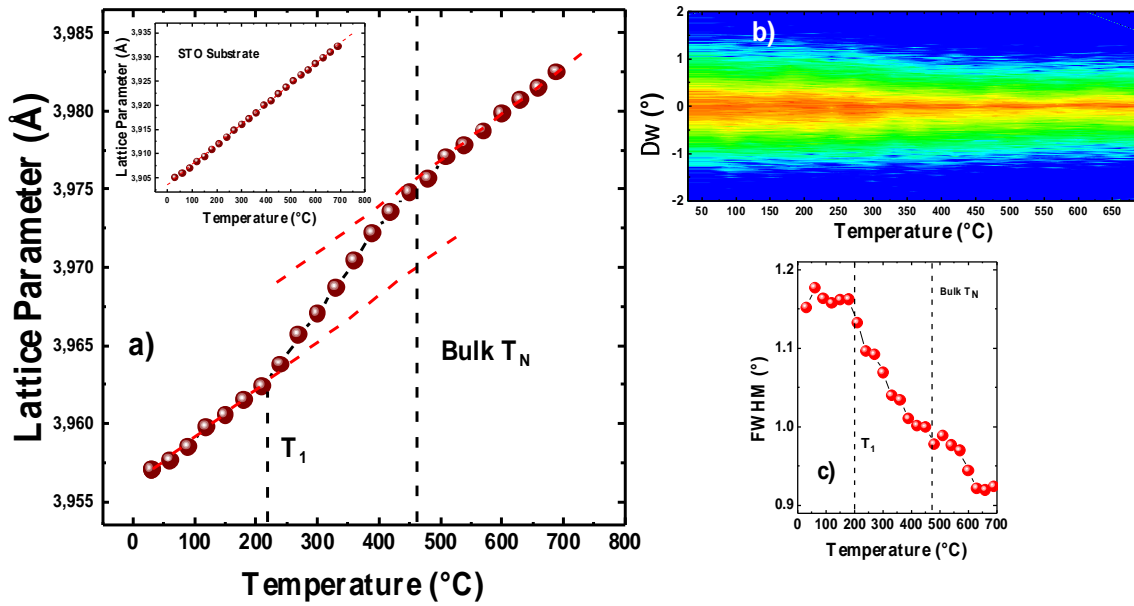


Figure 2. (a) Evolution with the temperature of the NFO out-of-plane lattice parameter (insert: STO lattice parameter versus temperature). The dashed black lines indicate the Néel transition  $T_N$  and the anomaly's temperature  $T_1$ . The two dashed red lines are guides for the eyes. (b) Evolution with the temperature of rocking curves performed on the  $(002)_{pc}$  NFO diffraction peak and the corresponding (c) Full Width at Half Maximum. Two dashed vertical lines indicate positions of anomalies.

To evidence the correlation of structural change with spin degrees of freedom, we have collected  $M(H)$  hysteresis loops from room temperature up to 700°C.  $M(H)$  loops were collected with the magnetic field applied in the plane (hysteresis loops measured along the orthogonal in-plane direction do not show differences). The diamagnetic contribution from the substrate has been corrected and the results are shown in Figure 3.

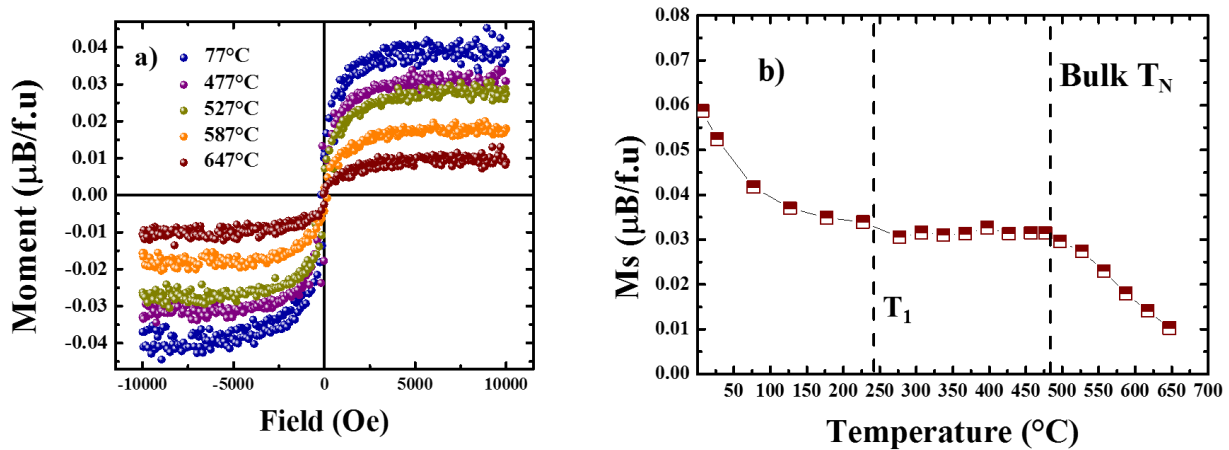


Figure 3. (a)  $M(H)$  hysteresis loops recorded at different temperatures. (b) Magnetic moment at saturation  $M_s$  versus temperature. The vertical dashed black lines indicate the two anomalies in  $M_s$  observed at  $T_1$  and  $T_N$ .

The low-temperature hysteresis loops are slim in agreement with a canted antiferromagnetic state typical of orthoferrites as shown in figure 3a. To better understand the magnetic evolution on heating, the sample Magnetic moments at saturation ( $M_s$ ) were estimated from the  $M(H)$  loops and are plotted in figure 3b. The room-temperature value is found to be  $M_s = 0.052 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ , slightly higher than the expected bulk value of  $\approx 0.04 \mu\text{B}/\text{f.u.}$  [10]. Similar to the lattice anomalies observed in figure 2 we also detect two anomalies on the  $M_s$  values at very close temperatures (at 200-250°C and 460°C). The high-temperature anomaly is attributed to the  $\text{Fe}^{3+}$  antiferromagnetic transition to a paramagnetic state ( $T_N$ ). Indeed, above  $T_N$  (467°C in bulk) the weak ferromagnetic moment caused by the Dzyaloshinski-Moriya interaction is suppressed and a concomitant strong decrease of the magnetic moment at saturation is observed on the  $M(H)$  loops. Spin-lattice coupling is therefore evidenced from the combination of lattice parameters and  $M_s$  anomalies evidenced at the same  $T_N$  temperature. The second lattice anomaly detected at  $T_1$  ( $\approx 200\text{-}250^\circ\text{C}$ ) is also observed on the  $M_s$  behavior. Therefore, a spin-lattice coupling is also at stage that may be due to a structural transition. To identify the exact origin of this transition, diffraction using synchrotron sources is required (RSM thin film signals are weak). Analysis such as x-ray dichroism and absorption may also help understand the exact spin arrangement at such temperatures within nanometric thin.

## Summary

In summary, parasitic-free and epitaxial NFO thin film was grown by pulsed laser deposition and characterized by high-resolution X-ray diffraction and vibrating sample magnetometry. In contrast to the bulk, 80nm thick antiferromagnetic NFO film is shown to be tetragonal-like due to tensile strain imposed by the STO cubic substrate. Temperature-dependent X-ray diffraction and magnetometry indicate two structural changes with significant spin-lattice coupling. While the  $T_N$  is detected at a similar value compared to the bulk, an unusual anomaly is evidenced at  $T_1$  (200°C-250°C). Additional structural and magnetic investigations are clearly required to find out the exact origin of such behavior prior to any NFO thin film applications.

## References

- [1]W.C.Koehler, E.O.Wollan, M.K.Wilkinson, Phys. Rev. **118**, 58 (1960).
- [2]D.Treves, J. Appl. Phys. **36**, 1033 (1965).
- [3]R.L.White, J. Appl. Phys. **40**, 1061 (1969).
- [4]S.Schlauderer, C.Lange, S.Baierl, T.Ebnet, C.P.Schmid, D.C.Valovcin, A.K.Zvezdin, A.V.Kimel, R.V.Mikhaylovskiy, R.Huber, Nature **569**, 383 (2019).
- [5]S.Becker, A.Ross, R.Lebrun, L.Baldrati, S.Ding, F.Schreiber, F.Maccherozzi, D.Backes, M.Kläui, G.Jakob, Phys. Rev. B **103**,024423 (2021).
- [6]Y.Tokunaga, N.Furukawa, H.Sakai, Y.Taguchi, T.Arima, Y.Tokura, Nature Mater. **8**, 558 (2009).
- [7]Y.Tokunaga, S.Iguchi, T.Arima, Y.Tokura, Phys. Rev. Lett. **101**, 097205 (2008).
- [8]E.Bousquet, A.Cano, Physical Sciences Reviews, (2021).
- [9]T.Y.Khim, M.J.Eom, J.S.Kim, B.G.Park, J.Y.Kim, J.H.Park, Appl. Phys. Lett. **99**, 072501 (2011).
- [10]S.J.Yuan, W.Ren, F.Hong, Y.B.Wang, J.C.Zhang, L.Bellaiche, S.X.Cao, G.Cao, Phys. Rev. B **87**, 184405 (2013).
- [11]W.Sławinski, R.Przeniosło, I.Sosnowska, E.Suard, J. Phys.: Condens. Matter **17** 4605-4614 (2005).
- [12]M.Marezio, J.P.Remeika, P.D.Dernier, Acta Crystallogr. B **26**, 2008 (1970).

[13]V.A.Streltsov, N.Ishizawa, Acta Crystallogr. B **55**, 1 (1999).

[14]K.J.Choi, M.Biegalski, Y.L.Li, A.Sharan, J.Schubert, R.Uecker, P.Reiche, Y. B.Chen, X.Q.Pan, V.Gopalan, L.-Q.Chen, D.G.Schlom, C.B.Eom, Science 306, 1005 (2004).

### **3. Impact des contraintes épitaxiales sur la structure et le magnétisme de films minces NdFeO<sub>3</sub>**

#### **3.1. Introduction**

En générale, l'ampleur des contraintes épitaxiales exercées sur la structure d'un matériau dépend du désaccord entre les paramètres de maille ainsi que l'épaisseur du film mince déposé. Plus l'épaisseur du film est faible plus l'effet du substrat est important. Au-delà d'une épaisseur critique, cet effet est négligeable et le matériau retrouve les propriétés connues en massif. L'ingénierie des contraintes épitaxiales est considérée comme un moyen puissant pour contrôler les propriétés des couches minces d'oxydes pérovskites.

Cette partie traite de l'impact des contraintes épitaxiales sur les propriétés structurales et magnétiques des couches minces de NdFeO<sub>3</sub>. L'effet du substrat peut être modulé à travers l'élaboration de différents films d'épaisseur variable. Nous avons donc déposé une série de films NFO sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub> orienté (001) avec une épaisseur entre 5 nm et 212 nm. Une étude complète de l'évolution de la structure en fonction de l'épaisseur est présentée grâce à l'utilisation complémentaire de la microscopie électronique en transmission (HRTEM) et la diffraction des rayons X (HR-XRD). Une caractérisation du comportement magnétique est également obtenue par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

#### **3.2. Ingénierie de l'anisotropie et de l'amplitude magnétique par contraintes épitaxiales dans les films minces de NdFeO<sub>3</sub> : Khaled *et al.* Physical Review Materials (soumis)**

Ce travail a été effectué en partie au LPMC Amiens et au IM2NP Marseille (microscopie électronique en transmission). Nous avons eu également accès à la ligne du faisceau DEIMOS au Synchrotron Soleil pour effectuer les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X. Ce travail a été soumis pour publication dans « **Physical Review Materials** ». Le manuscrit est intitulé « Strain engineering of the magnetic anisotropy and amplitude in NdFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films » et met en évidence les points suivants :

- Synthèse d'une série de films minces monophasés et d'excellente qualité cristalline de l'orthoferrite NdFeO<sub>3</sub>.

- Présence des contraintes épitaxiale en tension dans les films  $\text{NdFeO}_3$  en dessous d'une épaisseur critique de 54nm.
- Stabilisation d'une symétrie de type quadratique par effet des contraintes épitaxiales dans les films de  $\text{NdFeO}_3$  en dessous de l'épaisseur critique.
- Présence d'une anisotropie magnétique hors plan.



# Strain engineering of the magnetic anisotropy and amplitude in NdFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films

M. A. Khaled<sup>1</sup>, J. Ruvalcaba<sup>2</sup>, T. Fraga Córdova<sup>2</sup>, D. C. Arnold<sup>3</sup>, N Jaouen<sup>4</sup>, P Ohresser<sup>4</sup>,  
marM. Jouiad<sup>1</sup>, K. Hoummada<sup>5</sup>, B. Dkhil<sup>6</sup>, M. El Marssi<sup>1</sup>, H. Bouyanfif<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LPMC UR2081, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80000, Amiens, France

<sup>2</sup> División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato campus León, México

<sup>3</sup> School of Physical Sciences, University of Kent, Canterbury, Kent, CT2 7NH, UK

<sup>4</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>5</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, Université de Toulon, IM2NP, 13397, Marseille, France

<sup>6</sup> Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), CNRS UMR8580, 91190 Gif-sur-Yvette, France

---

**Abstract:** Strain engineering is a powerful mean for tuning the various functionalities of ABO<sub>3</sub> perovskite oxide thin films. Rare-earth orthoferrite RFeO<sub>3</sub> materials such as NdFeO<sub>3</sub> (NFO) are of prime interest because of their intriguing magnetic properties as well as their technological potential applications especially as thin films. Here, using a large set of complementary and advanced techniques, we show that NFO epitaxial thin films, successfully grown by pulsed laser deposition on (001)-SrTiO<sub>3</sub>, show a strong magnetic anisotropy below a critical thickness  $t_c$  of ~54 nm, associated to the occurrence of structural modifications related to symmetry and domain pattern changes. By varying the tensile misfit strain through the decrease of film thickness below  $t_c$ , the amplitudes of in- and out-of-plane magnetization can be continuously tuned while their ratio keeps constant. Furthermore, no other magnetic anomaly is evidenced down to 2 K suggesting that the strain-induced structural state either suppresses the bulk spin reorientation or shift it up.

---

## I. Introduction

Orthoferrites, RFeO<sub>3</sub> (R<sup>3+</sup>: rare earth) have received a lot of attention due to their fascinating magnetic properties originating from the two magnetic ions (i.e. the R<sup>3+</sup> rare earth and Fe<sup>3+</sup> transition metal ions) present in different sublattices and their cross-talk interactions (Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>-R<sup>3+</sup>, R<sup>3+</sup>-R<sup>3+</sup>). Bulk RFeO<sub>3</sub> materials crystallize in an orthorhombic structure with a canted

antiferromagnetic (AFM) spin ordering leading to a non-collinear magnetism through Dzyaloshinskii-Moriya interaction (DMI) [1-3]. Their high Néel temperature ensuring a robust magnetism (AFM) against external magnetic perturbation makes them of interest for applications such as terahertz emitters (ultrafast spin dynamic) and data storage and processing devices [4-7]. Among RFeO<sub>3</sub>, Neodymium ferrite NdFeO<sub>3</sub> (NFO) is an antiferromagnet that has been often used as a prototypical model for experimental and computational investigations [8]. The perovskite bulk structure adopts a distorted orthorhombic Pbnm phase with lattice parameters  $a_0 = 5.451 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5.588 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7.761 \text{ \AA}$  at room temperature (RT) [9]. The orthorhombic unit cell being doubled along the  $c_0$  axis and rotated by  $45^\circ$  in the  $(a_0, b_0)$  plane relative to the pseudo-cubic (pc) unit cell ( $a_{pc} \sim 3.9 \text{ \AA}$ ). NFO magnetic properties are mainly attributed to the superexchange interaction via Fe-O-Fe bonds inducing a canted G-type AFM ordering with a Néel temperature of  $T_N(\text{Fe}^{3+}) \simeq 760 \text{ K}$  [1,10]. A spin reorientation transition (SRT) has been observed for bulk NFO and shown to occur in the temperature range of 100 K to 170 K [8,11]. At  $T_{\text{SRT}}$ , the  $\text{Fe}^{3+}$  magnetic structure in NFO undergoes a metamagnetic transition from a  $\{G_x, M_z\}$  ordering at high temperature to a  $\{G_z, M_x\}$  ordering at lower temperature. Here,  $\{G_x, M_z\}$  (respectively  $\{G_z, M_x\}$ ) means G-type AFM ordering of  $\text{Fe}^{3+}$  spins with their moment direction along the “a” (respectively “c”) orthorhombic axis which is the easy anisotropy direction and  $M_z$  (respectively  $M_x$ ) is the weak ferromagnetism along “c” axis (respectively “a” axis) resulting from the  $\text{Fe}^{3+}$  spin canting due to DMI. In contrast to other nonmagnetic  $R^{3+}$  elements (La, Eu, Lu), NFO exhibits a second magnetic sublattice due to partially occupied 4f orbitals of  $\text{Nd}^{3+}$ . The  $\text{Nd}^{3+}$  spin contribution becomes significant at low temperature and its antiferromagnetic-like interactions with  $\text{Fe}^{3+}$  spins led to a spontaneous spin reversal of the two Fe and Nd sublattices as well as magnetic moment compensation because the effective moment of the Nd sublattice increases faster than that of the antiparallel Fe sublattice when the temperature decreases, at  $T_{\text{SR}} \sim 29 \text{ K}$  and  $T_{\text{comp}} \sim 8 \text{ K}$  respectively [8,11]. It was also revealed that the two distinct sublattices sustain a strong interaction accompanied by a spin-lattice coupling. As a matter of fact, the magnetic background instabilities of NFO result in intriguing phenomena such as magnetization reversal, large magnetic anisotropy, and spin switching [8]. For obvious reasons of miniaturization and applications, orthoferrites thin films have been studied for several magnetic rare earth elements such as Sm, Gd, Dy, and Tm. High-quality samples have been synthesized on perovskite oxide substrates ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ) using different deposition techniques such as pulsed laser deposition (PLD) or magnetron sputtering [5,12-14]. Most of the films exhibit a Fe sublattice bulk-like antiferromagnetism at high temperatures with a SRT upon cooling. Structural studies of RFeO<sub>3</sub> show an orthorhombic

structure with a complex twinning pattern depending on the mismatch and strain relaxation associated with the substrate. Orthoferrites are very sensitive to strain effects and for instance, SRT can be manipulated by means of epitaxial strain as reported for DyFeO<sub>3</sub> grown on SrTiO<sub>3</sub> (001) substrates (imposing compressive strain). SmFeO<sub>3</sub> thin films grown on SrTiO<sub>3</sub> (001) substrates were also investigated and modulation of the magnetic properties with thickness is evidenced. More recently, S. Becker *et al.* demonstrated that the SRT readout could be electrically achieved in TmFeO<sub>3</sub> thin films by making use of the spin Hall magnetoresistance [5] opening an avenue for electric-manipulation of the spin moment in orthoferrites. Interestingly, recent theoretical studies have also demonstrated additional phenomena in NdFeO<sub>3</sub>-based superlattices such as improper ferroelectricity and exotic magnetoelectric coupling [15] widening the potentialities of orthoferrites as nanostructures. Despite of the flurry of phenomena in orthoferrites to be investigated and explored, to the best of our knowledge no experimental work on epitaxial NFO thin films has been reported yet, probably due to generic issues of secondary phase formation (garnet, iron oxide) during growth process. Here, we successfully grow on SrTiO<sub>3</sub> (001)-oriented substrate parasitic-phase free epitaxial NFO films with thickness varying between 5 nm and 212 nm. Using complementary and advanced electron microscopy, synchrotron X-ray absorption spectroscopy, vibrating sample magnetometry and high-resolution diffraction and reflectivity techniques, we provide a full structural investigation and characterization of the magnetic behaviour showing that thickness engineering enabling to tune the misfit strain is an efficient leverage for fully controlling the magnetic anisotropy and amplitude of the magnetic moment of NFO films.

## II Experimental details

The NFO thin films (thickness ranging from 5 nm to 212 nm) were grown on SrTiO<sub>3</sub> (001) oriented substrates (STO) using pulsed laser deposition (PLD) equipped with an excimer KrF laser (248 nm wavelength). A homemade NFO ceramic target was used for the thin film growth (supplementary information). Reflection high energy electron diffraction (RHEED) allowed us to in-situ check the surface quality and growth of the NFO thin film (supplementary information). The optimized thin film deposition parameters are presented in table S1. High-resolution X-Ray diffraction (XRD) characterizations ( $\theta$ - $2\theta$ , rocking curve, reflectivity,  $\varphi$ -scan, reciprocal space mapping) were performed using a D8 Brucker diffractometer ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Transmission electron microscopy (TEM) cross-sectional analysis was performed on lamella prepared by Focused Gallium Ion Beam (FIB). The obtained lamella thicknesses were about 100 nm by milling using a Thermo Fisher dual-beam HELIOS 600 nanolab setup. HRTEM

images were collected with a Field Emission Gun (FEG) Titan microscope by FEI operated at 200 kV. The microscope was equipped with a spherical aberration correction (Cs) system and a contrast diaphragm of 60  $\mu\text{m}$ . Synchrotron X-ray absorption spectroscopy was performed at SOLEIL synchrotron at DEIMOS beamline with the incident beam normal to the sample surface with vertical and horizontal linear X-ray polarizations defined in the laboratory frame (LH: linear horizontal, LV: Linear vertical) [16]. A Quantum Design Cryogen-free system equipped with a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) allowed us to acquire magnetic moment evolution with temperature and M-H hysteresis loops from 3 K to 300 K.

### **III Results and discussion**

Figure 1 presents the room temperature X-ray diffraction of the whole set of samples. In order to check the interface quality and thickness of the samples, X-ray reflectivity scans were collected and are presented in figure 1 (a). The large number of oscillations obtained on the reflectivity scans is a proof of the flat nature and high quality of the interfaces. The simulations of the reflectivity (inset figure 1 (a)) enable us to verify the thickness of the NFO thin films for a certain range of thicknesses (up to 81 nm thickness). The NFO thin films are fully epitaxial with (001) pseudo-cubic orientation along the growth direction and free of parasitic phases for the whole set of samples (see  $\theta$ - $2\theta$  figure 1 (b)). Zooming in on the angular range of the first order of diffraction of the STO for the thinnest samples (figure 1 (c) and S2) further attests to the very high quality of the thin NFO layers. Indeed, Laüé oscillations (figure 1 (c) and S2) are observed and are signatures of very high crystalline quality, sharp interfaces, and very flat top surfaces. Simulations of the Laüé oscillations confirm the thickness of the samples obtained by reflectivity.

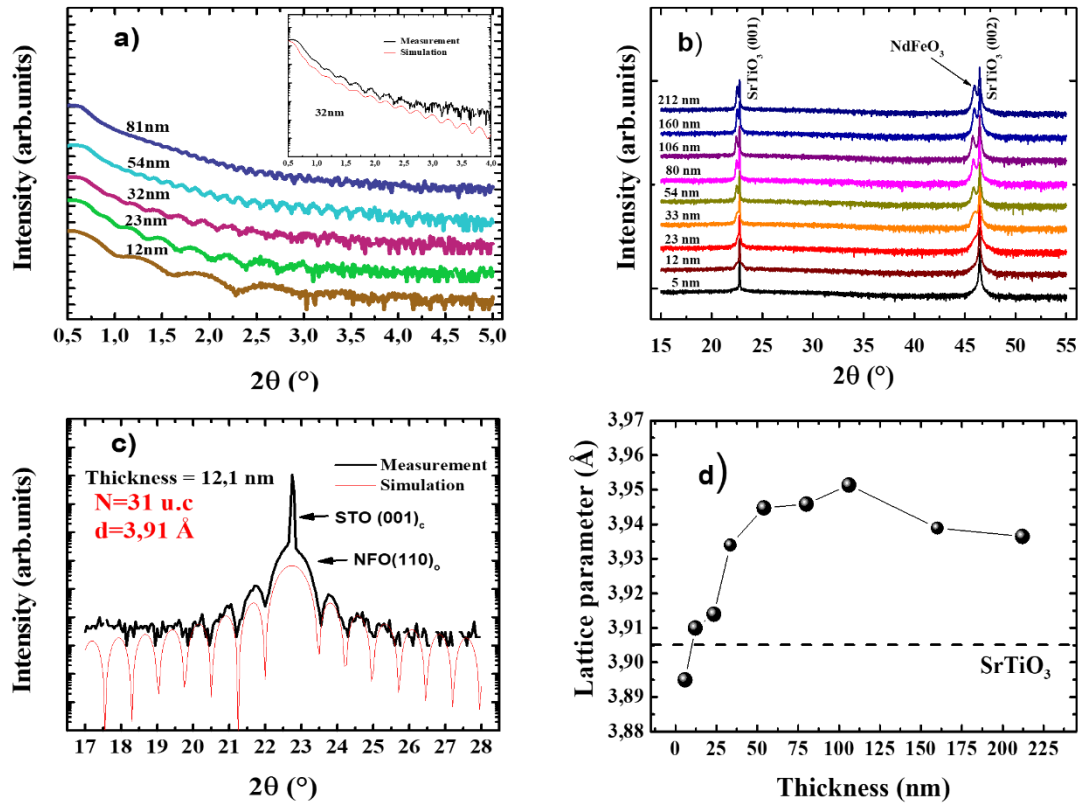


Figure 1. X-ray diffraction analysis of the NFO thin films. (a) Reflectivity scans for thin films up to 81 nm thickness. The inset shows a representative simulation for such a reflectivity scan. (b)  $\theta$ - $2\theta$  diffraction pattern for the whole set of NFO thin films. Note the NFO peaks shift to higher angles on increasing thickness. (c)  $\theta$ - $2\theta$  diffraction pattern around the 1<sup>st</sup> order peak of the STO substrate (intense and sharp peak) for highlighting the presence of Laüé oscillations (see text). (d) Evolution of the NFO pseudo-cubic out-of-plane lattice parameter versus thickness. The dashed horizontal line indicates the lattice parameter of the STO substrate.

Figure 1 (b) also sheds light on a structural trend of the NFO thin films on tuning the thickness. A Bragg peak shift to a high angle for NFO is evidenced by decreasing the thickness. This peak shift corresponds to a decrease of the out-of-plane lattice parameter on thickness decreasing, likely because of the in-plane tensile strain imposed by the STO substrate. The tensile strain being larger for thinner films. As shown in figure 1 (d), below a critical thickness  $t_c$  of  $\sim 54$  nm, a decrease of the out-of-plane lattice parameter is evidenced, while a quasi-plateau observed for thicker films. By decreasing the film thickness below  $\sim 54$  nm, it is therefore possible to continuously tune the tensile misfit-strain felt by the film. Note that the values for the relaxed regime ( $\sim 3.94$  Å) i.e. thick films are close to the bulk pseudo-cubic  $b_{pc} \sim b_o / \sqrt{2}$  value ( $c_{pc} \sim c_o / 2$

$= 3.881 \text{ \AA}$ ,  $a_{pc} \sim a_O/\sqrt{2} = 3.855 \text{ \AA}$  and  $b_{pc} \sim b_O/\sqrt{2} = 3.952 \text{ \AA}$ ) [17,18]. This suggests that the NFO thin film growth is along  $[110]_O$  orthorhombic direction being parallel to  $[001]_C$ -direction of the STO substrate. To confirm the crystallographic relationships of the NFO thin films with respect to the substrate and investigate the in-plane epitaxial conditions,  $\phi$  scans for the  $(112)_C$  STO and  $(132)_O$  NFO family of planes (C and O indices respectively refer to cubic and orthorhombic systems) as shown in Figure 2 for the 212 nm, 160 nm, and 33 nm thick films. Figure 2 indicates a fourfold in plane symmetry of the film relative to the STO crystallographic axis whatever the thickness and confirms that NFO  $[110]_O$  axis is along the  $[001]_C$  substrate axis. A closer look for thicker films shows orthorhombic twins with a splitting of the diffraction peak in  $\phi$ -scans while the thinner 33 nm film does not present any splitting and only a single diffraction peak is observed. Reciprocal space mapping around the  $(103)$  STO family of planes confirms this structural trend i.e. strain relaxation thanks to elastic domain arrangement, as presented in Figure 2 (g-j). While the 33 nm thin film displays a sharp and single reflection perfectly aligned along  $q_z$  (the same  $q_x$ ) with the STO substrate, the 54 nm thick film shows two very close reflections with different  $q_x$  values with respect to the STO peak and corresponding to orthorhombic twins. The totally relaxed thick film of 212 nm presents a broad reflection synonymous with some in-plane mosaicity (i.e. epitaxial growth with strong texture). The above results also suggest that a strain-induced orthorhombic to tetragonal-like structure likely takes place in the NFO thin films below the critical thickness  $t_c$ . Above this thickness, the stress is no more sustained by the film and is released through splitting into orthorhombic domains.

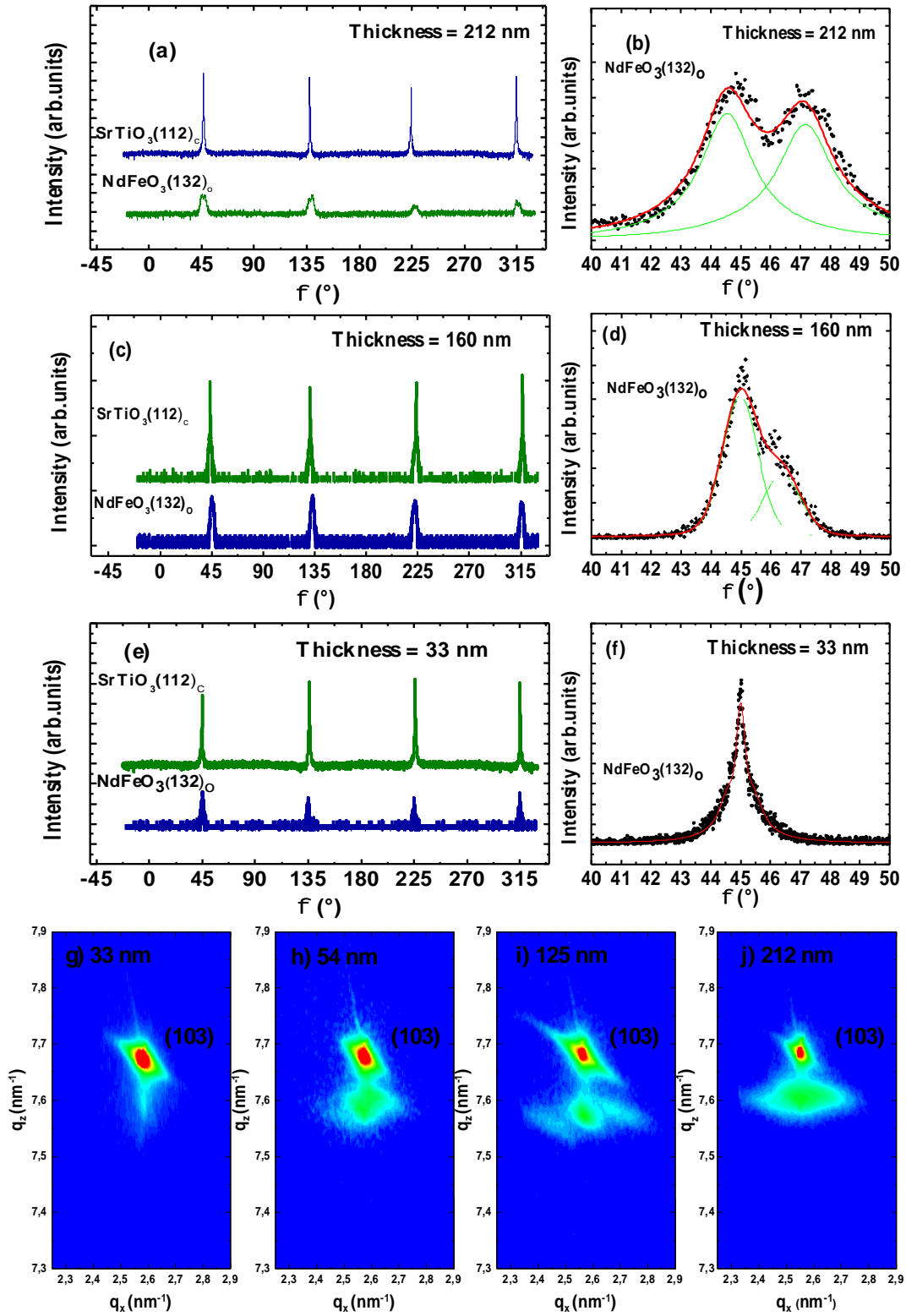


Figure 2.  $\phi$  scans for the (112)<sub>c</sub> STO and (132)<sub>o</sub> NFO family of planes (C and O indices respectively refer to cubic and orthorhombic systems) for (a) 212 nm (c) 160 nm and (e) 33 nm thick films. (b), (d), and (f) correspond respectively to zoomed-in regions at specific angular

range and highlight presence for 212 nm and 160 nm and absence of orthorhombic twinning pattern for 33 nm. Note also the larger width of the doublet for the thicker 212 nm compared to 160 nm which suggests an increase in-plane misorientation. Reciprocal space mapping around the (103) STO family of planes for the (g) 33 nm, (h) 54 nm, (i) 125 nm, and (j) 212 nm thin film.

To directly access to the orthorhombic twinning pattern and confirm the above XRD analysis, High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) have been performed and the images are presented in figure 3 (additional data are shown in the supplementary information in figure S3 and S4 on the orthorhombic twin patterns and vertical domain walls).

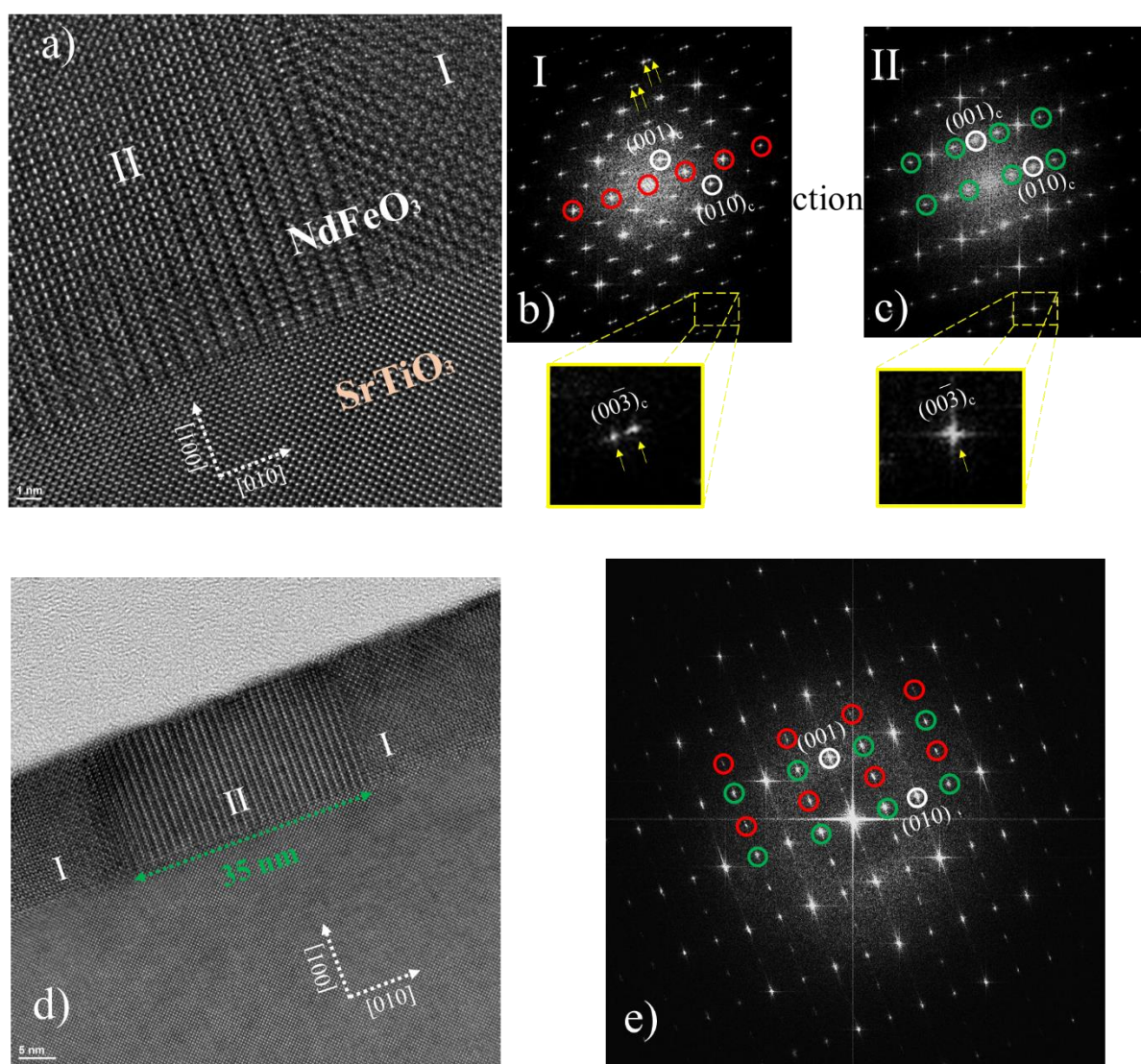




Figure 3. HRTEM analysis of NFO thin films. a) HRTEM cross-section of the 125 nm NFO film with b) and c) Fast Fourier Transform of the two structural domains I and II. In-plane twins are detected for the orthorhombic domain I (highlighted with two yellow arrows in zoomed-in image). Red circles for domain I correspond to  $\frac{1}{2}(hh0)$  typical of electron diffraction pattern of Pbnm system with the electron beam parallel to  $[001]_O$  orthorhombic crystallographic direction. Doubling of the unit cell is detected for domain II with half order pseudo-cubic diffraction peak  $\frac{1}{2}(0k0)$  (green circles). d) HRTEM cross-section of the 12.1 nm NFO film with e) FFT of the NFO thin films with both half order diffraction peak (green circles) and  $\frac{1}{2}(hh0)$  diffraction peaks (coexisting domain I and II). Splitting within domains I are no longer observed.

HRTEM images (Fig. 3) of the NFO thin films show two types of structural domains separated by vertical domain walls (see supplementary information for cross-sections with a larger field of view). The in-plane  $c_O$  axis orientation parallel to  $[010]_C$  STO axis is confirmed whatever the NFO thickness through the observations of half order diffraction peaks  $\frac{1}{2}(0k0)$  (see domain II figure 3 and corresponding FFT). The HRTEM investigation indicates zones with  $c_O$  axis lying parallel to STO  $[100]_C$  (domains I and corresponding  $\frac{1}{2}(hh0)$  reflections).  $\{110\}_O$  NFO family of planes are parallel to the STO surface and define the thin film's growth orientation. Hints about strain relaxation are moreover inferred by observations of splitting of reflections for the thicker NFO films (125 nm) for FFT in domains II only. No splitting and relaxation are detected for the 12.1 nm thick film. These observations are in agreement with the  $\phi$  scans and reciprocal space mapping (Fig. 2).  $c_O$  orthorhombic axis seems to match the in-plane STO lattice parameter (small tensile mismatch of  $c_O/2$  of 0.6% with STO and single reflection for domain II) while strain relaxation is observed along projected  $[1-10]_O$  in-plane directions (domains I). This is in agreement with a larger mismatch corresponding to 1.3% (tensile strain) and -1.2% (compressive strain) respectively of  $a_O/\sqrt{2}$  and  $b_O/\sqrt{2}$  with respect to STO parameters.

The orthorhombic to tetragonal structure induced by tensile strain might be accompanied by a modification of the NFO ( $a^-a^+c^+$ ) octahedra tilt/rotation system (Glazer notation [19-21]). Interestingly Vailionis *et al.* evidenced a similar orthorhombic to tetragonal-like transition for  $SrRuO_3$  thin films under tensile strain and an analogy can be made with NFO [22]. Indeed, while bulk  $SrRuO_3$  adopts a similar Pbnm system compared to NFO, under tensile strains, the thin films show a tetragonal symmetry with a modified rotation/tilt system that becomes ( $a^+a^-c^0$ ). Such alteration of the oxygen tilt system is also likely to occur in NFO films below the critical thickness  $t_c$ . Consequently, the superexchange interaction that is driven by Fe-O-Fe angle and Fe-Fe distances should be also impacted and changes of the magnetic properties of

the NFO thin films are therefore expected. Confirmation of the in-plane antiferromagnetic ordering is provided by X-ray absorption spectroscopy (XAS) shown in figure 4 for the NFO 23 nm thick film. XAS measured at Fe  $L_{2,3}$  edges and for different polarizations (circular versus linear dichroism) is a powerful technique to investigate ferromagnetic and antiferromagnetic ordering. Both total electron (figure 4) and fluorescence yields were measured (figure S5). The XAS data shown in fig. 4 are typical of  $Fe^{3+}$  within an octahedral environment which is an additional proof of parasitic free samples. The weak X-ray magnetic circular dichroism (figure 4 (a)) measured at low temperature with and without an applied 5T magnetic field shows a very weak canted moment typical of orthoferrite systems. The linear dichroism in figure 4 (b) with the line shape similar to  $LaFeO_3$  (110) oriented thin films [24], confirms the antiferromagnetic spin ordering and crystallographic orientation. Observation of such linear dichroism strongly suggests a preferential in-plane antiferromagnetic arrangement that is probably connected to the substrate miscut. Only a full angular analysis of the linear dichroism would however identify the precise direction of the Néel AFM vector.

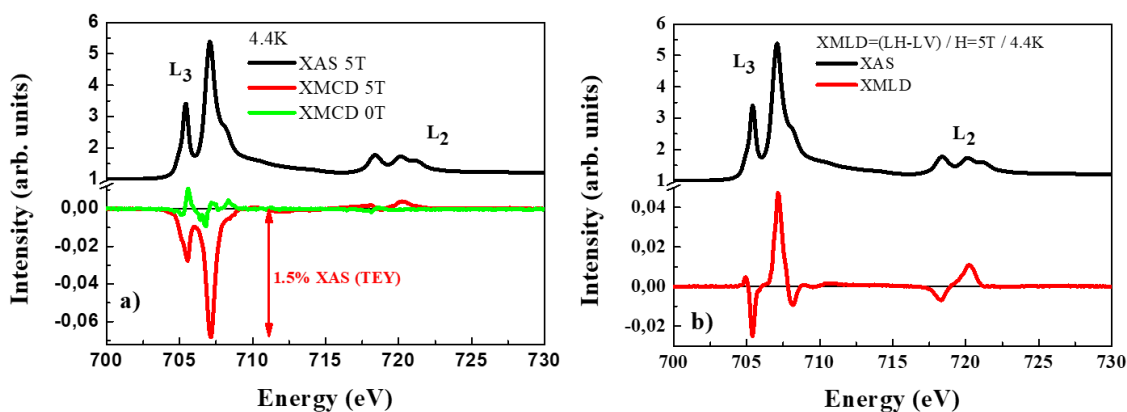


Figure 4. X-ray absorption spectroscopy at Fe  $L_{2,3}$  edge in total electron yield (TEY) at 4.4K and (a) XMCD: x-ray magnetic circular dichroism (difference between circular right and circular left polarized spectra) at zero and under 5T applied magnetic field. (b) XMLD: x-ray magnetic linear dichroism (difference between linear horizontal and vertical polarized spectra).

In order to gain more information on the magnetic properties,  $M(H)$  hysteresis loops were acquired and are shown in Figure 5. Diamagnetic contribution from the STO substrate has been corrected for the  $M(H)$  loops analysis.

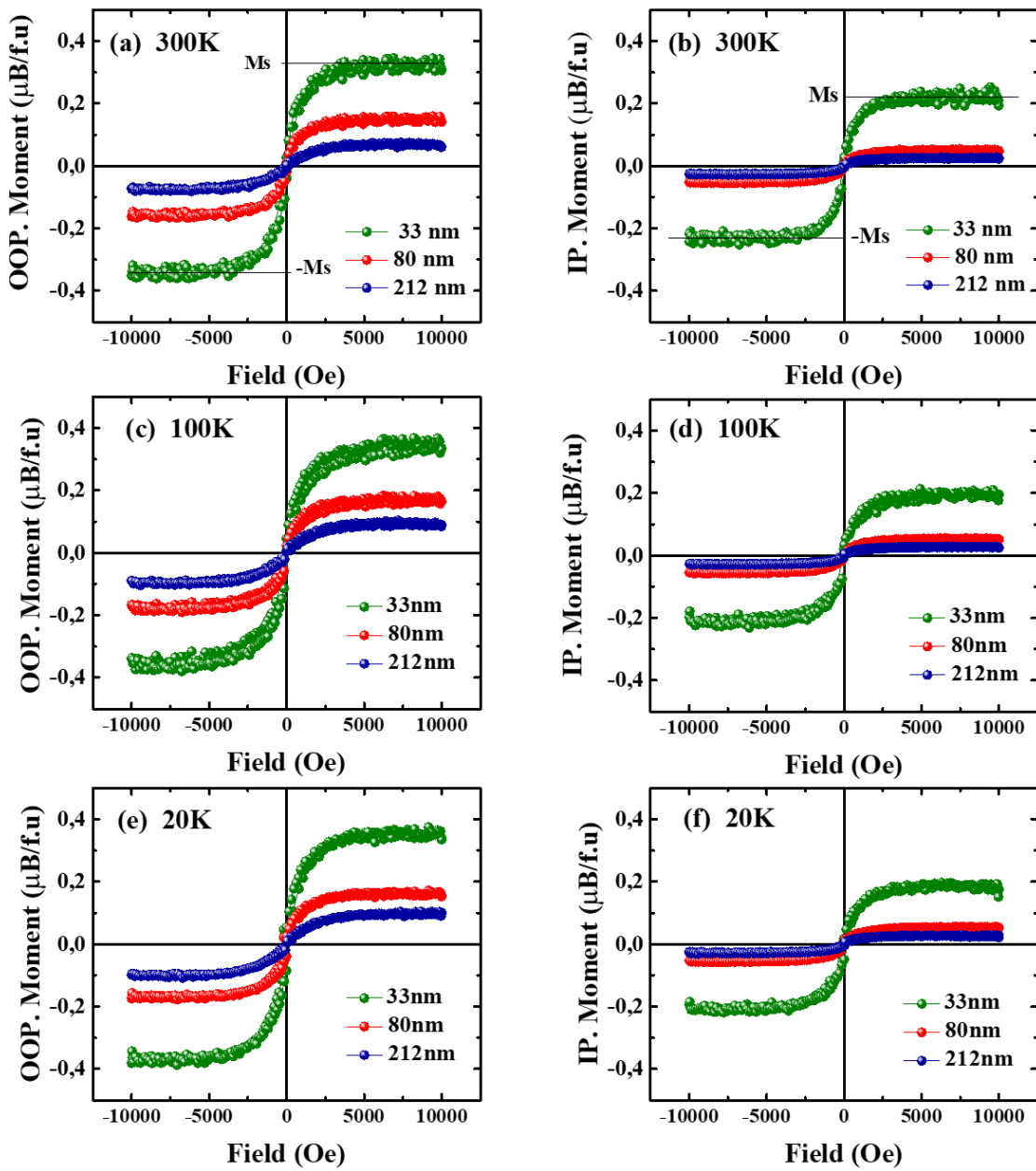


Figure 5. Hysteresis loops measured along the out-of-plane (OOP) and in plane (IP) directions for three different thicknesses and at 300 K (a and b) 100 K (c and d) and 20 K (e and f).

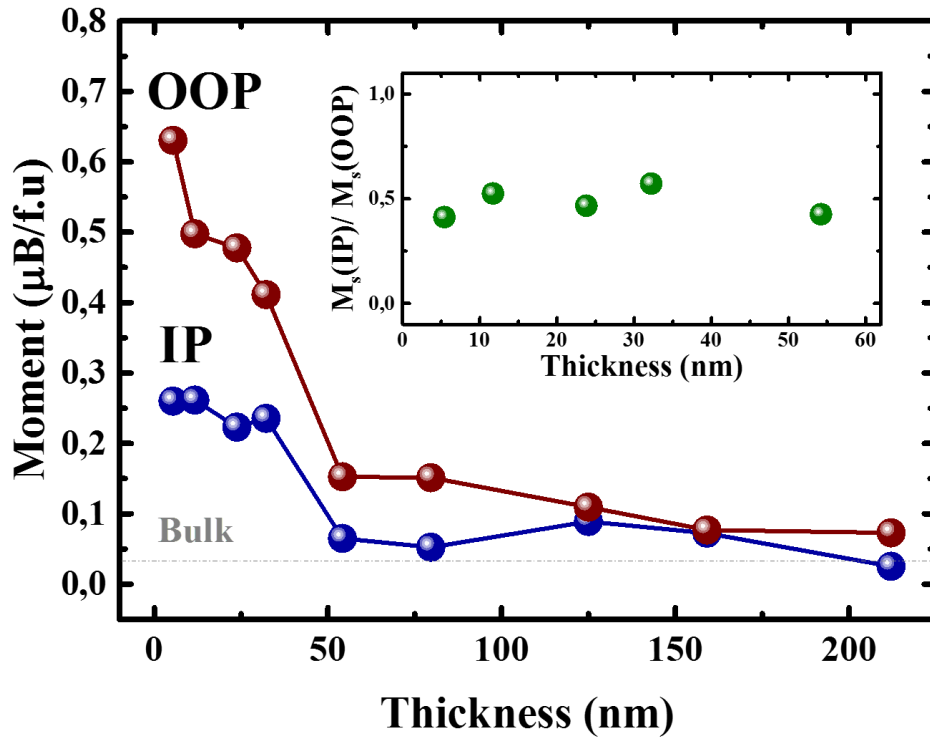


Figure 6. Room temperature in-plane and out of plane Magnetization at saturation ( $M_s$ ) deduced from the  $M(H)$  loops for the whole set of samples. The dashed horizontal line indicates the  $M_s$  bulk value. Inset: ratio between in-plane and out-of-plane  $M_s$  values versus thickness below the critical 54nm-thickness.

Very narrow hysteresis loops are observed both in the plane and along the out-of-plane direction for the whole set of samples and over the whole range of temperature investigated (3 K – 300 K). These observations rule out any possible long-range ferromagnetic ordering and are in agreement with an antiferromagnetic state as observed in bulk NFO. A clear trend is observed on the magnetization at saturation ( $M_s$ ) as a function of thickness and orientation. Indeed, a decrease of  $M_s$  is revealed on increasing thickness for both in-plane and the out-of-plane direction with  $M_s$  values tending towards bulk ones as highlighted in figure 6. The value of  $M_s$  discards from its bulk-like one and its increase becomes significant below the critical thickness of  $t_c \sim 54$  nm where both in-plane and out-of-plane contribution split attesting of the magnetic anisotropy taking place in the thinner films. There is a clear link with the strain release evidenced through appearance of orthorhombic domains we showed using X-ray diffraction and electron microscopy data. Such a correlation is most likely caused by the orthorhombic to

tetragonal-like distortion on decreasing thickness and the related domain arrangement. It is also worth mentioning that while the total magnetic anisotropy appears below  $t_c \sim 54$  nm, the ratio of in-plane and out-of-plane contribution of  $M_s$  remains roughly constant (see inset fig. 6) indicating that the decrease of film thickness and reciprocally the increase of tensile misfit strain favours equally both components. Strikingly, in addition to this enhanced magnetic anisotropy, the misfit strain also impacts on the low-temperature magnetic behaviour of the films. While bulk NFO shows a Fe-sublattice spin reorientation transition between 200 K and 100 K and other spin couplings below  $\sim 30$  K related to the presence of Nd-sublattice, no anomaly is found for all the thin films down to very low temperatures as shown in the magnetic moment temperature dependence for two representative thin films on cooling from 300 K down to 2 K (see figure S6) showing only magnetic increase due to paramagnetic contribution. Note also that the in-plane and out-of-plane hysteresis loops do not suggest any spin reorientation. No magnetic anomalies are detected. Strain-induced modification of the magnetic structure as well as spin reorientation transition have already been observed in other orthoferrites such as  $\text{LaFeO}_3$  [24] or  $\text{DyFeO}_3$  [12] as well as in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [25,26]. In case of NFO films, there is no evidence below 300K of such spin reorientation. Nevertheless because of the tensile misfit strain the magnetic state could be imposed through magnetocrystalline anisotropy and either the spin reorientation is aborted or it already occurred above RT suggesting a strong shift of SRT. Further works, especially at high temperature and under magnetic field applied in- and out-of-plane of the films, are requested in order to better characterize the phase transitions. Nevertheless, we clearly evidence how tensile misfit strain, we were able to tune continuously by varying the film thickness, can be used to impacts on the structure (both symmetry and elastic domain configuration) of NFO films enabling to induce a magnetic anisotropy with controlled amplitude of the magnetic moment.

## Conclusions

Epitaxial orthoferrite NFO thin films were grown by pulsed laser deposition on (001)-oriented  $\text{SrTiO}_3$  substrates and their structure and magnetic responses were investigated by complementary and advanced tools. XRD and HRTEM investigations indicate excellent crystalline quality with a tensile misfit strain for films with thicknesses below the critical value of 54 nm. While for thick films (above  $t_c \sim 54$  nm), NFO displays a  $(110)_O$  growth orientation and strain relaxation via an orthorhombic twinning pattern, thinner films show a tetragonal-like distortion which is continuously enhanced by decreasing the film thickness. As a result, a magnetic anisotropy is induced likely thanks to magnetocrystalline coupling and the amplitude

of both in-plane and out-of-plane components can be then continuously enhanced (while their ratio keeps constant) with the increase of the misfit-strain. Furthermore, no spin reorientation anomaly is observed down to 2K indicating that either these phases are suppressed by the tetragonal-like elastic strain or the transition is pushed up above RT.

### **Acknowledgments**

This work was supported by the Conseil Régional des Hauts-de-France, the Fonds Européen de Développement Régional (FEDER), and the European Union Horizon 2020 Research and Innovation actions MSCA-RISE-ENGIMA (No. 778072). The authors would like to thank Cabié Martiane and Thomas Neisius for TEM sample preparation and observation.

### **References:**

- [1] W. C. Koehler, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **118**, 58 (1960).
- [2] D. Treves, *J. Appl. Phys.* **36**, 1033 (1965).
- [3] R. L. White, *J. Appl. Phys.* **40**, 1061 (1969).
- [4] S. Schlauderer, C. Lange, S. Baierl, T. Ebnet, C. P. Schmid, D. C. Valovcin, A. K. Zvezdin, A. V. Kimel, R. V. Mikhaylovskiy & R. Huber, *Nature* **569**, 383 (2019).
- [5] S. Becker, A. Ross, R. Lebrun, L. Baldrati, S. Ding, F. Schreiber, F. Maccherozzi, D. Backes, M. Kläui, and G. Jakob, *Phys. Rev. B* **103**, 024423 (2021).
- [6] Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima & Y. Tokura, *Nature Mater.* **8**, 558 (2009).
- [7] Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097205 (2008).
- [8] S. J. Yuan, W. Ren, F. Hong, Y. B. Wang, J. C. Zhang, L. Bellaiche, S. X. Cao, and G. Cao, *Phys. Rev. B* **87**, 184405 (2013).
- [9] W. Sławinski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and E. Suard, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 4605-4614 (2005).
- [10] R. Przeniosło, I. Sosnowska, P. Fischer, *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144**, 2153-2154 (1995).
- [11] S. Yuan, Y. Wang, M. Shao, F. Chang, B. Kang, Y. Isikawa, and S. Cao, *J. Appl. Phys.* **109**, 07E141 (2011).

- [12] T.Y. Khim, M. J. Eom, J. S. Kim, B.G. Park, J.Y. Kim, and J.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 072501 (2011).
- [13] Z. Cheng, F. Hong, Y. Wang, K. Ozawa, H. Fujii, H. Kimura, Y. Du, X. Wang, and S. Dou, *ACS Appl. Mater. Interf.* **6**, 7356-7362 (2014).
- [14] A. Panchwanee, V.R. Reddy, A. Gupta, R.J. Choudhary, D.M. Phase, V. Ganesan, *Thin Solid Films* **669**, 301-305 (2019).
- [15] B. Xu, D. Wang, H.J. Zhao, J. Íñiguez, X.M. Chen, and L. Bellaiche, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2326-3633 (2015).
- [16] P. Ohresser, E. Otero, F. Choueikani, K. Chen, S. Stanescu, F. Deschamps, T. Moreno, F. Polack, B. Lagarde, J.P. Daguerra, F. Marteau, F. Scheurer, L. Joly, J.P. Kappler, B. Muller, O. Bunau, P. Sainctavit, *Rev. Sci. Instrum.* **85**(1), 013106 (2014).
- [17] M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Acta Crystallogr. B* **26**, 2008 (1970).
- [18] V. A. Streltsov, and N. Ishizawa, *Acta Crystallogr. B* **55**, 1 (1999).
- [19] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. B* **28**, 3384 (1972).
- [20] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. B* **53**, 32 (1997).
- [21] P.M. Woodward, *Acta Crystallogr. B* **53**, 44 (1997).
- [22] A. Vailionis, H. Boschker, W. Siemons, E. P. Houwman, D. H. A. Blank, G. Rijnders, and G. Koster, *Phys. Rev. B* **83**, 064101 (2011).
- [23] A. K. Choquette, C. R. Smith, R. J. Sichel-Tissot, E. J. Moon, M. D. Scafetta, E. Di Gennaro, F. Miletto Granozio, E. Karapetrova, and S. J. May, *Phys. Rev. B* **94**, 024105 (2016).
- [24] J. Lu'ning, F. Nolting, A. Scholl, H. Ohldag, J. W. Seo, J. Fompeyrine, J.-P. Locquet, and J. Stöhr, *Phys. Rev. B* **67**, 214433 (2003).
- [25] P. Kuiper, B.G. Searle, P. Rudolf, L.H. Tjeng, and C.T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **70**,1549 (1993).
- [26] S. Park, H. Jang, J.Y. Kim, B.G. Park, T.Y. Koo, and J.H. Park, *EPL* **103**, 27007 (2013).

## 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques des films minces de  $\text{NdFeO}_3$  déposés sur  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001). Pour vérifier l'effet des contraintes épitaxiales sur ce matériau, nous avons étudié dans un premier temps la structure à l'ambiante pour un film de 80 nm d'épaisseur. La réflectométrie de rayons X nous a permis de vérifier l'épaisseur du film. Le paramètre de maille hors plan calculé à partir du diagramme de diffraction de rayons X en géométrie  $\theta$   $2\theta$ , est très proche du paramètre pseudo-cubique du massif. En revanche, Les cartographies en réseau réciproque et autour des réflexions asymétriques ( $h0l$ ) du substrat, montrent un alignement des réflexions du film selon les deux directions dans le plan. Les paramètres de maille dans le plan du film sont ainsi identiques à ceux du substrat par effet des contraintes épitaxiales en tension. La structure de NFO semble être modifiée en adoptant une symétrie pseudo-quadratique plutôt qu'une symétrie orthorhombique du massif.

La dépendance en température du paramètre de maille hors plan et des balayages en  $\omega$  autour des pics de diffraction montrent la présence de deux anomalies. La première est observée à une température très proche de la température de transition antiferromagnétique du massif ( $T_N = 460^\circ\text{C}$ ). Cependant, une deuxième anomalie a été observée à une plus basse température ( $200^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$ ). Les deux anomalies sont aussi observées sur l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température. Ceci atteste ainsi d'un couplage spin-réseau dans le film  $\text{NdFeO}_3$  étudié.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude des propriétés structurales et magnétiques d'une série de films minces de  $\text{NdFeO}_3$  de différentes épaisseurs. 9 films d'épaisseurs variables entre 5 nm et 212 nm, ont été déposés sur des substrats  $\text{SrTiO}_3$  orientés (001). La caractérisation de surface par diffraction des électrons RHEED indique un changement de l'état de surface en fonction de l'épaisseur des films. Les clichés de diffraction collectés montrent une transition d'une surface très lisse quasi bidimensionnelle pour les faibles épaisseurs vers une surface rugueuse pour les films épais. Une telle transition peut être générée par la relaxation des contraintes qui entraîne un changement de mode de croissance. Les épaisseurs ainsi que les rugosités des films ont été déterminées par simulations des diagrammes de réflectivité des rayons X et par la simulation des oscillations de Laue présentes sur les balayages  $\theta$ - $2\theta$  des films de faibles épaisseurs. Ces oscillations attestent d'une très haute qualité cristalline. Un déplacement des pics de Bragg pour le  $\text{NdFeO}_3$  vers des angles plus élevés en



diminuant l'épaisseur est mis en évidence sur les diagrammes  $\theta$ - $2\theta$ . Ce décalage de pics correspond à une diminution du paramètre de maille hors plan quand l'épaisseur diminue, en raison des contraintes en tension dans le plan imposées par le substrat STO.

Afin de déterminer les relations d'épitaxie entre les films et le substrat, des balayages en  $\Phi$  ont été effectués autour des réflexions relatives aux familles de plans  $(112)_c$  de STO et  $(132)_{\text{Ortho}}$  de NdFeO<sub>3</sub>. Les balayages réalisés pour les films épais montrent un dédoublement des pics de diffraction tandis qu'un seul pic de diffraction est observé pour le film avec 33nm d'épaisseur. Des cartographies de l'espace réciproque autour des réflexions asymétriques  $(103)$  de STO, ont également été réalisées. Les résultats obtenus confirment une tendance structurale vers la relaxation des contraintes grâce à l'arrangement des domaines élastiques. Ainsi, nous suggérons qu'une modification d'une structure de type orthorhombique à quasi-quadratique induite par les contraintes épitaxiales se produit dans les films de NdFeO<sub>3</sub> en dessous d'une épaisseur critique  $t_c \approx 54$  nm. Au-delà de cette épaisseur, les contraintes sont progressivement relaxées par formation d'une structure en domaines orthorhombique.

Pour accéder directement à la structure en domaines et confirmer notre hypothèse, nous avons effectué une étude par microscopie électronique en transmission sur deux de nos échantillons. La relaxation des contraintes est observée dans le dédoublement des nœuds dans les FFT pour le film épais (125 nm). Aucun dédoublement et relaxation ne sont détectés pour un film ultrafin de 12.1 nm d'épaisseur. Ces observations sont en accord avec les balayages en  $\Phi$  et les cartographies dans l'espace réciproque. De plus, les images TEM collectées pour les deux échantillons montrent une symétrie double de la maille cubique simple selon la direction dans le plan. Les relations d'épitaxie entre les axes cristallographiques du NdFeO<sub>3</sub> orthorhombique et du SrTiO<sub>3</sub> cubique sont alors exprimées par  $\{(001)_c = (110)_o, (010)_c = (002)_o\}$ .

Afin d'étudier les propriétés magnétiques de nos films minces, des cycles d'hystérésis d'aimantation en fonction du champ appliqué ont été collectés pour l'ensemble des films NdFeO<sub>3</sub>. Quelle que soit la direction du champ magnétique appliqué, les cycles d'hystérésis obtenues sont très fins sur toute la plage de température étudiée (3 K - 300 K). Ces observations excluent toute possibilité de présence d'un ordre ferromagnétique à longue distance et suggèrent un état antiferromagnétique tel qu'observé dans le massif. La confirmation de l'ordre antiferromagnétique dans le plan est fournie par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). Les observations de dichroïsme magnétique linéaire et circulaire suggèrent fortement

un antiferromagnétisme non-collinaire avec un axe antiferromagnétique dans le plan et un moment magnétique non-compensé hors plan.

Par ailleurs, une nette tendance est observée sur l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) en fonction de l'épaisseur et de l'orientation. Une telle corrélation est très probablement causée par la distorsion quadratique observée pour les faibles épaisseurs et l'apparition de domaines orthorhombiques au-delà de l'épaisseur critique. Bien que l'aimantation à saturation dans le plan et hors plan augmente dans la phase pseudo-quadratique, nous observons une anisotropie magnétique perpendiculaire identique pour l'ensemble des films.

**Chapitre V**  
**Étude de super-réseaux**  
**BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub> déposés sur SrTiO<sub>3</sub>**

## 1. Introduction

A l'instar de l'ingénierie des contraintes, la substitution chimique constitue une stratégie très efficace pour moduler les propriétés physiques des oxydes pérovskites. Dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$ , plusieurs travaux ont montré la forte susceptibilité de cet oxyde à la substitution sur les deux sites A et B de la maille pérovskite [101-105]. La substitution des cations  $\text{Bi}^{3+}$  par des éléments de terres rares (La, Sm, Gd, Nd...) s'accompagne d'une destruction de la cycloïde de spin et le développement d'un faible moment magnétique exploitable tout en préservant l'ordre antiferromagnétique de base [138-140]. De plus, ces solutions solides montrent la stabilisation d'une zone de phase morphotropique (ZPM) avec une structure orthorhombique anti-polaire de type  $\text{PbZrO}_3$  qui dépend principalement de la concentration de l'élément substituant. En particulier, la solution solide  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  stabilise cette phase en dessous de  $300^\circ\text{C}$  pour une concentration  $0,15 \leq x \leq 0,25$  [141].

Afin de comprendre les interactions responsables de la ZPM observée dans les solutions solides  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{TR}_x\text{FeO}_3$ , des super-réseaux à base de  $\text{BiFeO}_3$  ont été étudiés. Une structure anti-polaire a notamment été mise en évidence par différents groupes dans les super-réseaux à base de  $\text{BiFeO}_3/\text{LaFeO}_3$  [158-162].

Par ailleurs, les propriétés physiques d'un super-réseau  $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$  ont été évaluées théoriquement et à température finie [109]. Les résultats obtenus par simulation indiquent la possibilité de présence d'une polarisation impropre couplée à l'aimantation induite. Une stratégie de contrôle de l'aimantation par l'application d'un champ électrique a été proposée. Motivée par ces différentes prédictions mais également en vue de mieux comprendre l'émergence d'une phase anti-polaire au sein de super-réseaux  $\text{BiFeO}_3/\text{LaFeO}_3$ , nous avons entrepris la synthèse et l'étude de super-réseaux  $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$  jamais encore explorées d'un point de vue expérimentale. Nous étudions ainsi dans une première partie les propriétés structurales et les transitions de phases d'une série de super-réseaux déposés directement sur  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001).

## 2. Propriétés structurales et transitions de phase des super-réseaux à base de $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$

### 2.1. Introduction

Dans cette partie, pour mieux comprendre et généraliser la voie de l'émergence des états anti-polaires dans les super-réseaux BiFeO<sub>3</sub>/TRFeO<sub>3</sub>, nous étudions les propriétés structurales des super-réseaux BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub>. Les différents rayons ioniques de Nd<sup>3+</sup> et La<sup>3+</sup> expliquent le paramètre de maille pseudo-cubique plus petit pour NdFeO<sub>3</sub> (3,89 Å) par rapport à celui de LaFeO<sub>3</sub> (3,92 Å). Ceci générerait plus de contraintes interfaciales entre les couches sachant que le paramètre de maille pseudo-cubique de BFO est de 3,96 Å. Ainsi, l'influence de ces contraintes sur l'émergence d'états anti-polaires peut être explorée. Nous avons donc déposé 5 super-réseaux avec une épaisseur de bicouche/période fixe mais des ratios différents de BiFeO<sub>3</sub> et NdFeO<sub>3</sub>. Nous étudions ensuite les propriétés structurales par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission. De plus, une étude en température par diffraction des rayons X a été effectuée sur l'ensemble des échantillons pour identifier toutes transitions de phase possibles.

## **2.2. État anti-polaire dans les super-réseaux BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub> : Khaled *et al.* Journal of Applied Physics 130 (24) 244101**

Dans cette partie, l'élaboration et l'étude par diffraction ont été effectuées au LPMC Amiens suivie par des déplacements au IM2NP Marseille pour effectuer des mesures de microscopie électronique en transmission. Ce travail a été publié dans « **Journal of Applied Physics** » le 29 Décembre 2021. Le manuscrit est intitulé « Anti-polar state in BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub> superlattices » et met en évidences les points suivants :

- Synthèse par ablation laser d'une série de super-réseaux BiFeO<sub>3</sub>/ NdFeO<sub>3</sub> sur SrTiO<sub>3</sub> orienté (001).
- Présence d'une distorsion anti-polaire dans les couches de BiFeO<sub>3</sub>.
- Stabilité de la phase anti-polaire vis à vis de l'épaisseur des couches de BiFeO<sub>3</sub>.
- Stabilité de la phase anti-polaire en fonction de la température.

« Journal of Applied Physics 130 (24) : 244101 »

« DOI : [10.1063/5.0073668](https://doi.org/10.1063/5.0073668) »

# Anti-polar state in BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub> superlattices

M. A. Khaled<sup>1</sup>, D. C. Arnold<sup>2</sup>, B. Dkhil<sup>3</sup>, M. Jouiad<sup>1</sup>, K. Hoummada<sup>4</sup>, M. El Marssi<sup>1</sup>, H. Bouyanfif<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LPMC UR2081, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80000 Amiens, France

<sup>2</sup> School of Physical Sciences, University of Kent, Canterbury, Kent, CT2 7NH, UK

<sup>3</sup> Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS UMR8580, Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), 91190 Gif-sur-Yvette, France

<sup>4</sup>Aix Marseille Univ, CNRS, Université de Toulon, IM2NP, 13397, Marseille, France

---

## Abstract

Antiferroelectrics are promising materials for high energy density capacitors and the search for environmentally-friendly and efficient systems is actively pursued. An elegant strategy to create and design new (anti)ferroic system relies on the use of nanoscale superlattices. We report here the use of such strategy and the fabrication of nanoscale BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub> superlattices and in depth characterization using high resolution X-ray diffraction and Transmission Electron Microscopy. The structural analysis at atomic scale demonstrates that such superlattices host anti-polar ordering most likely described by an antiferroelectric-like Pbnm symmetry. Temperature dependence of anti-polar state and structural transition further hint that the stability of the anti-polar state is controlled by the BiFeO<sub>3</sub> layer thickness within the stacking and, in a more moderate way, by interlayer strain. Discovery of such polar arrangement in superlattices and the possible generalization to the whole rare-earth family pave the way to new platforms for energy storage application as well as nano-electronic devices.

---

## Introduction

Antiferroelectric (AFE) materials characterized by a double-hysteresis polarization versus electric field loop have recently triggered intensive studies due to their application potential in energy storage technologies [1,2]. Due to environmental issues with the mostly investigated AFE system i.e. PbZrO<sub>3</sub>, design of lead free AFEs is urgently required and Bi-based systems such as BiFeO<sub>3</sub>-based AFEs have attracted a lot of attention. BiFeO<sub>3</sub> (BFO) is actually the most studied multiferroic material due to its outstanding properties [3]. BFO crystallizes with rhombohedral R3c (no.161 and pseudo-cubic lattice parameter of 3,96 Å) symmetry and

exhibits a robust ferroelectricity with a relatively high Curie Temperature ( $T_c = 1100$  K) and a polarization value up to  $\sim 90 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  [3,4]. BFO adopts an  $(a^-a^-a^-)$  oxygen octahedra tilt/rotation system in Glazer's notation [5], and polar cation displacements along the [111] axis [6]. At  $T_c$ , a first-order phase transition from ferroelectric to paraelectric order occurs upon heating. A  $\text{GdFeO}_3$ -like orthorhombic Pbnm (no.62, equivalent to the Pnma space group but with switched setting axis) symmetry with  $(a^-a^-c^+)$  tilt/rotation system was found for the high-temperature phase [7]. The partially filled 3d shells of  $\text{Fe}^{3+}$  cations are responsible for the room-temperature magnetism in BFO. A canted G-type antiferromagnetic order is observed below  $T_N = 640\text{K}$  with a spiral modulation of magnetic spins preventing the development of a net magnetization and only a poor magnetoelectric coupling is achieved [8].

Site-engineering by substituting BFO cations with other chemical elements was proposed as a solution to enhance physical properties [9].  $\text{Fe}^{3+}$ -site cations substitution with Mn or/and Ti elements was found to reduce the leakage current [10] and partial substitution of  $\text{Bi}^{3+}$  cations has also been widely addressed. Particular attention has been paid to introducing rare earth (RE) elements at the Bi-site and complex phase diagrams were found for  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , and  $\text{Dy}^{3+}$  [11-13]. Most of the previous investigations revealed an emergent intermediate phase dependent on the RE element concentration in the BFO solid solutions. Such an effect was correlated to a so-called Morphotropic Phase Boundary (MPB) between the two ground-state phases (i.e. rhombohedral and orthorhombic phases of  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{RE-FeO}_3$ , respectively) [12,14]. This MPB, that is more a region than a boundary, appears in a narrow RE concentration range depending on the ionic radius of the RE element [12]. Interestingly, in this MPB region, enhanced piezoelectric response was reported and attributed to the electromechanical softening induced by the competing structures [15]. Moreover, local characterizations using Transmission Electron Microscopy (TEM) have revealed a stable  $\text{PbZrO}_3$ -like antipolar distortion [11,14] within the MPB. A ferromagnetic order was also observed there for  $\text{Nd}^{3+}$ -substituted BFO along with evidence of magnetoelastic coupling [16].

The richness of the physics and the plethora of remarkable properties related to the existence of the MPB have motivated multiple investigations on epitaxial thin films and heterostructures. Solid solution thin films were synthesized using combinatorial pulsed laser deposition (PLD) and different features were observed. Antiferroelectric-like double-hysteresis loops were observed close to the MPB for the case of RE elements with smaller ionic radius ( $\text{Sm}^{3+}$ , and  $\text{Dy}^{3+}$ ), while an ordinary ferroelectric to paraelectric crossover was found for higher ionic radius e.g.  $\text{La}^{3+}$  [12].

Artificially modulated heterostructures such as superlattices (SLs) are also employed to better understand the competing interactions that exist within the MPB. For instance, BiFeO<sub>3</sub>/LaFeO<sub>3</sub> (BFO/LFO) SLs deposited on different substrates have been studied by different groups [17-21]. Interestingly, a strain- and symmetry-mismatch-induced stabilization of the AFE-like state was reported in BFO/LFO SLs [18]. This AFE-like state shows a G-type antiferromagnetic state similar to the bulk BFO system but is not observed when deposited on (111)-oriented SrTiO<sub>3</sub> substrate [19,20]. Moreover, BiFeO<sub>3</sub>/Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> SLs have been also fabricated using combinatorial PLD [22] and evidence of an AFE-like state and enhanced dielectric properties are reported [23]. The exact origin of the AFE-like state in BFO based SLs clearly needs in depth analysis (electrostatic confinement, strain and/or symmetry mismatch) considering the potential application of lead free AFE systems in energy storage with high energy density efficiency.

In this work, to further understand and generalize the route for the emergence of the AFE-like states in BFO/REFeO<sub>3</sub> SLs we choose to investigate BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub> (BFO/NFO) SLs. The smaller pseudo-cubic lattice parameter (3.89 Å) of NFO compared to that of LFO (3.92 Å) would generate more interfacial strain in the BFO/NFO SLs, compared to BFO/LFO SLs [18] knowing BFO has a pseudo-cubic parameter of 3.96 Å. Influence of interlayer strain on the emergence of AFE-like states can be thus explored here. We report below the successful growth of (BFO<sub>(1-x)Λ</sub>/NFO<sub>xΛ</sub>)×20 SLs with a varied ratio x of NFO within the period “Λ”. The total number of period Λ (20) is kept constant. Structural characterizations were carried out on 5 samples with fixed bilayer/period thickness but different ratios of BFO and NFO to understand the structural competition at the heterointerfaces and to confirm and generalize the emergence of AFE-like features in BFO/RE-FO SLs.

## Experimental details

BFO/NFO superlattices were grown directly on (001)-oriented SrTiO<sub>3</sub> substrates by Pulsed Laser Deposition (PLD) using a KrF excimer laser (wavelength 248nm). A stoichiometric homemade ceramic target of NdFeO<sub>3</sub> was used whereas an extra and usual amount of 10% Bi was introduced to the BiFeO<sub>3</sub> target to compensate bismuth volatility. Additionally, 5% of Mn is added to the same BFO target to reduce leakage current [10]. The growth conditions are shown in Table S1 and Table S2 presents the characteristics of the SLs with a schematic describing the stacking of the layers. High-resolution X-ray Diffraction (HR-XRD) were performed using a four circle Bruker Discover D8 diffractometer (monochromatic beam K<sub>α1</sub>



(Cu) = 1.54056 Å using a double bounce Ge (220) hybrid monochromator). High-Temperature XRD measurements were performed using an Anton Paar DHS 1100 stage oven up to 700°C. Electron microscopy cross-sectional analysis was performed on lamella prepared by Focused Gallium Ion Beam (FIB). The lamella thicknesses were about 100 nm obtained by milling using a Thermo Fisher dual-beam HELIOS 600 nanolab setup. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were collected with a Field Emission Gun (FEG) Titan microscope by FEI operated at 200 kV. The microscope was equipped with a spherical aberration correction (Cs) system and a contrast diaphragm of 60 µm.

## Results and discussions

Figure 1 (a) presents the room temperature  $\theta$ - $2\theta$  diffraction patterns of the 5 SLs over a large range of  $2\theta$  angles. No parasitic phases are detected (within the resolution limit) and only SLs related Bragg peaks (satellites) are observed in proximity to the STO ( $00l$ ) diffraction peaks. These regularly spaced satellite peaks are proof of a periodic chemical modulation along the out-of-plane growth direction [19]. It is not possible to assign a peculiar diffraction peak for BFO layers and one for the NFO layers. The superlattice diffracts as a whole and the resulting diffraction pattern is a convoluted product of the superlattice periodicity and factor structure of both BFO and NFO layers (see ref [24]). The deduced period from the angular distance between two consecutive satellites is in perfect agreement with the desired 6.5 nm period (bilayer thickness) and a total thickness of 130 nm is estimated for the SLs (20 bilayers/periods). Considering the  $\sim 3.9$  Å pseudo-cubic lattice parameter of our materials, each period consists of about 16 unit cells ( $\pm 1$ u.c., given the accuracy of our techniques) distributed between BFO and NFO.

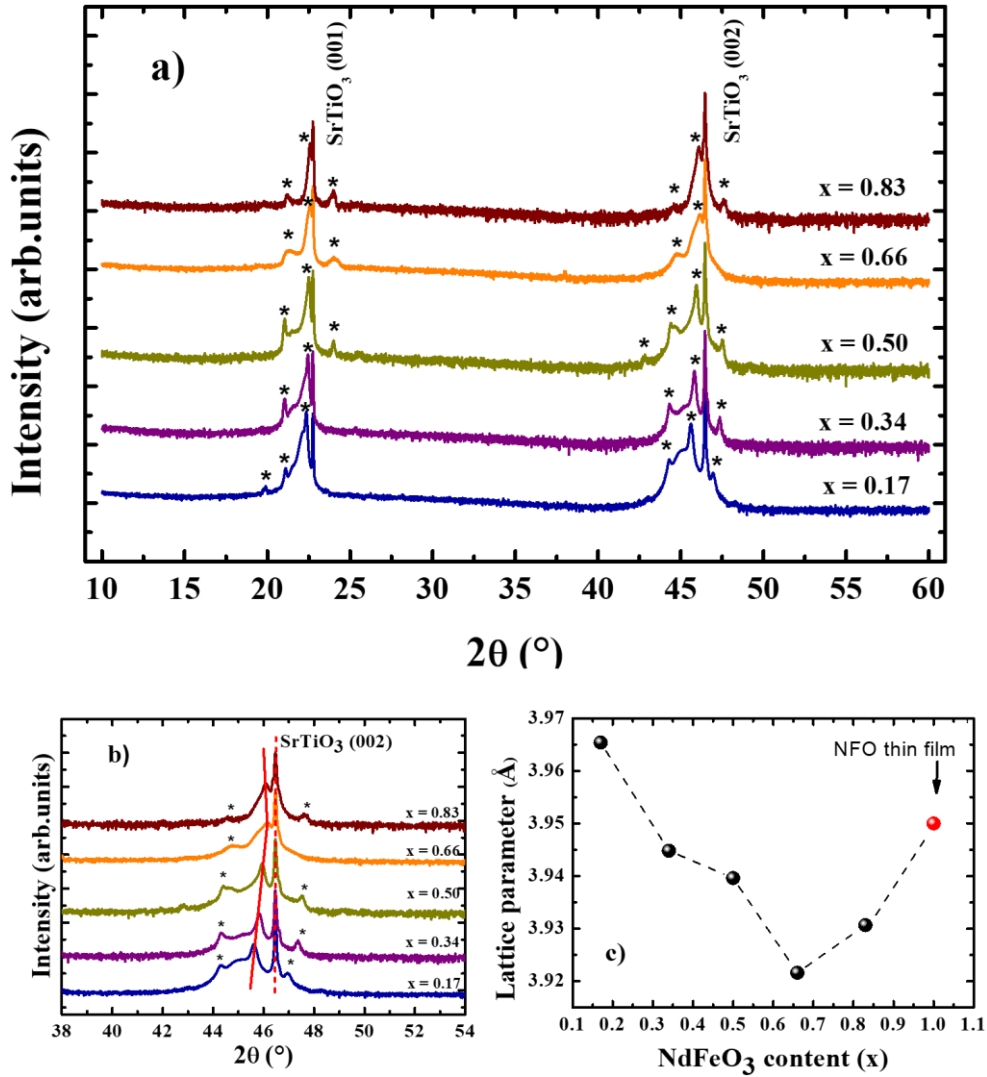


Figure 1. X-ray diffraction analysis of the BFO/NFO SLs. a)  $\theta$ - $2\theta$  diffraction patterns of SLs with different NFO content  $x$  in the period. Asterisks (\*) indicates SL satellite peaks b) Zoomed in section around the (002) STO diffraction peak. Continuous and dashed red lines are guides for the eyes of the most intense SLs satellite peak and the STO diffraction peak, respectively. c) Average out-of-plane lattice parameter versus NFO content  $x$ . NFO thin film ( $x = 1$ ) value (red dot) is shown for comparison purpose.

SLs satellite peaks are well defined (see asterisks) and zoom in figure 1 (b) shows a dependence of the most intense satellite peak with the ratio  $x$ . A broad contribution is also observed for SLs with  $x$  below 0.66 and disappears for  $x = 0.83$ . This behavior is probably due to the interlayer strain due to the different lattice parameters of BFO and NFO, NFO (BFO) being under tensile (compressive) strain if pseudo-cubic lattice parameters are considered (3.89 Å for NFO versus 3.96 Å for BFO). Strain gradients and twin patterns as observed by HRTEM (see figure 3) may

explain this second contribution for rich BFO SLs. Using Bragg's law, an average lattice parameter can be estimated from the angular position of the principal satellite peak. This lattice parameter is directly correlated to the out-of-plane lattice parameters of BFO and NFO constitutive layers and will be therefore impacted by any structural changes within the SLs. The obtained values of the average lattice parameters are given in figure 1 (c). A decrease of the average lattice parameter is observed when  $x$  increases up to  $x = 0.66$ . Then the average lattice parameter raises up and extrapolates to the NFO thin film out-of-plane lattice parameter (a 125 nm thick film) on further increase of NFO ratio  $x$ . Interestingly, a similar evolution of the average out-of-plane lattice parameter has been observed in BFO/LFO SLs [18]. Such structural change has been explained as a diminution of the anti-polar distortion on increasing LFO content in the period. A similar structural behaviour might be taking place in the BFO/NFO SLs considering the very close proximity between  $(\text{Bi,Lu})\text{FeO}_3$  and  $(\text{Bi,Nd})\text{FeO}_3$  bulk systems. The observed minimum at a particular NFO content suggests a structural change in the SLs driven by the modification of NFO ratio  $x$ . In order to better understand the structure of the SLs, rocking curve measurements ( $\omega$ -scans) and reciprocal space mapping (RSM) have been performed and are presented in figure 2.

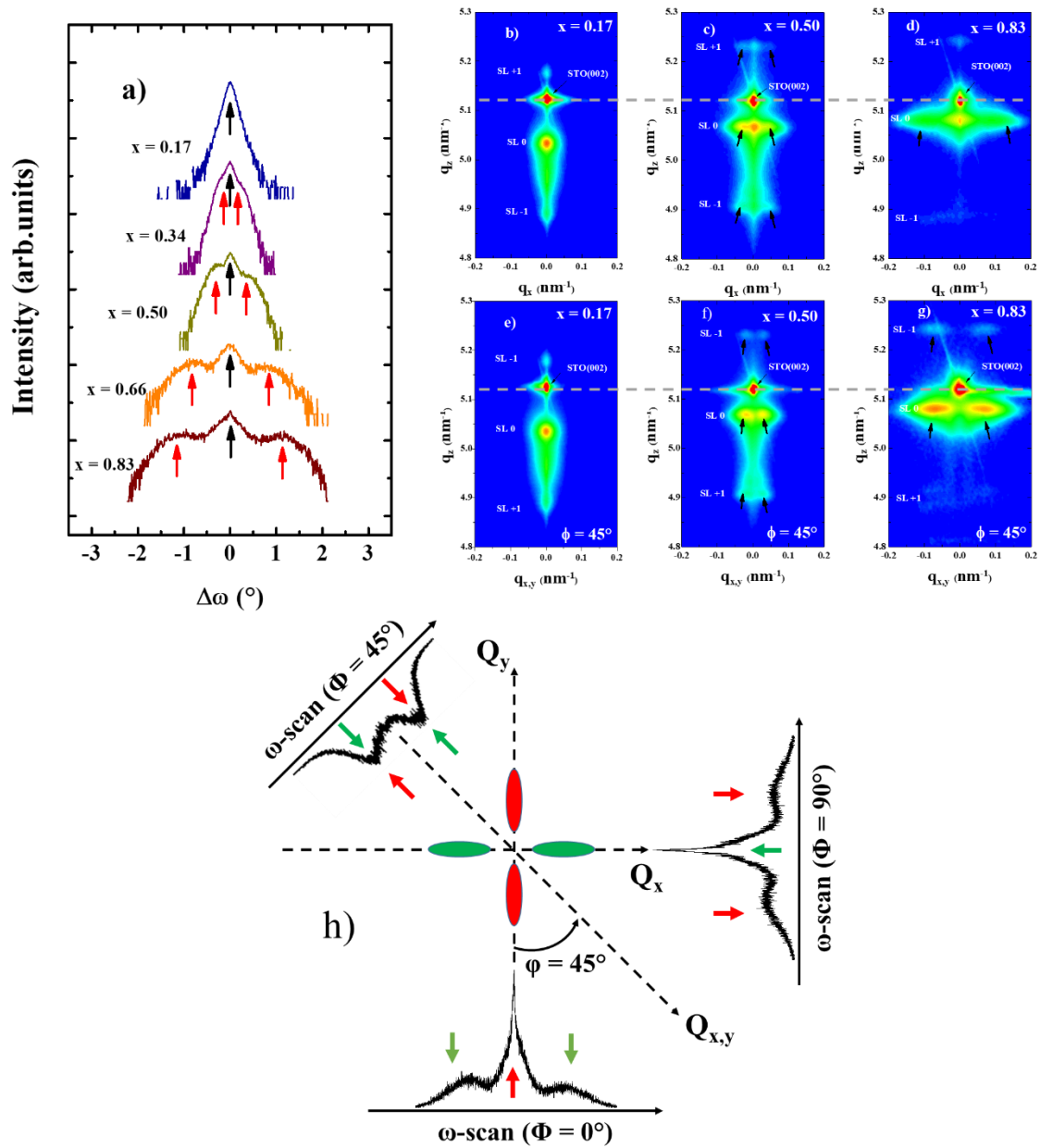


Figure 2. a) Rocking curves measured on the most intense SL satellite peak next to the STO (002) reflection (X-ray beam parallel to [100] STO direction or equivalently  $\Phi = 0^\circ$  azimuth). Black and red arrows respectively indicate the central peak and reflection due to in-plane ordering. b) to d) Reciprocal space mapping around STO (002) for samples with three different NFO content at  $\Phi = 0^\circ$  azimuth. e) to g) Reciprocal space mapping around STO (002) for samples with three different NFO content at  $\Phi = 45^\circ$  azimuth. Reflections/satellites due to In-plane ordering are shown by black arrows for rich NFO SLs. h) Distribution of diffracted intensity in reciprocal space due to in plane domains and associated rocking curve observed for 3 different azimuths ( $\Phi = 0^\circ$ ,  $45^\circ$ , and  $90^\circ$ ) for BFO-poor SLs.

A clear trend is evidenced in the evolution of the rocking curve measured on the most intense SL satellite peaks as presented in figure 2 (a). For the BFO-rich SL (low  $x$ ), a single main peak is observed while satellites (red arrows) aside the central peak (black arrow) progressively emerge on increasing  $x$ . Moreover, the angular distance between the aside satellites and the central peak is shown to increase when  $x$  increases. Generally, regularly spaced satellites in rocking curves are due to periodic in-plane structural domains and/or ferroelectric ( $180^\circ$  ferroelectric domains or polar exotic textures) ordering [25,26]. To understand and identify the origin (ferroelastic and/or ferroelectric) of these in-plane satellites, RSM around the (002) STO family of planes have been collected and are presented in figure 2 (b-g). RSMs were collected at different azimuths (only  $\Phi = 0^\circ$  and  $45^\circ$  are shown) and different observations can be made on the RSM. Due to the chemical modulation along the out-of-plane growth direction, satellite peaks are observed along the  $q_z$  direction and denoted as SL-1, SL0, and SL+1. Moreover, the additional in-plane satellites detected on the rocking curves (from the SL0 most intense peak) are observed along  $q_x$  and indicated by black arrows in figure 2 (c) and (d). Such in-plane satellite peaks are also convoluted with the out-of-plane chemical modulation and are also observed on the SL-1 and SL+1 peaks (with in-plane  $q_x \neq 0$  and  $q_{xy} \neq 0$ ) highlighting the good structural quality of our samples. The out-of-plane coherence length of such domains can be estimated using Debye-Scherrer law and obtained values are close to the total thickness of the SLs. The domains responsible for such reflections are therefore coherent through the whole stacking and the associated ordering exists both in BFO and NFO layers. Another important signature of these structural features is characterized by the disappearance of the central peak for azimuths  $45^\circ$  away from the high symmetry in-plane direction (RSM figure 2 (b-d) to compare with (e-g)). This can be explained by a distribution of the diffracted intensity in the reciprocal space as depicted in figure 2 (h). Such anisotropic distribution of reflections hints at ferroelastic domains (ferroelectric domain walls are often quasi isotropic and do not depend on the azimuth). The fact that BFO-poor SLs present strong reflections tilted away from  $q_x = 0$  may be connected to the orthorhombic twins typically observed in the Pbnm orthoferrite system like NFO. In order to have access to the in-plane structural component, RSMs have been collected around the asymmetric (103) reflection of the STO substrates. Figure 3 compares RSM around the (103) STO family of planes and shows a quasi-tetragonal structure (nodes aligned in  $q_x$  with STO Bragg reflection) for the BFO-rich SL while multiple reflections are detected for BFO-poor SLs.

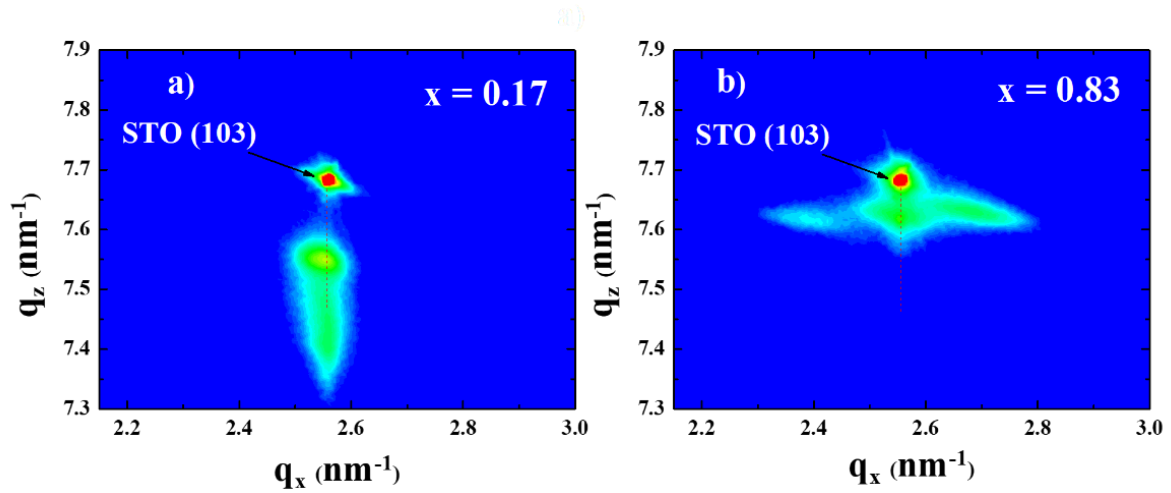


Figure 3. Reciprocal space mapping around (103) STO family of plane for a)  $x = 0.17$  (BFO-rich SL) and b)  $x = 0.83$  (BFO-poor SL).

The observed diffraction pattern for BFO-poor SLs is close to tensile strained of pure NFO thin films grown on STO substrates (see supplementary information showing orthorhombic twins). We therefore infer a ferroelastic origin of the periodic in plane structure on the rocking curves and (002) RSM. The increased angular distance between satellites on the rocking curves may thus be related to the increased NFO layer thickness in the SLs period. Such a feature could be explained by a progressive trend toward a bulk-like Pbnm distortion as seen on NFO thin films (figure S1). The above results suggest that SLs sustain, similarly to NFO thin films, a Pbnm orthorhombic-like twinning for  $0.17 < x \leq 0.34$  despite the structural change at  $x = 0.66$  (on the average out-of-plane lattice parameter). A Pbnm-like structure for the whole set of SLs would explain such observation with a structural/polar change occurring only within the BFO layers (e.g. anti-polar to paraelectric for  $x$  above 0.66). We note that the existence of an AFE Pbnm state has been already discussed in both BFO-based solid solutions and SLs [1,21] (a Pnma setting equivalent to Pbnm is chosen in these two references). Access to the local structure, especially of BFO layer, is clearly required and a High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) investigation has been used to probe the domain structure within the SLs. Figure 4 presents HRTEM analysis of the SL with a nominal  $x = 0.17$  content of NFO in the period i.e. the BFO-rich SL.

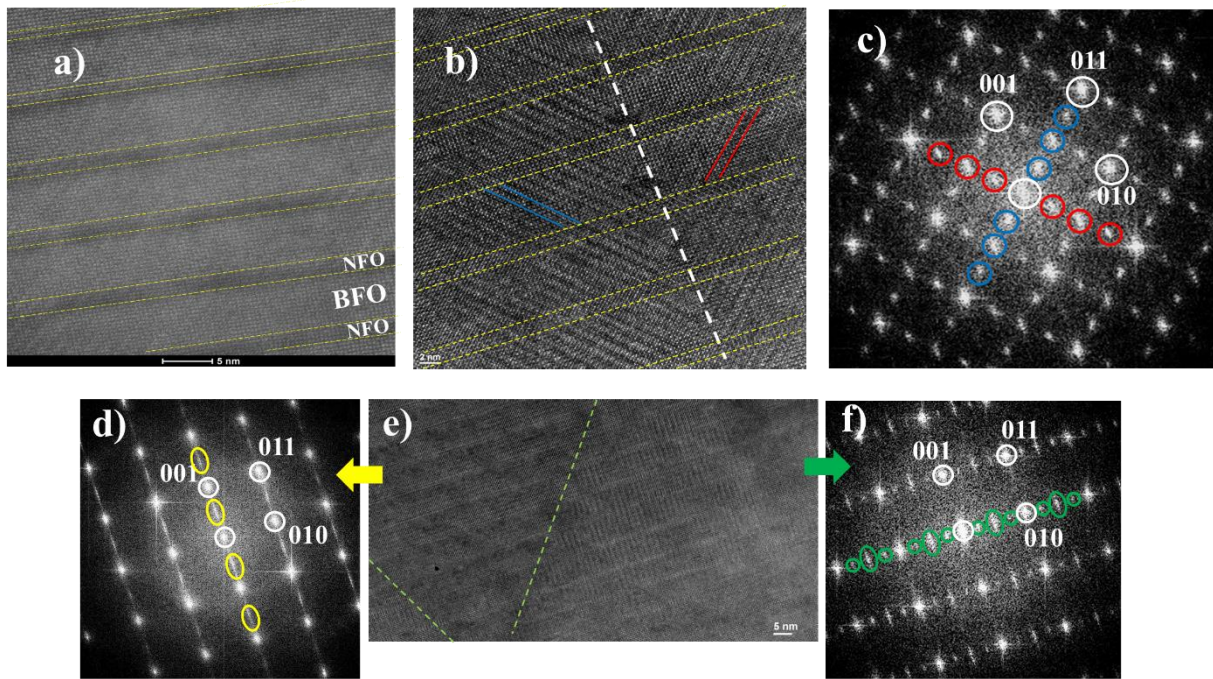


Figure 4. a) Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) image using a High Angle Annular Dark Field (HAADF) detector taken for an SL with  $x = 0.17$  (BFO-rich SL). b) HRTEM image for the same sample with two  $\text{PbZrO}_3$ -like ordering (nano-lamellae at  $45^\circ$ ) and vertical domain wall. c) associated FFT (Fast Fourier Transform) image highlighting  $\text{PbZrO}_3$ -like  $\frac{1}{4}\{011\}$  reflections. d) FFT of the left zone in e) showing  $\frac{1}{2}[001]$  reflections due to the pseudo-cubic unit cell doubling along the out-of-plane direction. e) HRTEM image showing another zone of the SLs with two different twin variants with unit cell doubling along the out of plane direction (left zone) and in-plane quadrupling of the unit cell respectively. f) shows the FFT of the right part of e) with  $\frac{1}{2}[010]$  and  $\frac{1}{4}[010]$  reflections. All images are taken at the (100) zone axis.

The HAADF-STEM image (figure 4 (a)) confirms the thicknesses of the BFO (5.2 nm) and NFO (1.3 nm) layers imposed during the growth process and evaluated by XRD analysis. Similarly to BFO/LFO SLs [18], we evidence ultra-thin lamellae tilted at  $45^\circ$  relative to substrate plane and two nanostructures are shown separated by a vertical domain wall, as shown in figure 4 (b). These  $45^\circ$  lamellae are confined within the BFO layers but a continuity can be seen from one BFO layer to another. A compatibility of the BFO and NFO lattices is therefore inferred and further confirmed by the Fast Fourier Transform (FFT) image shown in figure 4 (c). Indeed, some of the  $\text{PbZrO}_3$ -like  $\frac{1}{4}\{110\}$  reflections are modulated along the growth

direction by the chemical modulation. Note that the vertical domain wall viewed in figure 4 (b) if compared with those observed in  $\text{PbZrO}_3$  is a  $90^\circ$  domains wall (angle between the equivalent polar Néel vectors of the two domains). Importantly, we demonstrate here the observation of an AFE  $\text{PbZrO}_3$ -like structure within the BFO layers, and a clear structural compatibility is evidenced with the NFO layers. Figure 4 (e) and the corresponding FFTs (figure 4 (d) and (f)) also highlight the rich variety of twin variants within the SL. Indeed, the right part of the figure 4 (e) is associated with a domain with the in-plane  $\text{PbZrO}_3$ -like  $c_0$  axis along the  $[010]$  direction and parallel to the NFO  $c_0$  long axis (unit cell doubling along this direction). The FFT (figure 4 (f)) confirms this in-plane orientation with strong  $\frac{1}{2}[010]$  but also weak  $\frac{1}{4}[010]$  reflections reminiscent of the AFE  $\text{NaNbO}_3$ -like structure ( $a^-a^-c^+/a^-a^-c^-$ ). On the left side of figure 4 (e) only indication of the NFO orientation is clear with the orthorhombic  $c_0$  long axis along the out-of-plane growth direction (see FFT figure 4 (d) with  $\frac{1}{2}[001]$  reflections). The observed twinning pattern and associated distortions are maybe too weak to be detected by conventional XRD and only a single peak is observed on the rocking curves for the  $x = 0.17$  SL. As a possible symmetry candidate of the anti-polar BFO/NFO structure we note that an AFE  $\text{Pbnm}$ -like symmetry is proposed in BFO/LFO SLs with features very close to our experimental observations [21]. Such phase were found to be lower in energy than both regular  $\text{Pbnm}$  and  $\text{PbZrO}_3$ -like  $\text{Pbam}$  symmetries and characterized by complex oxygen octahedra tilting and cation displacements. Beyond energy storage application, such complex structure with potential softness may be also interesting in devices where the negative capacitance is exploited [26]. This AFE  $\text{Pbnm}$ -like symmetry is also discussed in the context of nanoscale local ordering in  $(\text{Bi,Nd})\text{FeO}_3$  solid solutions [1]. We would like to bring to the attention of the reader that similar anti-polar structures were also observed in  $\text{BFO}/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  SLs [27]. In this latter structure, BFO is combined with a metal and a screened/weaker depolarizing field is more likely expected inside the BFO layers. To better understand the SLs phase stability, we have performed a temperature dependent XRD analysis.



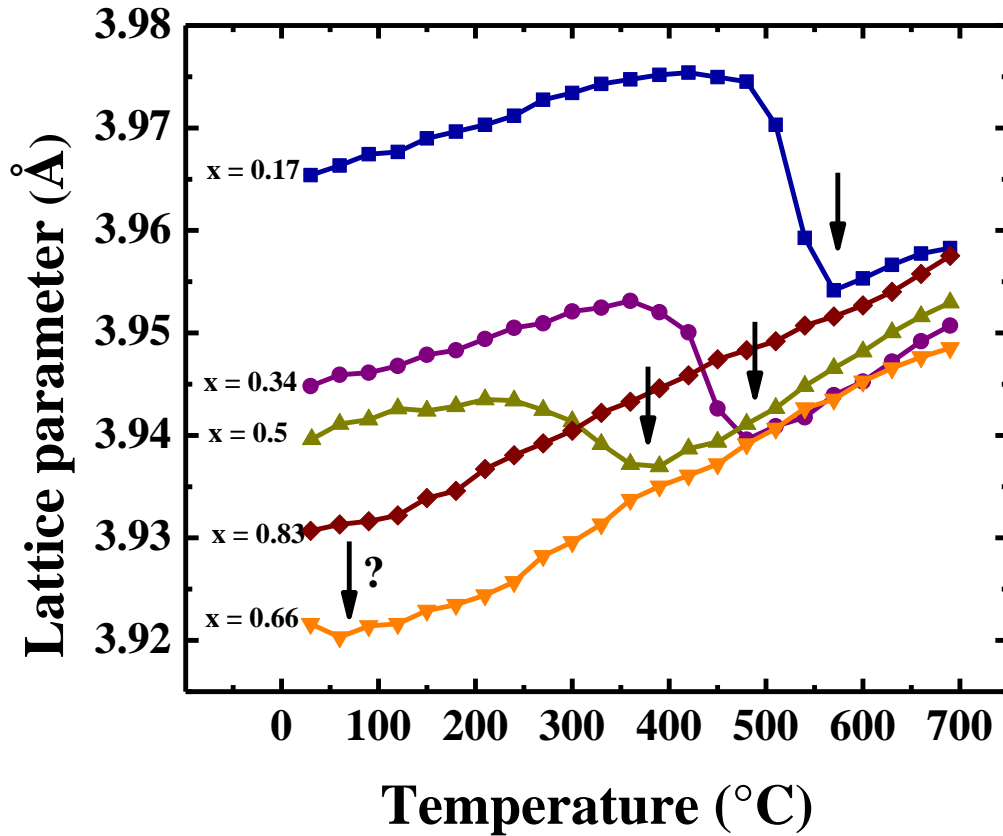


Figure 5. Average out-of-plane lattice parameters versus temperature for the different SLs. Black arrows indicate structural anomalies and the BFO-poor SL ( $x=0.66$ ) deserves more investigation on the below room temperature range to confirm a possible structural anomaly.

The method to study the structural behaviour of the SLs consists of collecting  $\theta$ - $2\theta$  diffraction patterns at different temperatures and exploring the changes observed on the SLs satellite peaks (Figure S2). To better quantify such changes, average lattice parameters versus temperature are plotted for all SLs in figure 5 (a). Along the linear increase of the lattice parameters (thermal expansion) we clearly see abrupt changes at a critical temperature that is strongly dependent on the NFO content  $x$  (critical anomalies are shown with black arrows). The higher the NFO content  $x$  the lower the critical temperature. In fact, the critical temperature seems to scale with the BFO thickness as also observed in BFO/LFO SLs [18] for which similar behaviours have been seen. The structural changes evidenced in figure 5 are therefore interpreted as a structural phase transition from a low temperature anti-polar phase to a high-temperature paraelectric phase. The reproducibility of such transition and the absence of modifications of the XRD  $\theta$ - $2\theta$  patterns after thermal cycling exclude any temperature induced strong interdiffusion or decomposition. The high-temperature paraelectric phase is naturally described by the Pbnm

symmetry adopted by both bulk BFO and NFO as well as all orthoferrites at sufficiently high temperatures. The SL with the higher NFO content does not however show abrupt anomalies but only smooth changes (within the resolution limit and temperature range). This could suggest a close proximity to the Pbnm paraelectric symmetry already discussed above for the room temperature XRD analysis for this BFO-poor SL. Indeed, that would be in agreement with the room temperature lattice parameters evolution versus  $x$  as shown in figure 1 where we identified a turning point of the structure at room temperature for  $x = 0.66$ . Below room temperature XRD measurements and analysis over a wider temperature range are needed to understand the BFO-poor SLs. A phase diagram is nevertheless proposed in figure 6 to summarize the above results and a comparison is made with previous results on BFO/LFO SLs [18].

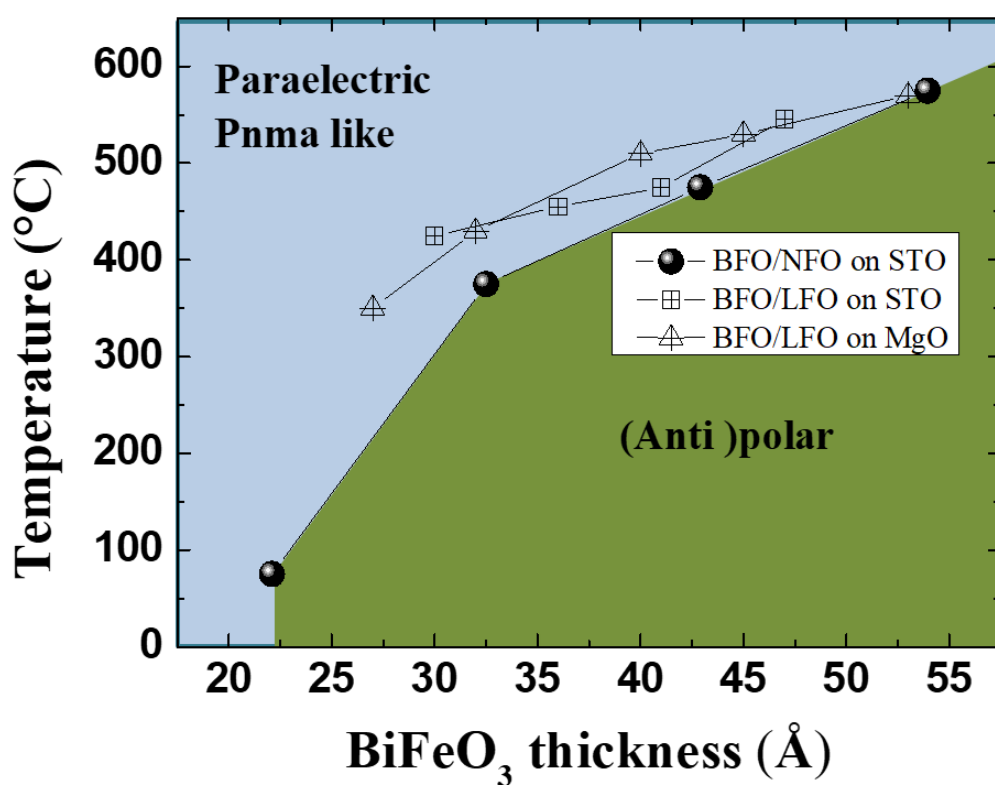


Figure 6. Temperature versus BiFeO<sub>3</sub> layer thickness diagram. Black spheres correspond to the  $T_c$  observed within this report and comparison is provided with previous reports on similar BFO/LFO SLs (open symbols) [18]. The  $T_c$  corresponding to the thinnest BFO layers (22.1 Å thick) deserves more attention to confirm the structural anomaly.

Figure 6 compares the previous work on BFO/LFO SLs [18] with the present results on BFO/NFO SLs. While in both systems the paraelectric to anti-polar  $T_c$  scales with the BFO thickness we evidence lower stability of the anti-polar state in BFO/NFO for similar BFO thickness. The  $T_c$  is indeed lower in BFO/NFO SLs compared to BFO/LFO SLs for similar BFO thickness. Because the available band gap values for both NFO and LFO in the literature are close while controversial, such behaviour is likely due to the higher structural competition at BFO/NFO heterointerfaces as suggested earlier, whereas the contribution of charge screening (effect on the depolarizing field) is not completely excluded. Indeed, interlayer strain effect based only on unit cell size may explain some structural behaviour but symmetry mismatch and electrostatic confinement need also to be taken into account to fully capture the physics in BFO/NFO SLs.

## Conclusion

To conclude, for the first time, to the best of our knowledge, epitaxial BFO/NFO SLs were successfully grown by pulsed laser deposition and characterized by high-resolution X-ray diffraction and transmission electron microscopy. A room temperature structural change toward a paraelectric Pbnm orthorhombic phase is revealed on increasing the content of NFO in the period. A peculiar orthorhombic twin pattern is observed which propagates throughout the whole stacking and is believed to accommodate the interlayer strain and structural competition at heterointerfaces. HRTEM demonstrates a rich variety of twin patterns reminiscent of AFE-like state for  $x = 0.17$  which according to previous reports may be better described by an AFE Pbnm state ( $a^-a^+c^-/a^-a^-c^-$  rotation/tilt system) instead of the  $PbZrO_3$  Pbam symmetry. We note the presence of sharp domain walls that similarly to  $PbZrO_3$  may host peculiar properties (polar domain walls, antiphase boundaries). For  $x$  above 0.66 (the turning point), a typical paraelectric Pbnm structure is evidenced whatever the temperature while the temperature-dependent X-ray investigation demonstrates an anti-polar phase stability controlled by the BFO thickness. Comparison with similar BFO/LFO SLs [18] allows us to infer an influence of the strain mismatch over the range of anti-polar phase stability. Generalization to and confirmation with other rare-earth systems may help to better understand how the antiferroelectricity emerges and may pave the way to the design of efficient nanostructures for energy storage devices.

## Supplementary materials

The supplementary materials contain complementary information about the layers growth depositions and the structural characterization of the individual layers.

## Acknowledgments

The authors acknowledge Cabié Martiane for TEM sample preparation and Thomas Neisius for TEM observations. The Authors are grateful to Igor Lukyanchuk for illuminating discussions. This work is financially supported by the Conseil Régional des Hauts-de-France, the French National Research Agency (ANR) through the project EXPAND (ANR-17-CE24-0032), the Fonds Européen de Développement Régional (FEDER), and the European Union Horizon 2020 Research and Innovation actions MSCA-RISE-ENGIMA (No. 778072).

## DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

## References

- [1] C.A. Randall, Z. Fan, I. Reaney, L-Q. Chen, S. Trolier-McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.* **104** (8)(2021).
- [2] Bin Xu, Jorge Iniguez, L. Bellaiche, *Nat. Comm*, Bd. 8, p. 15682, 2017
- [3] G. Catalan, J.F. Scott, *J. Adv. Mater.*, **21**, 2463 (2009).
- [4] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W.J. James, *J. Phys. Chem. Solids.*, **32**, 1315-1320 (1971).
- [5] A.M. Glazer. *Acta Crystallogr.* **B28**, 3384 (1972).
- [6] F. Kubel, H. Schmid, *Acta Crystallogr.* **B46**, 698-702 (1990).
- [7] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).
- [8] I. Sosnowska, T. Petelin-Neumaier, E. Steichele, *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).

- [9] C.C. Lee, J.M. Wu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, G58(2007).
- [10] T. Kawae, Y. Terauchi, H. Tsuda, M. Kumeda, A. Morimoto, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 112904 (2009).
- [11] D. Kan, L. Pállová, V. Anbusathaiah, C.J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K.M. Rabe, I. Takeuchi, *Adv. Funct. Mater.***20**, 1108 (2010).
- [12] D. Kan, C.J. Cheng, V. Nagarajan, I. Takeuchi, *J. Appl. Phys.***110**, 014106 (2011).
- [13] S. Karimi, I.M. Reaney, I. Levin, I. Sterianou, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 112903(2009).
- [14] C.-J. Cheng, D. Kan, S.-H. Lim, W. R. McKenzie, P.R. Munroe, L.G. Salamanca-Riba, R.L. Withers, I. Takeuchi, V. Nagarajan, *Phys. Rev. B.***80**, 014109 (2009).
- [15] A.Y. Borisevich, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, C.-J. Cheng, J.-Y. Lin, Y.H. Chu, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan & S.V. Kalinin, *Nat. Commun.***3**, 775 (2012).
- [16] I. Levin, M.G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C.L. Dennis, S. Karimi, T. Comyn, T. Stevenson, R.I. Smith, and I.M. Reaney, *Chem. Mater.***23**, 2166-2175 (2011).
- [17] G. Rispens, B. Ziegler, Z. Zanolli, J. Íñiguez, P. Ghosez, P. Paruch, *Phys. Rev. B.***90**, 104106 (2014).
- [18] B. Carcan, H. Bouyanfif, M. El Marssi, F. Le Marrec, L. Dupont, C. Davoisne, J. Wolfman, D.C. Arnold, *Adv. Mater. Interfaces.***4**, 1601036 (2017).
- [19] B Carcan, H Bouyanfif, M El Marssi, F Le Marrec, L Dupont, C Davoisne, J Wolfman, Donna C Arnold, *J. Appl. Phys.***124** (4), 044105 (2018).
- [20] J. Belhadi, S. Yousfi, H. Bouyanfif, M. El Marssi, *J. Appl. Phys.***123** (15), 154103(2020).
- [21] J.A. Mundy, C.A. Heikes, B.F. Grosso, D.F. Segedin, Z. Wang, B. H. Goodge, Q.N. Meier, C.T. Nelson, B. Prasad, L.F. Kourkoutis, W.D. Ratcliff, N.A. Spaldin, R. Ramesh, D.G. Schlom, arXiv preprint arXiv:1812.09615 (2018).
- [22] R. Maran, S. Yasui, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, H. Funakubo, I. Takeuchi, V. Nagarajan, *Phys. Rev. B.* **90**, 245131 (2014).

- [22] R. Maran, S. Yasui, E. Eliseev, A. Morozovska, H. Funakubo, I. Takeuchi, N. Valanoor, *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1600170 (2016).
- [23] M. Gharbi, C. Davoisne, F. Le Marrec, L. Dupont, N. Lemée, *Materials Letters* (2020).
- [24] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B*, **45**, 9292–9310, (1992).
- [25] B. Xu, D. Wang, H.J. Zhao, J. Íñiguez, X.M. Chen, L. Bellaiche, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 3626-3633(2015).
- [26] S. Das et al., *Nature* **568**, 368 (2019)
- [27] W. Dong, J.J.P. Peters, D. Rusu, M. Staniforth, A.E. Brunier, J. Lloyd-Hughes, A.M. Sanchez, M. Alexe, *Nano Lett.* **20**, 8, 6045–6050 (2020).

### 3. Propriétés magnétiques des super-réseaux à base de $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$

Nous présentons dans cette partie l'étude des propriétés magnétiques des super-réseaux  $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$  à température ambiante et en fonction de la température (3K - 300K).

#### 3.1. Magnétométrie à échantillon vibrant à température ambiante

Nous présentons dans un premier temps une étude magnétique à température ambiante. Des cycles d'hystérésis  $M(H)$  ont été collectés pour l'ensemble des super-réseaux de proportions relatives variables. Les mesures sont effectuées avec un champ magnétique appliqué selon différentes directions par rapport aux surfaces des échantillons. Comme présenté dans la [figure 5.1](#), ceci est possible grâce aux différents portes échantillons que nous pouvons installer à l'intérieur du magnétomètre à échantillon vibrant.

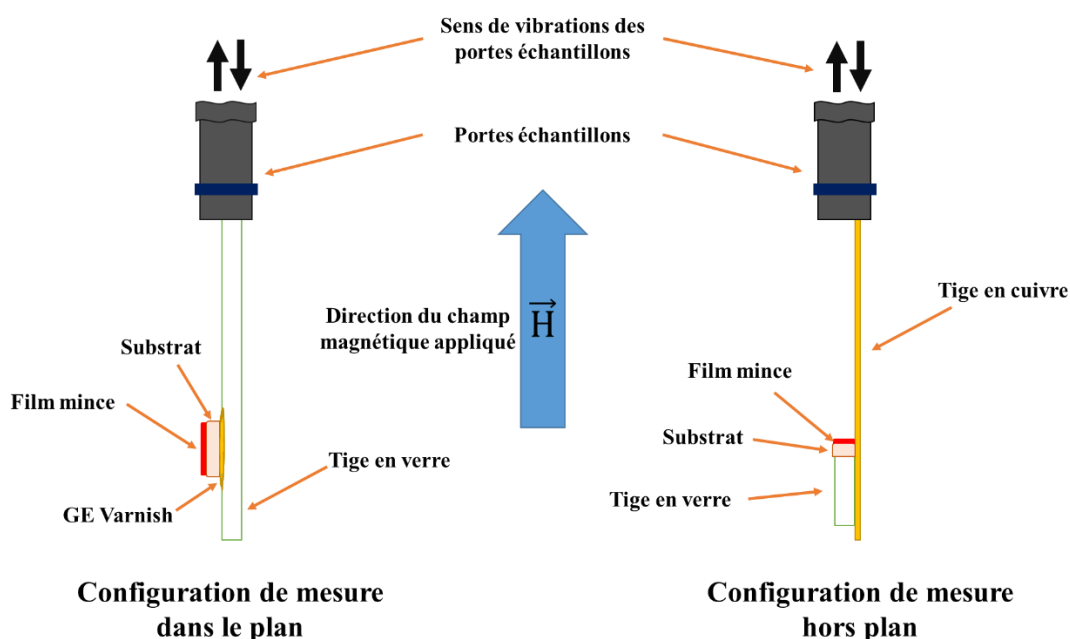


Figure 5.1 : Illustration schématique des portes échantillons utilisés pour effectuer des mesures magnétiques avec champs appliqué dans le plan (à gauche) et hors plan (à droite).

Des cycles d'hystérésis  $M(H)$  ont été collectés dans le plan et hors plan pour les 5 super-réseaux  $(\text{BiFeO}_3)_{(1-x)\Lambda}/(\text{NdFeO}_3)_{(1-x)\Lambda} * 20$ . Les mesures dans le plan effectuées selon les deux directions orthogonales (x et y en tournant l'échantillon de  $90^\circ$ ) sont identiques. Nous présentons donc sur la [figure 5.2](#) les cycles  $M(H)$  collectés pour un champ selon la direction hors plan et selon une seule direction dans le plan.

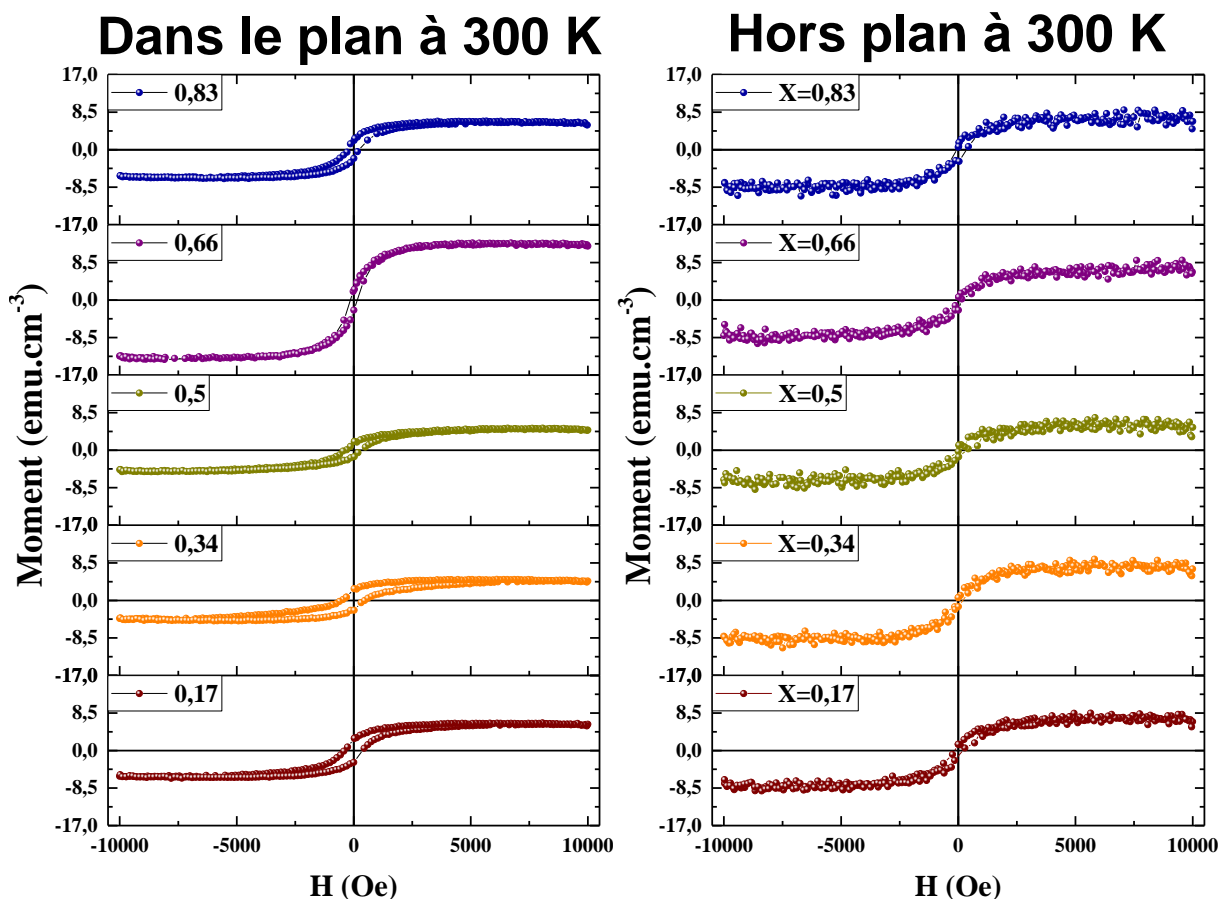


Figure 5.2 : Cycles d'hystérésis  $M(H)$  collectés pour les 5 super-réseaux de proportions relatives variables avec un champ magnétique appliqué selon la direction dans le plan (à gauche) et hors plan (à droite) de chaque échantillon.

Quelle que soit la proportion relative du super-réseau et la direction du champ magnétique appliqué, nous observons des cycles hystérésis fins typiques des systèmes antiferromagnétiques. Ceci exclu toute possibilité d'un ordre ferromagnétique à longue portée. Cependant, une petite ouverture de cycle peut être observée avec un champ appliqué dans le plan et en augmentant la proportion relative en  $\text{BiFeO}_3$ . Nous rappelons que  $\text{BiFeO}_3$  est muni d'une cycloïde de spin en massif (période  $\approx 70$  nm) qui empêche le développement d'un moment magnétique total. Plusieurs études montrent une disparition de cette cycloïde par effet des contraintes, la substitution chimique, l'application d'un fort champ magnétique ( $\approx 18$  T), et la réduction de taille (films minces, nanoparticules). Le faible moment magnétique observé pour nos super-réseaux peut donc être lié à la destruction de la cycloïde de spin (faible « canting » des spins antiparallèles).



Par ailleurs, nous constatons que l'aimantation à saturation est similaire pour nos super-réseaux de différentes compositions pour un champ appliqué hors plan. Les valeurs sont proches de  $M_s \simeq 8.5 \text{ emu.cm}^{-3}$  alors que des aimantations plus faibles sont mesurées pour un champ dans le plan  $M_s \simeq 4.75 \text{ emu.cm}^{-3}$ . Nous observons cependant pour le super-réseau avec une proportion  $x = 0,66$  et un champ orienté dans le plan, une plus grande aimantation à saturation ( $M_s \simeq 12.75 \text{ emu.cm}^{-3}$ ) comparé aux autres super-réseaux. Nous constatons que ce super-réseau se situe à la frontière de stabilité des structures anti-polaire et paraélectrique (voir étude structurale). L'origine de cette différence de réponse et d'anisotropie magnétique peut être corrélée à cette observation mais des études complémentaires (HRTEM notamment) sont néanmoins indispensables afin de mieux comprendre ce comportement.

### **3.2. Magnétométrie à échantillon vibrant à basse température**

Les propriétés magnétiques de nos super-réseaux ont été étudiés à très basse température entre 3 K et 300 K à l'aide de notre système de mesure des propriétés physique (PPMS).

Des mesures du moment magnétique en fonction de la température ont donc été réalisées sous un champ de 0,1 T (1 kOe) et sous refroidissement ([figure 5.3.a.](#)). Des cycles hystérésis magnétiques ont également été collectés à très basse température ( $\simeq 3 \text{ K}$ ) comme le montre la [figure 5.3.b.](#)

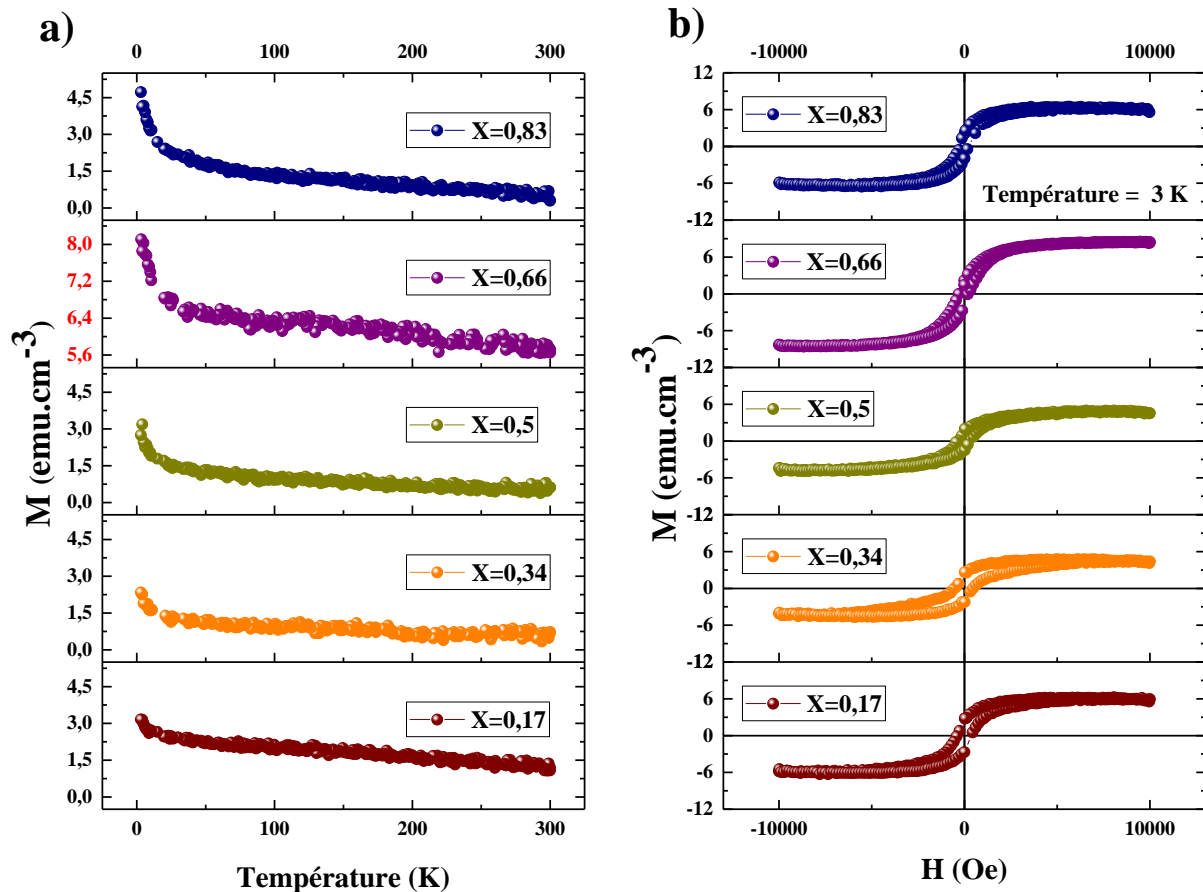


Figure 5.3 : a) Évolution du moment magnétique dans le plan avec la température sous un champ de 0,1T pour des super-réseaux BFO/NFO de proportions relatives variables. b) Boucles d'hystérésis magnétiques  $M(H)$  collectés pour les 5 super-réseaux à une température de 3 K et avec un champ magnétique appliqué selon la direction dans le plan de l'échantillon.

Bien que le  $\text{NdFeO}_3$  en massif montre une transition de réorientation de spin des électrons 3d des ions  $\text{Fe}^{3+}$  entre 200K et 100K, aucune anomalie n'est observée pour tous nos super-réseaux. Comme le montre la figure 5.3.a, les dépendances en température du moment magnétique entre 300 K et 2 K montrent seulement une augmentation linéaire suivie par une forte augmentation à très basse température. Le changement de pente observé à très basse température est vraisemblablement lié à la contribution paramagnétique des ions  $\text{Nd}^{3+}$ . Ceci expliquerait la tendance observée sur nos données montrant une plus forte augmentation pour les super-réseaux riches en  $\text{NdFeO}_3$ . De plus, la composition des super-réseaux semble avoir un effet sur l'amplitude du moment mesuré. Les valeurs obtenues à l'ambiante sont généralement très proches de  $1 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ , à l'exception du super-réseau avec  $x = 0,66$  pour lequel nous observons un moment de l'ordre de  $5,6 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ces valeurs sont en accord avec le comportement des cycles d'hystérésis mesurés dans le plan et présentés dans la partie

précédente. De plus, les cycles d'hystérésis acquis à très basse température présentent un comportement identique à ceux collectés à l'ambiante. Comme le montre la [figure 5.3.b](#), nous observons des cycles  $M(H)$  minces typiques de systèmes antiferromagnétiques avec une légère ouverture pour les super-réseaux riches en  $\text{BiFeO}_3$ . De même, une augmentation de l'aimantation à saturation est observée pour le super-réseau avec une composition de  $x=0,66$ .

## 4. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté une étude des propriétés structurales des super-réseaux à base de  $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$  déposés sur  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001) avec une épaisseur de bicouche/période fixe mais des ratios différents de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{NdFeO}_3$ . Une première étude effectuée par diffraction de rayons X à l'ambiante suggère un changement structural pour une proportion relative en  $\text{NdFeO}_3$  supérieure à  $x = 0.66$ . Une structure orthorhombique paraélectrique de type Pnma a été révélée pour les proportions supérieures à  $x = 0.66$  par cartographies dans l'espace réciproque effectuées autour de différentes réflexions.

Les cartographies du réseau réciproque effectuées avec différents azimuts révèlent l'émergence de macles orthorhombiques en augmentant la proportion en  $\text{NdFeO}_3$  dans la période. De plus, la microscopie électronique en transmission révèle la stabilisation d'une structure anti-polaire pour les proportions inférieures à  $x = 0.66$ . La dépendance en température du paramètre de maille moyen hors plan montre la présence d'une anomalie pour la plupart des super-réseaux dont la température d'apparition dépend de la proportion relative. Ce comportement est attribué à une transition de la phase anti-polaire vers la phase non-polaire de type Pnma à haute température. La stabilité de la phase anti-polaire dépend essentiellement de l'épaisseur des couches  $\text{BiFeO}_3$ .

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques des super-réseaux  $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$ . Une première étude à température ambiante a montré que le système adopte un arrangement de spins antiferromagnétique pour la totalité des échantillons. Cependant, les super-réseaux riches en  $\text{BiFeO}_3$  montrent une très petite ouverture des cycles  $M(H)$  collectés dans le plan. Une aimantation à saturation plus importante est observée dans le plan pour la proportion  $x = 0.66$  située entre les deux phases anti- et non polaire et dont l'origine n'est pas comprise. Enfin, les mesures à basse température semblent exclure toute transition magnétique pour les super-réseaux entre 300 K et 2 K mais des études

complémentaires sont nécessaires afin de confirmer cette observation. Les forts champs appliqués peuvent en effet expliquer cette apparente absence de transition.



## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse porte sur l'exploration des propriétés structurales et magnétiques de films minces et super-réseaux à base de  $\text{BiFeO}_3$  et de  $\text{NdFeO}_3$ . Nous nous sommes intéressés à l'influence des contraintes provoquées par la différence de symétrie cristalline et les désaccords des paramètres de mailles au sein de films minces NFO et de super-réseaux BFO/NFO déposés sur STO.

Les premiers résultats expérimentaux présentés sont issus de la phase d'optimisation des conditions de dépôt par ablation laser. Des films minces monophasés de  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  ont été déposés avec succès par ablation laser sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001). Plusieurs cycles d'optimisation ont été effectués afin d'identifier les fenêtres de dépôt de la phase pérovskite pure. En fonction des paramètres utilisés dans la synthèse des films BFO, plusieurs phases secondaires ont été observées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de phases en température et en pression établis à l'issue de ces cycles montrent une zone de présence de la phase d'oxydes de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à basse température et haute pression d'oxygène. Cependant, des zones de présence des phases d'oxydes de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sont observées à haute température et haute pression  $\text{O}_2$  et à basse température et basse pression  $\text{O}_2$ . Les études antérieures portées sur l'élaborations des couches minces de BFO par PLD et ont également montré l'apparition de ces phases parasites (Hélène Bea 2007, Hélène Toupet 2010, Nazir Jaber 2015) <sup>[129-131]</sup>. Cependant, les zones de présence de ces phases secondaires varient d'une étude à l'autre en fonction de la méthode de dépôt suivie. La particularité de nos diagrammes de phases établis peut être corrélée à la cible  $\text{Bi}_{1.1}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  enrichie par 10% supplémentaire de bismuth et présentant une substitution due Fer par du Manganèse. La sur-stœchiométrie de notre cible ainsi que la présence de 5% de manganèse jouent probablement un rôle important dans le domaine de stabilité des phases d'oxydes. Par ailleurs, des films minces monophasés et épitaxiés de  $\text{NdFeO}_3$  ont été déposés avec succès en utilisant les mêmes conditions que pour les films minces de  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ . Ceci nous a permis de déposer des super-réseaux à base des deux matériaux sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001).

La deuxième partie de ce travail a porté sur une étude approfondie des propriétés structurales et magnétiques des films minces de  $\text{NdFeO}_3$  déposés sur  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001). L'étude de propriétés structurales et magnétiques d'une série de films minces d'épaisseur variable nous a permis de mieux comprendre l'effet des contraintes épitaxiales. Un déplacement des pics de Bragg pour le  $\text{NdFeO}_3$  vers des angles plus élevés indique une diminution du

paramètre de maille hors plan quand l'épaisseur diminue. Ceci est attribué aux contraintes épitaxiales en tension dans le plan, imposées par le substrat STO. Les balayages en  $\Phi$  combinés avec les cartographies dans l'espace réciproque autour des réflexions asymétriques confirment une tendance structurale vers la relaxation des contraintes par formation de domaines. Ainsi, nous suggérons qu'un changement de la structure de type orthorhombique à quasi-quadratique induite par les contraintes épitaxiales se produit probablement dans les films de  $\text{NdFeO}_3$  en dessous d'une épaisseur critique  $t_c \approx 54$  nm. Au-delà de cette épaisseur, les contraintes ne sont plus ressenties par le film et sont relaxées par formation d'une structure en domaine orthorhombiques. Cet effet a été confirmé par microscopie électronique en transmission par l'observation de dédoublement des nœuds dans les FFT pour un film épais (125 nm) contrairement au film ultrafin de 12,1 nm d'épaisseur. Les images TEM collectées nous ont permis d'établir les relations d'épitaxie entre les axes cristallographiques de  $\text{NdFeO}_3$  orthorhombique et du  $\text{SrTiO}_3$  cubique, exprimées par  $\{(001)_c = (110)_o, (010)_c = (002)_o\}$ .

Les propriétés magnétiques des films  $\text{NdFeO}_3$  ont été étudiées par VSM et des cycles d'hystérésis d'aimantation en fonction du champ appliqué ont été collectés. Les cycles d'hystérésis obtenus sont très fins, typiques de ceux observés dans des systèmes antiferromagnétiques massifs. Ces observations excluent toute possibilité de présence d'un ordre ferromagnétique sur toute la plage de température étudiée (3 K - 300 K). Les observations de dichroïsme magnétique linéaire suggèrent un antiferromagnétisme non-collinaire avec un axe antiferromagnétique dans le plan. Le dichroïsme magnétique circulaire, quant à lui, met en évidence un moment magnétique non-compensé hors plan. De plus, et contrairement au massif, aucune anomalie n'est observée dans la région de la transition de réorientation de spin. Ceci peut être attribué aux contraintes épitaxiales et nécessitent des études complémentaires. Ce travail montre que l'épaisseur du film impacte l'amplitude du moment magnétique des films NFO. Ceci est illustré par une augmentation de l'aimantation à saturation pour les films avec une épaisseur inférieure à la  $t_c=54$ nm. Une anisotropie magnétique perpendiculaire est également observée pour l'ensemble des films.

Par ailleurs, les propriétés structurales et magnétiques à haute température pour un film mince de 80nm mettent en évidence la présence de deux anomalies en température. La première est observée à une température au voisinage de la température de transition antiferromagnétique du massif ( $T_N = 460^\circ\text{C}$ ) et suggère l'existence d'un couplage spin-réseau dans ce film. La deuxième anomalie apparaît à une plus basse température ( $200^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$ ) et son origine reste inconnue. Afin de mieux comprendre la relation structure-propriétés magnétiques de

l'ensemble des films fins il serait nécessaire d'élucider la structure exacte au travers par exemple de mesures par diffraction synchrotron. La collecte de réflexion corrélée au système de tilt/rotation des octaèdres d'oxygènes est indispensable compte tenu de la possible accommodation des contraintes par une modification de ces rotations/tilts. Ces rotations/tilts ont un fort impact sur les propriétés magnétiques dont la structure et l'orientation restent à comprendre. Une analyse par spectroscopie d'absorption X et des mesures de dichroïsme sur l'ensemble des échantillons et en fonction de la température permettraient de confirmer ou infirmer l'absence de réorientation de spin et l'exacte orientation du vecteur antiferromagnétique.

L'étude structurale à l'ambiante des super-réseaux  $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$  déposés sur  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001) nous a permis de mettre en évidence un changement structural en fonction de la proportion relative dans la période. Une structure orthorhombique de type Pnma a été révélée pour les proportions supérieures à  $x = 0,66$  par cartographies dans l'espace réciproque effectuées autour de différentes réflexions. Nous avons également observé l'émergence des domaines orthorhombiques en augmentant la proportion en  $\text{NdFeO}_3$  dans la période. Cette structure en domaine particulière résulte probablement d'une accommodation des contraintes et au mismatch de symétrie aux interfaces entre BFO et NFO. La microscopie électronique en transmission a révélé la stabilisation d'une structure anti-polaire pour les proportions relatives inférieures à  $x = 0,66$ . Les images obtenues ont montré une structure avec une riche variété de domaines et qui peut être mieux décrite par une symétrie Pbnm. La dénomination Pbnm est intentionnellement utilisée afin de distinguer de la phase paraélectrique de type Pnma. Bien que les groupes soient rigoureusement identiques (permutation des axes) la dimension de la maille anti-polaire Pbnm (proche de la symétrie observée dans  $\text{NaNbO}_3$ ) est double vis-à-vis de la maille non-polaire Pnma. De plus, nous avons mis en évidence une transition de la phase anti-polaire vers la phase non polaire de type Pbnm à haute température. La stabilité de la phase anti-polaire dépend essentiellement de l'épaisseur des couches  $\text{BiFeO}_3$  et la comparaison avec des super-réseaux  $\text{BiFeO}_3/\text{LaFeO}_3$  similaires nous a permis de déduire un effet de la taille de l'élément terre rare sur la plage de stabilité de cette phase. L'exploration des propriétés électriques constitue une perspective évidente afin de démontrer le caractère antiferroélectrique (doubles cycles d'hystérésis) et le potentiel d'application de ces structures artificielles pour le stockage de l'énergie. La poursuite d'étude de super-réseaux à base de BFO et combinée à d'autres orthoferrites ( $\text{DyFeO}_3$ ) permettrait de confirmer la tendance concernant l'effet des contraintes inter-couches et éventuellement quantifier l'influence de la constante diélectrique



et des effets électrostatiques (confinement et champ dépolarisant) sur l'émergence de la phase anti-polaire. Il n'est pas à exclure l'observation de textures polaires exotiques (vortex, skyrmions) au sein de ces super-réseaux.

L'étude des propriétés magnétiques à température ambiante a montré que le système adopte un arrangement de spins antiferromagnétique similaire aux matériaux massifs quel que soit la proportion relative NFO par rapport à BFO. Cependant, nous avons détecté quelques différences subtiles telles qu'une très petite ouverture de cycles  $M(H)$  collectés dans le plan pour les super-réseaux riches en  $\text{BiFeO}_3$ . Ceci peut être attribué à une éventuelle destruction de la cycloïde de spins dans ce dernier. Une aimantation à saturation plus importante est observée dans le plan pour la proportion  $x = 0,66$  située à la frontière des deux phases anti-polaire et non polaire. Ainsi, nous mettons en évidence une différence d'anisotropie pour ce super-réseau qui peut être connectée au changement structural à une telle composition. La diminution de la température n'a montré aucun effet sur l'ordre magnétique stabilisé dans nos super-réseaux. Ceci suggère une éventuelle suppression de la transition de réorientation de spin magnétique présente dans le  $\text{NdFeO}_3$  en massif entre 100 K et 200 K qu'il est indispensable de confirmer par des mesures complémentaires (mesures du moment en fonction de la température à différents champs).

## Bibliographie

- [1] R. H. Buttner et al. *Acta Crystallogr S B* **48** (5) (1992) 644–649.
- [2] M. L. Keith et al. *American Mineralogist* **39** (1-2) (1954) 1–23.
- [3] R. S. Roth, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **58** (2) (1957) 75.
- [4] L. M. W. Daniels, Structures and Properties of Perovskites and Pyrochlores from Hydrothermal Synthesis (2015).
- [5] M. Guennou et al. *Phys. Rev. B* **84** (17) (2011) 174107–10.
- [6] M. C. Weber et al. *Phys. Rev. B* **85** (5) (2012) 054303–054309.
- [7] A. Durán et al., *Materials Chemistry and Physics* **133** (2-3) (2012) 1011–1017.
- [8] V. S. Bhadram, et al. *Materials Research Express* **1** (2) (2014) 026111.
- [9] S. Niitaka et al. *Solid State Ionics* **172** (1-4) (2004) 557–559.
- [10] J. G. Bednorz et al., *Zeitschrift für Physik B* **64** (2) (1986) 189–193.
- [11] B. Tiwari et al. *Materials Research Express* **2** (2) (2015) 1–5.
- [12] A. K. Raychaudhuri et al. *Advances in Physics* **44** (1) (1995) 21–46.
- [13] S. Jin et al. *Journal of Applied Physics* **76** (10) (1994) 6929–6.
- [14] P. Kobeco et al. *Z. Phys*, **66**,192-205, 1930.
- [15] J. Valasek. *Physical review*, **15**:537, 1920.
- [16] Max Brousseau, *Physique du solide*, Paris, Masson, 1992.
- [17] *Electromagnétisme fondements et applications*, liège, Dunod, 2001.
- [18] H.A. Kramers, *Physica* **1**, 182, 1934.
- [19] E. Bousquet et al. *J. Phys. Condens. Matter* **28** (12) (2016) 1–28.
- [20] Benjamin CARCAN. Superréseaux à base de BiFeO<sub>3</sub> et de LaFeO<sub>3</sub> : Croissance, étude structurale et transitions de phases (Thèse). Amiens - France : Laboratoire LPMC - Université Picardie Jules Vernes, 2016.
- [21] N. A. Hill, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 6694 (2000).
- [22] R. Seshadri et al. *Chemistry of Materials* **13**, 2892 (2001).

- [23] J. B. Neaton, et al. *Physical Review B* **71**, 014113 (2005).
- [24] S.-W. Cheong et al. *Nat. Mat.* **6**, 23 (2007).
- [25] B. V. Aken et al. *Nat. Mat.* **3**, 164 (2004).
- [26] G. N'enert et al. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 466212 (2007).
- [27] C. Fennie et al. *Phys Rev. B* **72**, 100103(R) (2005).
- [28] Umut, Magnetodielectric coupling in multiferroic transition metal oxides (2008).
- [29] D. A. Efremov et al. *Nat. Mat.* **3**, 853 (2004).
- [30] D. I. Khomskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1 (2006).
- [31] L. Martin-Carron et al. *J. Alloys Compd.* **323**, 527 (2001).
- [32] P. Royen et al. *Angewandte chemie-international edition*, 1957, Vol. **69**(24). 779.
- [33] Catalan G and Scott J F 2009 *Adv. Mater.* **21** 2463.
- [34] J. Wang et al., *Science* **299**, 1719 (2003).
- [35] D. Lebeugle et al. *Phys. Rev. B* 2007, **76**, 024 116.
- [36] D. Lebeugle, 'Groupement de Recherche sur les Nouveaux Etats Electroniques de la Matiere GdR NEEM , Gif sur Yvette, November 2006.
- [37] R. P. S. M. Lobo et al. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **91**, 071910.
- [39] D. Lebeugle, Ph.D. Thesis Saclay Institute of Matter and Radiation, 2007.
- [40] C. Blouzon, Photoelectric and magnetic properties of multiferroic domain walls in BiFeO<sub>3</sub>, 2016.
- [41] R. Palai et al. *Phys. Rev. B* 2008, **77**, 014110.
- [42] M. Polomska et al. *Phys. Stat. Sol.* 1974, **23**, 567.
- [43] D. C. Arnold et al. *Phys. Rev. Lett.* 2009, **102**, 027602.
- [44] S. A. T. Redfern et al. *arXiv* : 0901.3748, 2009.
- [45] J. Li et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, Vol. **84**. 5261.
- [46] Li et al. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **84**, No. 25, 21 (2004).
- [47] Qi et al. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071913 (2005).

- [48] H. Béa et al. (2007) *Philosophical Magazine Letters*, **87** :3-4, 165-174.
- [49] D.S. Rana et al. *Phys. Rev. B* **75**, 060405 (2007).
- [50] Li Yan et al. *Journal of Materials Science* **44**, pages5080–5094 (2009)
- [51] D. Sando et al 2014 *J. Phys. : Condens. Matter* **26** 473201.
- [52] F. Kubel and H. Schmid, *Acta Crystallogr. B* **46**, 698-702 (1990).
- [53] J. R. Teague et al. *Solid State Commun.* 1970, **8**, 1073.
- [54] B. Dupé et al. *Phys. Rev. B*, 2010, **81**. 144128.
- [55] S.V. Kiselev et al. 1963 *Sov. Phys.—Dokl.* **7** 742.
- [56] I. Sosnowska et al. *J. Phys. C Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
- [57] D. Lebeugle et al. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **91**, 022 907.
- [58] Y.F. Popov et al. *Ferroelectrics* **162**, 135 (1994).
- [59] F. Bai et al. 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 032511.
- [60] A. K. Zvezdin et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 224-228 (2006).
- [61] J. F. Scott, *JETP Lett.* 1989, **49**, 233.
- [62] T. Zhao, et al. *Nat. Mater.* **5**, 823-829 (2006).
- [63] W. C. Koehler et al. *Phys. Rev.* **118**, 58 (1960).
- [64] D. Treves *J. Appl. Phys.* **36**, 1033 (1965).
- [65] R. L. White et al. *J. Appl. Phys.* **40**, 1061 (1969).
- [66] S. Schlauderer et al. *Nature* **569**, 383 (2019).
- [67] S. Becker et al. *Phys. Rev. B* **103**,024423 (2021).
- [68] Y. Tokunaga et al, *Nat. Mater.* **8**, 558 (2009).
- [69] Y. Tokunaga et al, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097205 (2008).
- [70] S.J. Yuan et al, *Phys. Rev. B* **87**, 184405 (2013).
- [71] M. Marezio et al. 1970 *Acta Crystallogr. B* **26** (2008).
- [72] S. Geller et al. 1956 *Acta Crystallogr.* **9** 563.

- [73] Sosnowska I and Fischer P 1982 *Neutron Scattering 1981* ed J Faber Jr (New York : AIP) p 346.
- [74] Streltsov V A and Ishizawa N 1999 *Acta Crystallogr. B* **55** 1.
- [75] Blasco J and Garcia J 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 843.
- [76] R. Przeniosło et al. 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144** 2153.
- [77] S. Karimi et al. *J Mater Sci* (2009) **44** :5102–5112.
- [78] E.F. Bertaut et al. 1956 *J. Phys. Radium* **17** 129.
- [79] W. Sawiski et al. 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **17** 4605.
- [80] A.M. Glazer 1972 *Acta Crystallogr. B* **28** 3384.
- [81] P.M. Woodward 1997 *Acta Crystallogr. B* **53** 44.
- [82] P.M. Woodward 1997 *Acta Crystallogr. B* **53** 32.
- [83] W.C. Koehler et al. (1960) *Phys. Rev.* **118** 58.
- [84] Bertaut E F 1963 *Magnetism III* ed G T Rado and H Suhl (New York : Academic) p 149.
- [85] R.L. White (1969) *J. Appl. Phys.* **40** 1061.
- [86] Landolt-Bornstein (1994) *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* Group III, vol 27f3, ed H P J Wijn (Berlin : Springer).
- [87] I. Sosnowska et al. (1986) *Physica B* **136** 394.
- [88] A. Epstein et al. 1969 *Phys. Lett. A* **29** 659.
- [89] H. Pinto et al. 1972 *Solid State Commun.* **10** 663.
- [90] L.P. Kaun et al 1976 *Sov. Phys.—Crystallogr.* **21** 212.
- [91] I. Sosnowska et al. (1982) *Neutron Scattering 1981* ed J Faber Jr (New York : AIP) p 309.
- [92] I. Sosnowska et al. (1987) *Phase Transit.* **8** 319.
- [93] R. Przeniosło et al. (1996) *J. Magn. Magn. Mater.* **160** 370.
- [94] R.M. Hornreich (1973) *Int. J. Magn.* **4** 71.
- [95] A.S. Karnachev et al. (1977) *Sov. Phys.—Solid State* **9** 950.
- [96] S.N. Barilo *et al* (1991) *Sov. Phys.—Solid State* **33** 354.

- [97] K.P. Belov et al. V 1971 *Sov. Phys.—Solid State* **13** 518.
- [98] I. Sosnowska et al. (1988) *J. Physique Coll.* **49** C8 921.
- [99] M. Chmielowski (1983) *Solid State Commun.* **48** 1007.
- [100] S. Yuan et al. *J. Appl. Phys.* **109**, 07E141 (2011).
- [101] C. C. Lee et al. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, G58, (2007).
- [102] T. Kawae et al. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 112904, (2009).
- [103] D. Kan et al. *Adv. Funct. Mater.* (2010), **20**, 1108.
- [104] D. Kan et al. *J. Appl. Phys.* 2011, **110**, 014106.
- [105] S. Karimi et al. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 112903, (2009).
- [106] C-J. Cheng et al. *Phys. Rev. B.* (2009), **80**, 014109.
- [107] I. Levin et al. *Chem. Mater.* (2011), **23**, 2166–2175.
- [108] I. Levin et al. *Phys. Rev. B.* **81**, 020103 (2010).
- [109] B. Xu et al. *Adv. Funct. Mater.* (2015), **25**, 3626–3633.
- [110] H. J. Zhao et al. *Nat. Commun.* 2014, **5**, 4021.
- [111] J. M. Rondinelli et al. *Adv. Mater.* 2012, **24**, 1961.
- [112] A. T. Mulder et al. *Adv. Funct. Mater.* 2013, **23**, 4810.
- [113] N. A. Benedek et al. *Phys. Rev. Lett.* 2011, **106**, 107204.
- [114] M. Stengel et al. *Phys. Rev. B* 2012, **86**, 094112.
- [115] O. Diéguez et al. *Phys. Rev. B* 2011, **83**, 94105.
- [116] H.M. Smith et al. *Applied Optics*, 1965, Vol. **4**. p.147-148.
- [117] T. Venkatesan et al. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1431 (1988).
- [118] G.K. Hubler et al. *MRS BULLETIN/February* 1992
- [119] D.B. Chrisey et G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (1994)
- [120] H. Chen et al. *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 552-555.
- [121] M. Schuster, H. Göbel : *J. Phys. D : Appl. Phys.* **28**, A270 (1995).

- [122] H. Heinke et al. *J. Cryst. Growth* **135**, 41 (1994).
- [123] A. Krost et al. High Resolution X-Ray Diffraction (1996).
- [124] M.P. OXLEY et al. *Phys. Rev. B* **76**, 064303 (2007).
- [125] Cours A. Zeinert, MNSI.2 (2018), UPJV.
- [126] Site internet de Quantum Design : [www.qdusa.com](http://www.qdusa.com).
- [127] P. Willmott. An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications. A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2011.
- [128] P. Ohresser, et al. *Review of Scientific Instruments*, **85**(1): 013106, (2014).
- [129] Hélène Béa. Croissance, caractérisation et intégration dans des hétérostructures de films minces du multiferroïque BiFeO<sub>3</sub> (Thèse). Paris – France : Université de Paris 6, 2007.
- [130] Hélène CAILLIEREZ-TOUPET. Croissance et étude de films minces à base du matériau multiferroïque BiFeO<sub>3</sub> (Thèse). Amiens - France : Laboratoire LPMC - Université Picardie Jules Vernes, 2010.
- [131] Nazir JABER. Films Minces Combinatoires De BiFeO<sub>3</sub> –GaFeO<sub>3</sub> Déposés Par Ablation Laser Pulsée, Propriétés Structurales, piézoélectriques et ferroélectriques (thèse). Tours, Laboratoire GREMAN- Université François-Rabelais de Tours, 2015.
- [132] Said Yousfi. Mécanismes de conduction et effet photovoltaïque dans des films minces de BiFeO<sub>3</sub> (Thèse). Amiens - France : Laboratoire LPMC - Université Picardie Jules Vernes, 2016.
- [133] S. Becker, A. Ross, R. Lebrun, L. Baldrati, S. Ding, F. Schreiber, F. Maccherozzi, D. Backes, M. Kläui , and G. Jakob, *Phys. Rev. B* 103,024423 (2021).
- [134] T.Y. Khim, M. J. Eom, J. S. Kim, B.G. Park, J.Y. Kim, and J.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 99, 072501 (2011).
- [135] Z. Cheng, F. Hong, Y. Wang, K. Ozawa, H. Fujii, H. Kimura, Y. Du, X. Wang, and S. Dou, *ACS Appl. Mater. Interf.* 6, 7356-7362 (2014).
- [136] A. Panchwatee, V.R. Reddy, A. Gupta, R.J. Choudhary, D.M. Phase, V. Ganesan, *Thin Solid Films* 669, 301-305 (2019).
- [137] M. Kuroda, N. Tanahashi, T. Hajiri, a K. Ueda, and H. Asano, *AIP Advances* 8, 055814 (2018).
- [138] G. L. Yuan, S. W. Or, J. M. Liu, and Z. G. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 89, 052905 2006.

- [139] V. A. Khomchenko, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleeman, D. A. Kiselev, I. K. Bdikin, J. M. Vieira, and A. L. Kholkin, *Acta Mater.* 57, 5137 (2009).
- [140] K. S. Nalwa and A. Garg, *J. Appl. Phys.* 103, 044101 (2008).
- [141] S. Karimi, I. M. Reaney, I. Levin, and I. Sterianou, *Appl. Phys. Lett.* 94, 112903 (2009).
- [142] Kan, D., Palova, L., Anbusathaiah, V., Cheng, C. J., Fujino, S., Nagarajan, V., Rabe, K. M., Takeuchi, I. *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20 (7), 1108–1115..
- [143] H. W. Jang, D. A. Felker, C. W. Bark, Y. Wang, M. K. Niranjan, C. T. Nelson, Y. Zhang, D. Su, C. M. Folkman, S. H. Baek, S. Lee, K. Janicka, Y. Zhu, X. Q. Pan, D. D. Fong, E. Y. Tsymbal, M. S. Rzchowski, and C. B. Eom, *Science* 331, 886 (2011).
- [144] A. Ohtomo, D. Muller, J. Grazul, and H. Hwang, *Nature (London)* 419, 378 (2002).
- [145] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, and P. Ghosez, *Nature (London)* 452, 732 (2008).
- [146] H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, and D. H. Lowndes, *Nature (London)* 433, 395 (2005).
- [147] M. Osada and T. Sasaki, *Adv. Mater.* 24, 210 (2012).
- [148] S. Zhong, S. Alpay, and J. Mantese, *Appl. Phys. Lett.* 88, 132904 (2006).
- [149] M. Ziese, I. Vrejoiu, E. Pippel, P. Esquinazi, D. Hesse, C. Etz, J. Henk, A. Ernst, I. Maznichenko, and W. Hergert, *Phys. Rev. Lett.* 104, 167203 (2010).
- [150] T. Zhao, Z.-H. Chen, F. Chen, W.-S. Shi, H.-B. Lu, and G.-Z. Yang, *Phys. Rev. B* 60, 1697 (1999)
- [151] A. Savoia, D. Paparo, P. Perna, Z. Ristic, M. Salluzzo, F. M. Granozio, U. S. di Uccio, C. Richter, S. Thiel, J. Mannhart, and L. Marrucci, *Phys. Rev. B* 80, 075110 (2009).
- [152] A. Ohtomo and H. Hwang, *Nature (London)* 427, 423 (2004).
- [153] R. J. Zeches, M. D. Rossell, J. X. Zhang, A. J. Hatt, Q. He, C. H. Yang, A. Kumar, C. H. Wang, A. Melville, C. Adamo, G. Sheng, Y. H. Chu, J. F. Ihlefeld, R. Erni, C. Ederer, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, N. A. Spaldin, L. W. Martin, and R. Ramesh, *Science* 326, 977 (2009).
- [154] V. Nagarajan, C. Jia, H. Kohlstedt, R. Waser, I. Misirlioglu, S. Alpay, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* 86, 192910 (2005)
- [155] J. Zhang, D. Schlom, L. Chen, and C. Eom, *Appl. Phys. Lett.* 95, 122904 (2009).
- [156] O. Dieguez, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 72, 144101 (2005).



- [157] M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, S. Gariglio, P. Ghosez, and J. M. Triscone, *Adv. Mater.* 19, 4153 (2007).
- [158] G. Rispens, B. Ziegler, Z. Zanolli, J. Íñiguez, P. Ghosez, P. Paruch, *Phys. Rev. B.* 90, 104106 (2014).
- [159] B. Carcan, H. Bouyanfif, M. El Marssi, F. Le Marrec, L. Dupont, C. Davoisne, J. Wolfman, D.C. Arnold, *Adv. Mater. Interfaces.* 4, 1601036 (2017).
- [160] B Carcan, H Bouyanfif, M El Marssi, F Le Marrec, L Dupont, C Davoisne, J Wolfman, Donna C Arnold, *J. Appl. Phys.* 124 (4), 044105 (2018).
- [161] J. Belhadi, S. Yousfi, H. Bouyanfif, M. El Marssi, *J. Appl. Phys.* 123 (15), 154103(2020).
- [162] J.A. Mundy, C.A. Heikes, B.F. Grosso, D.F. Segedin, Z. Wang, B. H. Goodge, Q.N. Meier, C.T. Nelson, B. Prasad, L.F. Kourkoutis, W.D. Ratcliff, N.A. Spaldin, R. Ramesh, D.G. Schlom, arXiv preprint arXiv:1812.09615 (2018).
- [163] R. Maran, S. Yasui, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, H. Funakubo, I. Takeuchi, V. Nagarajan, *Phys. Rev. B.* 90, 245131 (2014).
- [164] J. Belhadi, S. Yousfi, H. Bouyanfif, M. El Marssi, *J. Appl. Phys.* 123 (15), 154103(2020).
- [165] S. J. YUAN et al. *Phys. Rev. B* 87, 184405 (2013)
- [166] J.D. Bucci et al. *J. Appl. Cryst.* (1972). 5, 187-191.
- [167] Ascher, E. Some properties of ferromagnetolectric nickel–iodine boracite,  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ . *J. Appl. Phys.* 37, 1404–1405 (1966).

# **ANNEXES**

## **Annexe A : Informations supplémentaires**

### **Strain engineering of the magnetic anisotropy and amplitude in NdFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films**

M. A. Khaled <sup>1</sup>, J. Ruvalcaba <sup>2</sup>, T. Fraga Córdoba <sup>2</sup>, D. C. Arnold <sup>3</sup>, N Jaouen <sup>4</sup>, P Ohresser <sup>4</sup>,  
M. Jouiad <sup>1</sup>, K. Hoummada <sup>5</sup>, B. Dkhil <sup>6</sup>, M. El Marssi <sup>1</sup>, H. Bouyanfif <sup>1</sup>

<sup>1</sup> LPMC UR2081, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80000, Amiens, France

<sup>2</sup> División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato campus León, México

<sup>3</sup> School of Physical Sciences, University of Kent, Canterbury, Kent, CT2 7NH, UK

<sup>4</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>5</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, Université de Toulon, IM2NP, 13397, Marseille, France

<sup>6</sup> Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), CNRS UMR8580, 91190 Gif-sur-Yvette, France

---

#### **Ceramic target synthesis**

The target was prepared based on the synthesis method reported by Mir *et al.* (S. A. Mir, M. Ikram, K. Asokan, RSC Advances, 2015, 5, 85082). Briefly, stoichiometric ratios of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (both Sigma Aldrich, >99.9%) were heated to 1173 °C at a heating rate of 4 K/min for 12 hours before being allowed to cool to room temperature at a rate of 4 K/min. The resulting powder was reground and returned to the furnace at 1200 °C for 12 hour (heating and cooling rate of 4 K/min). Phase purity was checked using a Rigaku miniflex 600 X-ray diffractometer ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , 40 kV, 15 mA) over a  $2\theta$  range of 5° - 70° with a step size of 0.02° and a count time of 0.8 seconds. Pellets were prepared using a 20 mm die and calcined at 1200 °C for 6 hours (heating and cooling rate of 4 K/min).

## Thin film growth conditions

Parameters	
Target	NdFeO <sub>3</sub>
Substrate	SrTiO <sub>3</sub> (001)
Growth rate	0,1 Å/ pulse
Laser fluency	1,7 J.cm <sup>-2</sup>
Pulse frequency	4 Hz
Oxygen pressure	0,1 mbar
Substrate temperature	740 °C
Substrate-target distance	4,5 cm

Table S1: Optimized Pulsed Laser Deposition conditions of the NFO thin films

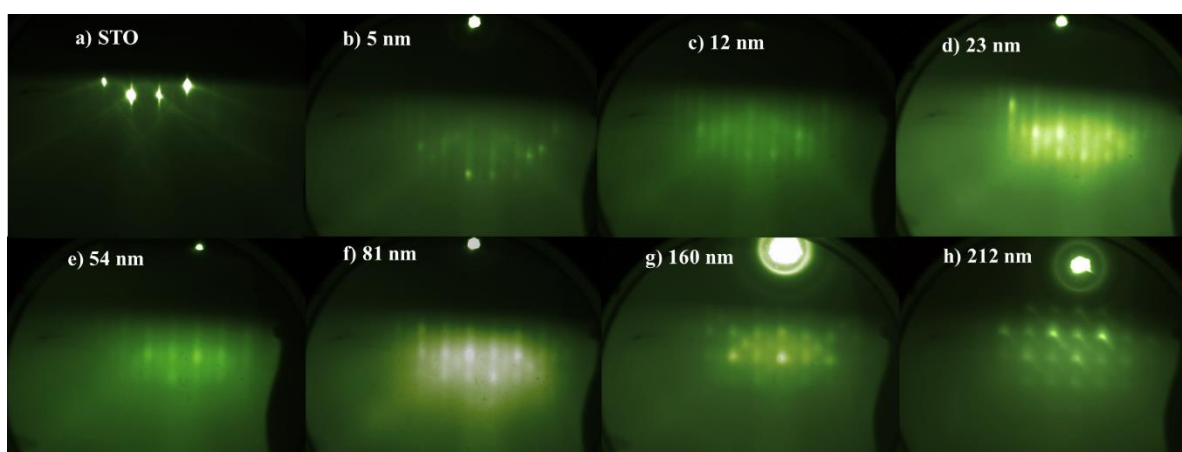


Figure S1. Reflection High Energy Electron Diffraction patterns collected in-situ along the [100] pseudo-cubic direction of the STO substrate for a) a representative STO substrate b)

NFO 5 nm thick film c) NFO 12 nm thick film d) NFO 23 nm thick film e) NFO 54 nm thick film f) NFO 81 nm thick film g) NFO 160 nm thick film and h) NFO 212 nm thick film.

Figure S1 presents the RHEED patterns on the top surface of the STO substrate and NFO thin films with different thicknesses. The STO pattern shows spots lying on the so-called Laue circle and strong Kikuchi bands highlighting the quasi perfect 2D surface of very high crystalline quality. The very thin films (below 81 nm) also present weak Kikuchi bands and the ultra-thin films are characterized by a streaky pattern synonymous a 2D like behavior. A mixture of streaks and spots are detected on increasing thickness while the thicker film (212nm) only shows spots lying on a regular square network. These RHEED patterns indicate a transition from a 2D top surface into a 3D and rough top surface with increasing film thickness. Such a transition from quasi flat to rough surfaces and growth modes are most likely consecutive to strain relaxation that can be investigated using X-ray diffraction. Note also additional streaks (visible for the thinner films) for the NFO compared to STO in agreement with a doubling in plane lattice parameter (orthorhombic c-axis lying in the plane).

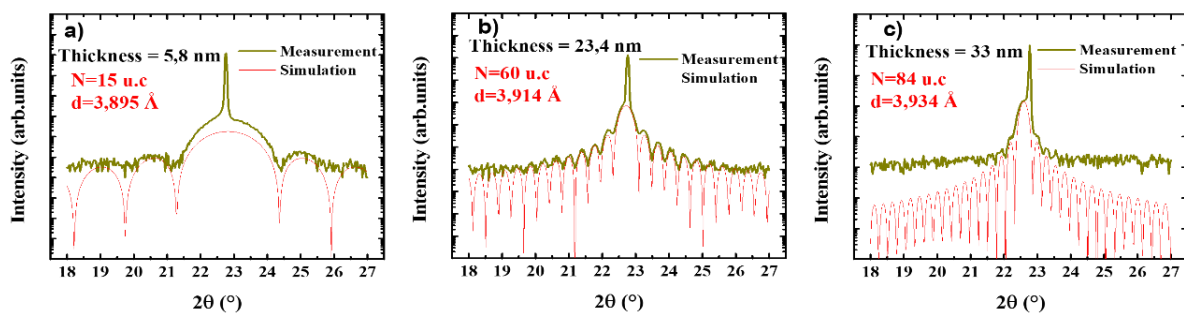
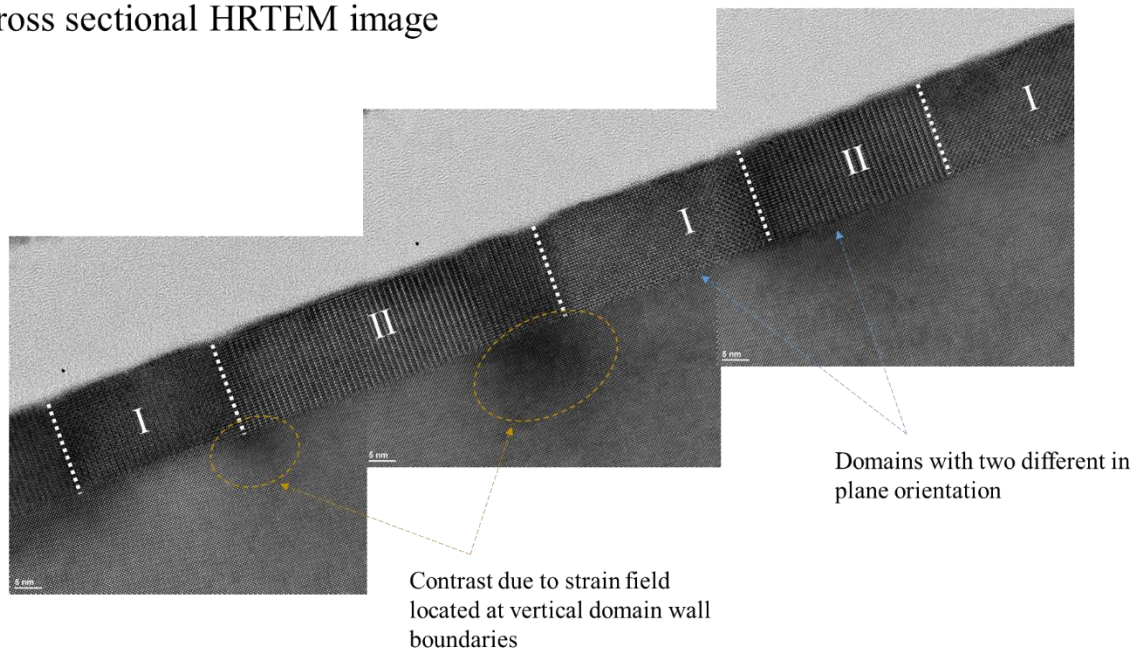
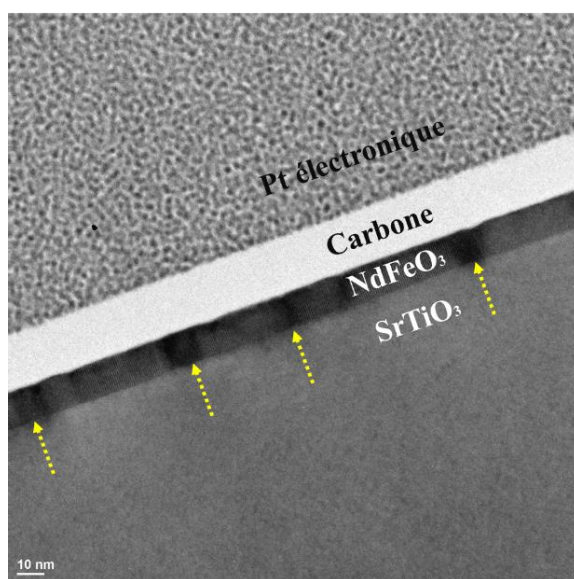


Figure S2:  $\theta$ - $2\theta$  diffraction pattern around the 1<sup>st</sup> order peak of the STO substrate (intense and sharp peak) for highlighting the presence of Laue oscillations for a) 5,8 nm, b) 23,4 nm and c) 33 nm thick NFO films.

Cross sectional HRTEM image



Cross sectional HRTEM image



HAADF STEM image

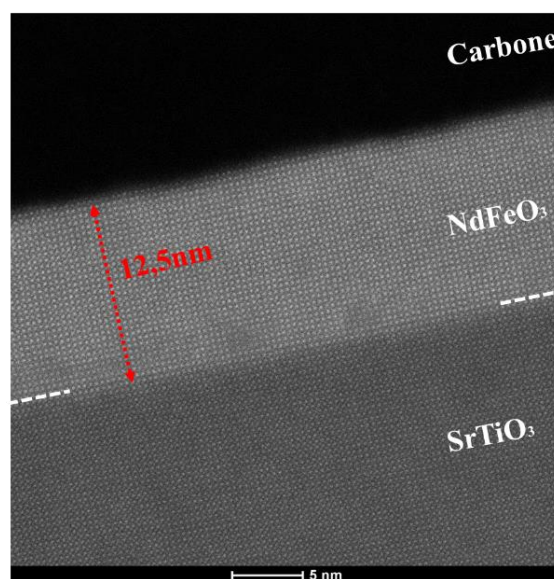
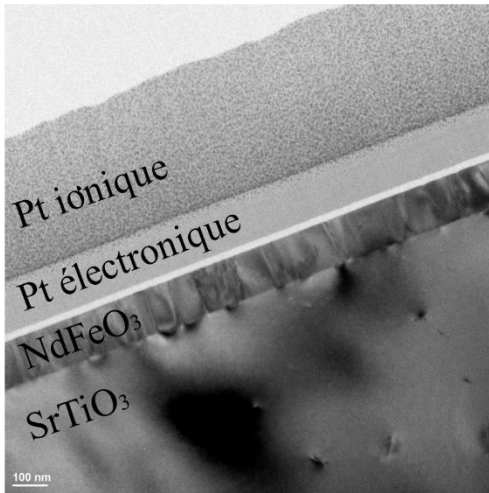
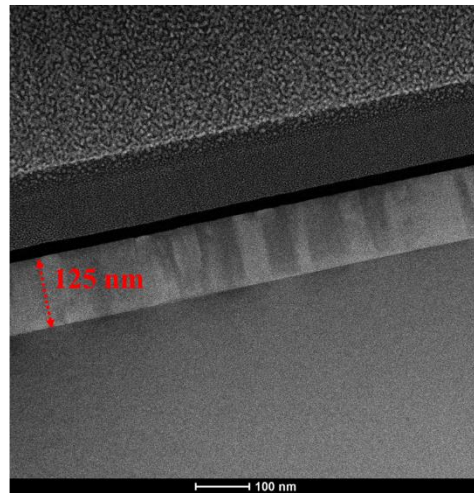


Figure S3: HRTEM analysis of the 12nm NFO thin film.

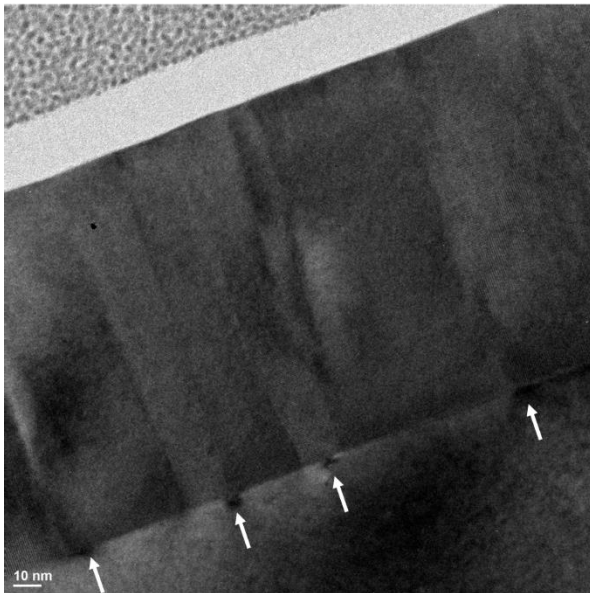
Cross sectional HRTEM image



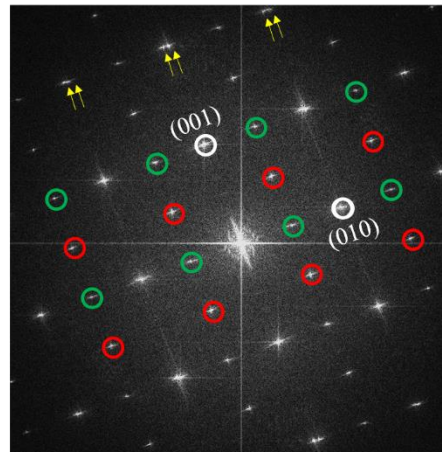
HAADF STEM image



Cross sectional HRTEM image



Optical diffraction pattern (FFT)



### Cross sectional HRTEM image

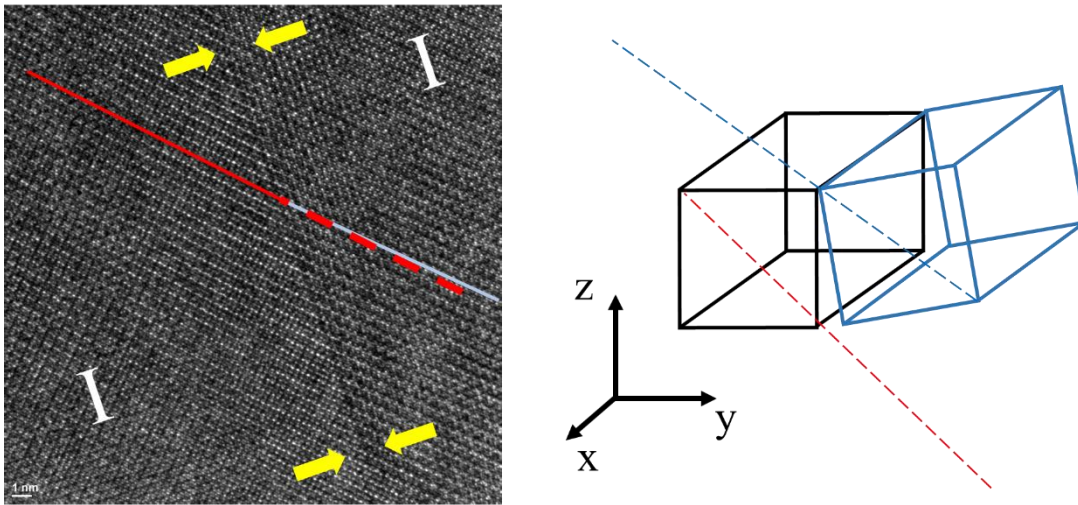


Figure S4 HRTEM analysis of the 125nm NFO thin film. Similarly to the 12nm thin film strain fields located within the SrTiO<sub>3</sub> at the vertical domain walls are also observed. For this 125 nm additional splitting (yellow arrows and drawing showing the tilted lattices of the twins) are observed within the domain I and are discussed in the manuscript.

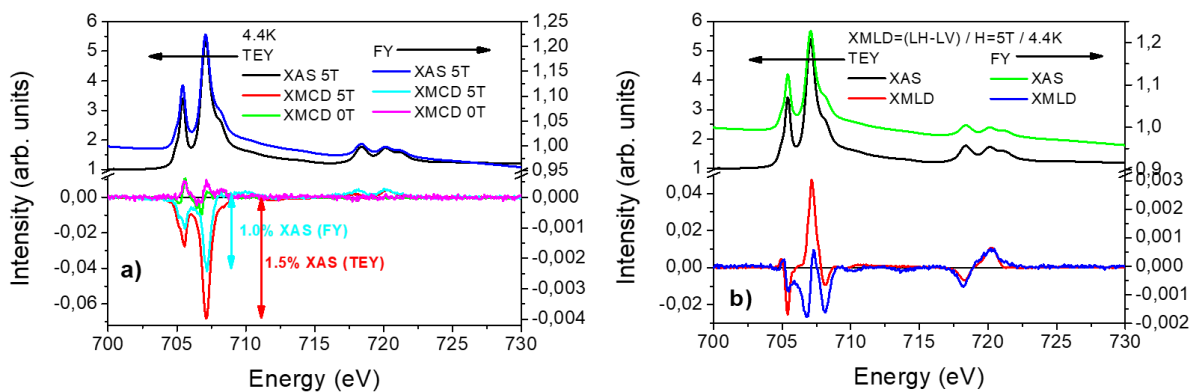


Figure S5. X-ray absorption spectroscopy at Fe L<sub>2,3</sub> edge in total electron and fluorescence yield (respectively TEY and FY) at 4.4K and (a) XMCD: x-ray magnetic circular dichroism (difference between circular right and circular left polarized spectra) at zero and under 5T applied magnetic field. (b) XMLD: x-ray magnetic linear dichroism (difference between linear horizontal and vertical polarized spectra).



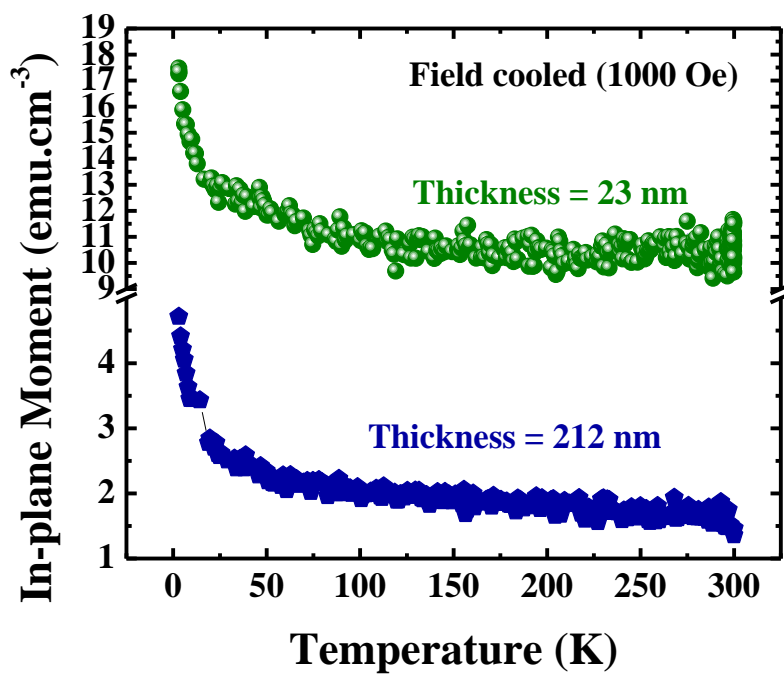


Figure S6. Low temperature (2 K-300 K) IP moment versus temperature for strained film (23 nm) and a relaxed thick film (212 nm).

## **Annexe B : Informations supplémentaires**

### **Anti-polar state in BiFeO<sub>3</sub>/NdFeO<sub>3</sub> superlattices**

M. A. Khaled<sup>1</sup>, D. C. Arnold<sup>2</sup>, B. Dkhil<sup>3</sup>, M. Jouiad<sup>1</sup>, K. Hoummada<sup>4</sup>, M. El Marssi<sup>1</sup>, H. Bouyanfif<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LPMC UR2081, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80000 Amiens, France

<sup>2</sup> School of Physical Sciences, University of Kent, Canterbury, Kent, CT2 7NH, UK

<sup>3</sup> Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS UMR8580, Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), 91190 Gif-sur-Yvette, France

<sup>4</sup>Aix Marseille Univ, CNRS, Université de Toulon, IM2NP, 13397, Marseille, France

---

### **Superlattices growth conditions**

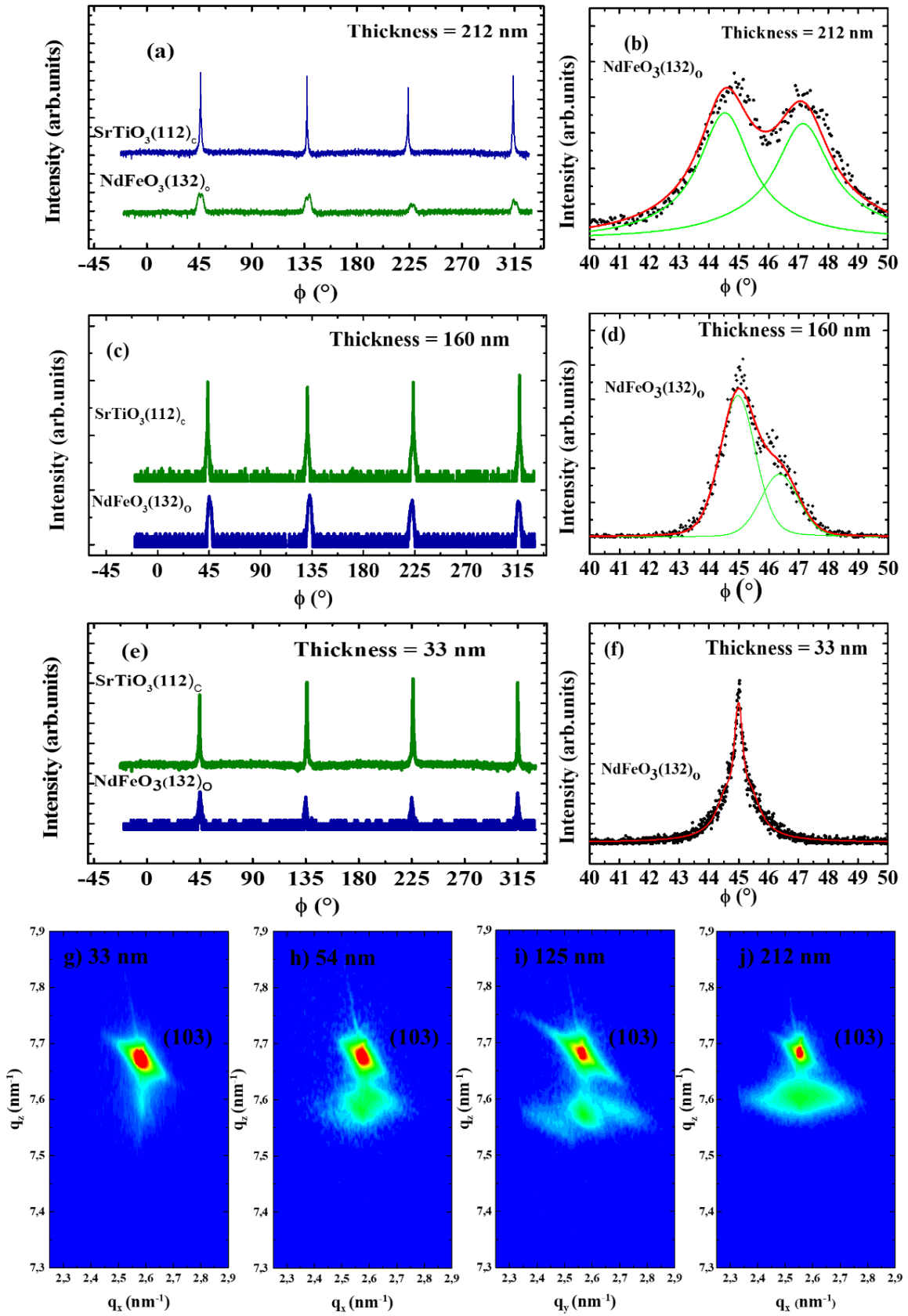
<b>Deposition Parameters</b>	
Targets	BiFe <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub> + NdFeO <sub>3</sub>
Substrate	SrTiO <sub>3</sub> (001)
Laser fluency	1,3 J.cm <sup>-2</sup>
Pulse frequency	4 Hz
Oxygen pressure	5.10 <sup>-2</sup> mbar
Substrate temperature	720 °C
Substrate-target distance	4,5 cm

Table S1: PLD optimized growth conditions of the BFO/NFO superlattices.

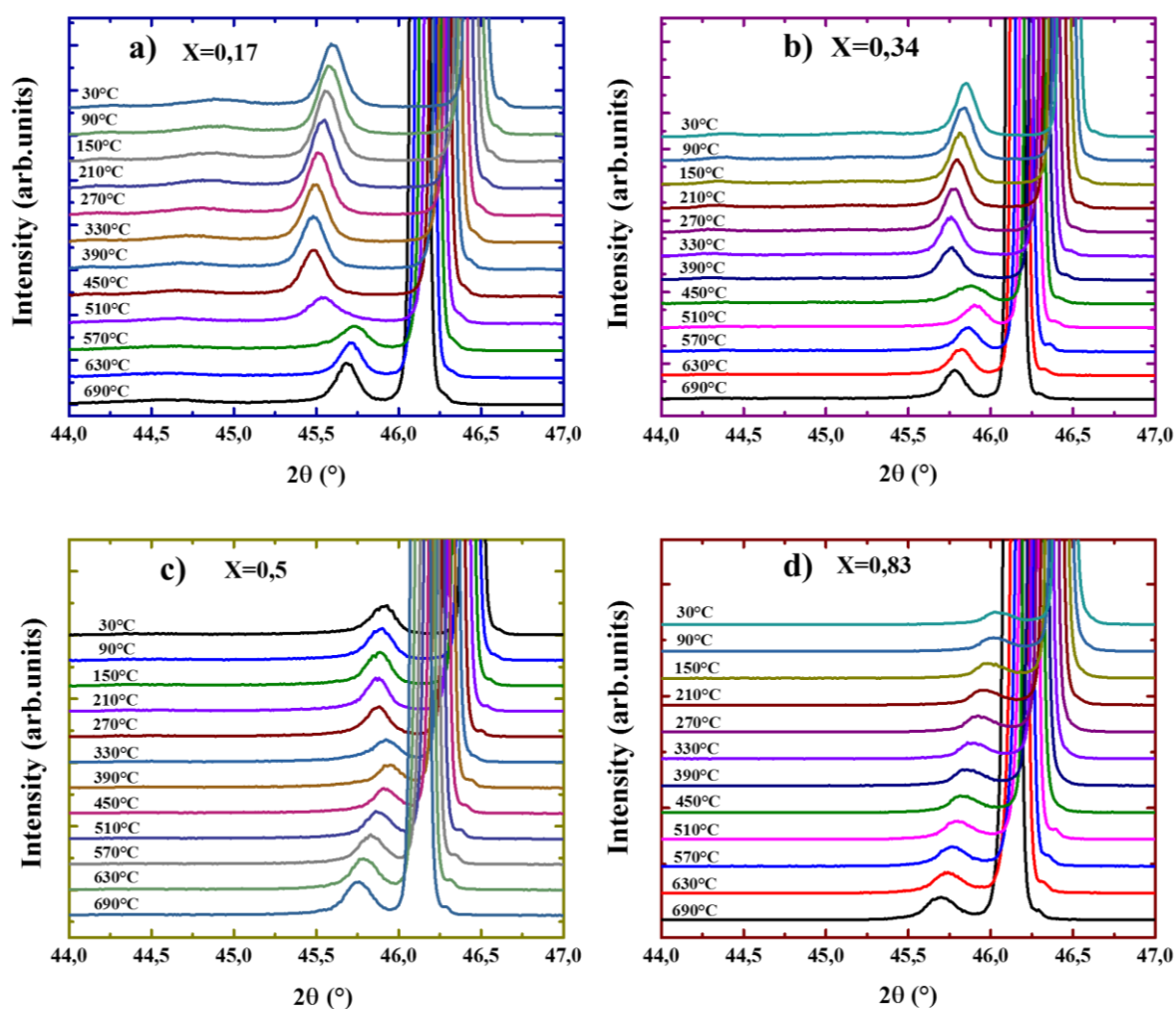
Superlattices Parameters		
First layer	$\text{Bi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{FeO}_3$	
Last layer	$\text{NdFeO}_3$	
Period $\Lambda$ thickness	6,5 nm	
Number of periods	20	
Total thickness	130 nm	

Table S2: Description of the SLs and stacking investigated in this work. The stacking on the right corresponds to a proportion  $x = 0.5$  of NFO in the period.

The figure S1 presents high resolution X-ray diffraction characterizations of epitaxial NFO thin films grown on (001)  $\text{SrTiO}_3$  thin films with different thicknesses. Ultra thin films show a coherent and tetragonal like structure while thicker films present orthorhombic  $\text{Pbnm}$  like twinning both on phi scans and reciprocal space mappings.



**Figure S1.**  $\phi$  scans for the  $(112)_C$  STO and  $(132)_O$  NFO family of planes (C and O indices respectively refer to cubic and orthorhombic systems) for (a) 212 nm (c) 160 nm and (e) 33 nm thick films. (b), (d) and (f) correspond respectively to zoomed in regions at specific angular range and highlight presence for 212 nm and 160 nm and absence of orthorhombic twinning pattern for 33 nm. Note also the larger width of the doublet for the thicker 212 nm compared to 160 nm which suggests an increase in plane misorientation. Reciprocal space mapping around the  $(103)$  STO family of plane for the (g) 33 nm, (h) 54 nm, (i) 125 nm and (j) 212 nm thin film.

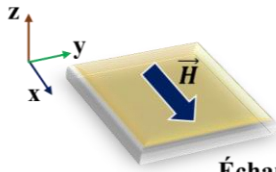


**Figure S2.**  $\theta$ - $2\theta$  diffraction patterns of SLs at different temperatures for (a)  $x = 0.17$  (b)  $x = 0.34$  (c)  $x = 0.5$  and (d)  $x = 0.83$ . SL0 indicates the position of the most intense SL satellite peak. The intense and sharp STO peak on the right of SL0 is cut for clarity.

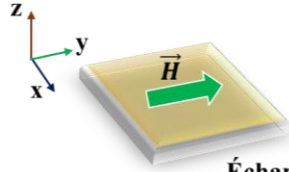
Figure S2 represents the collected  $\theta$ - $2\theta$  diffraction patterns at different temperatures of four SLs. An overall shift of the satellite peaks is observed on heating which corresponds to the thermal expansion (shift to low angle on heating of the SL0 satellite in figure 5 (d) for instance). However, some SLs present anomalies at certain temperatures characterized by shifts to high angles over a finite range of temperatures. It is important to remark that, as expected, the STO peak follows a monotonous shift to low angles on heating (thermal expansion) without any change or anomalies. The anomalies observed on the SLs are thus not due to any modifications of the substrate but related to intrinsic structural phase changes.

# Annexe C : Correction d'hystérésis magnétiques

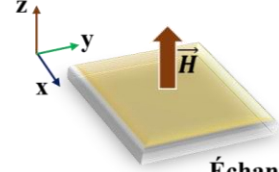
## 1. Cas d'un film mince de 23 nm d'épaisseur :



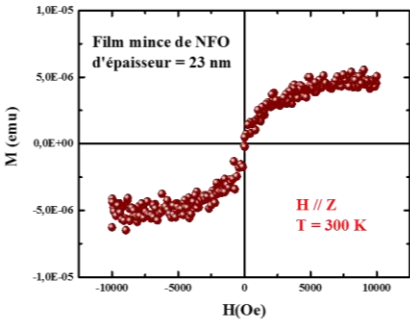
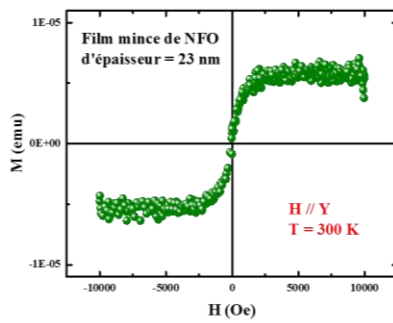
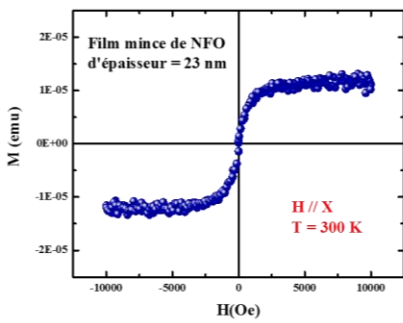
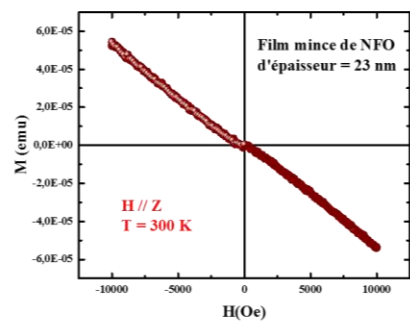
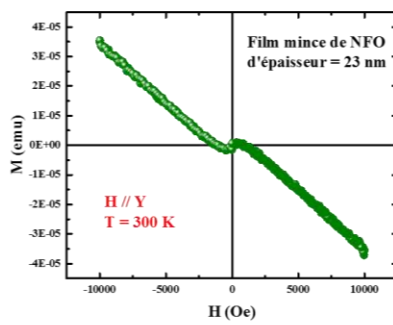
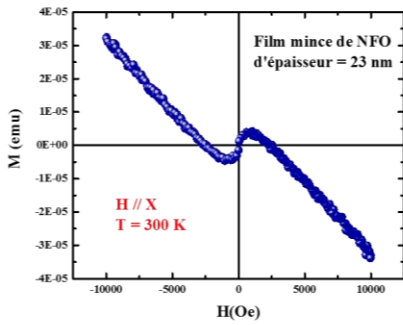
Échantillon



Échantillon



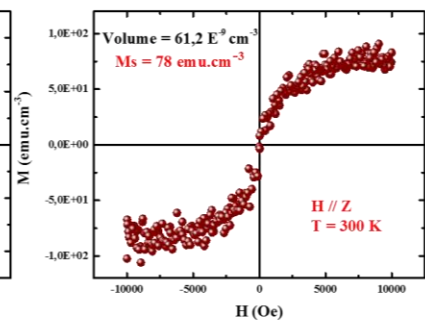
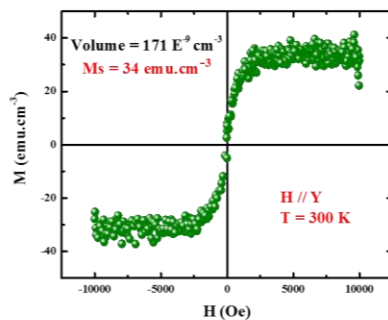
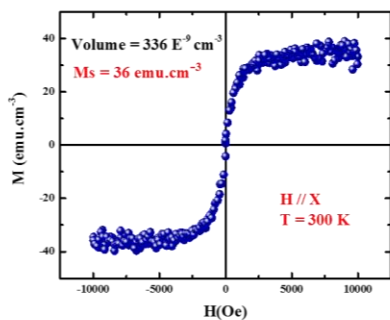
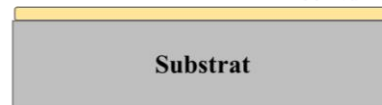
Échantillon



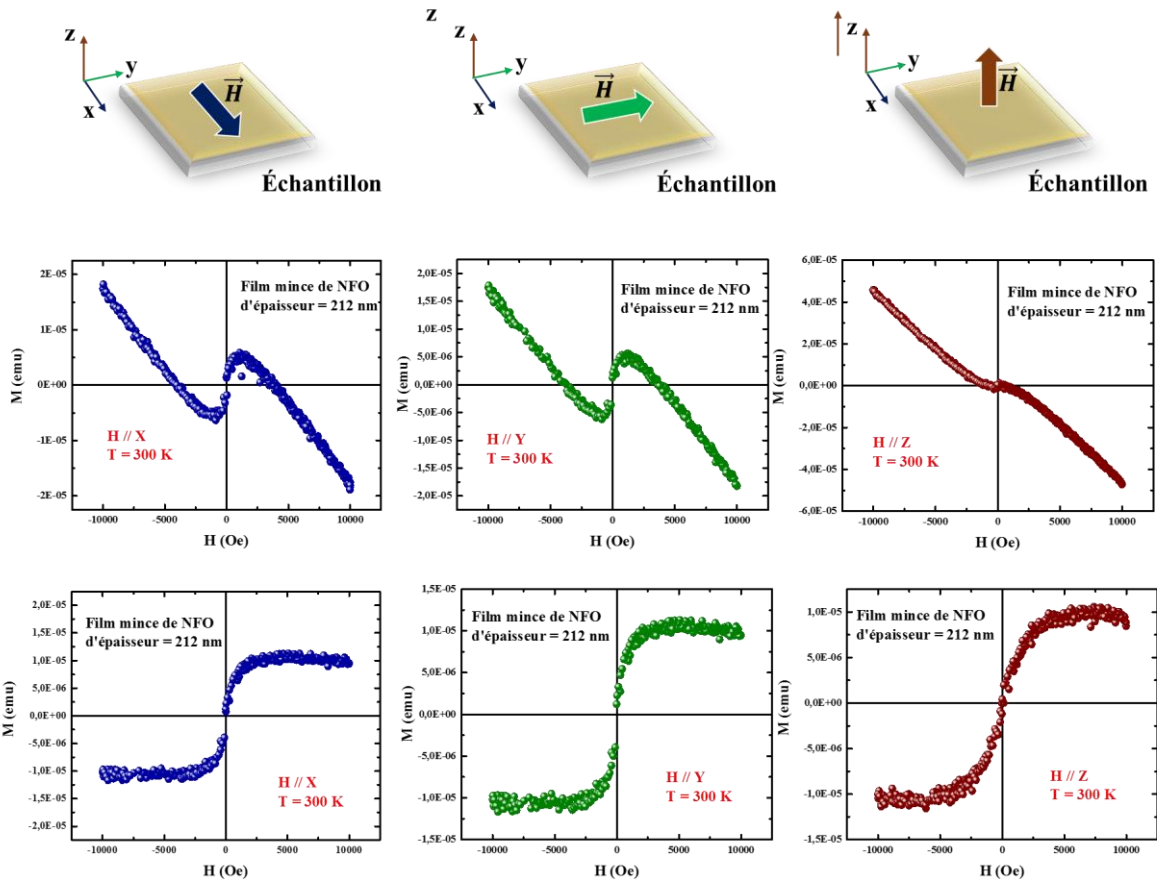
Division par V (volume totale de matière déposée)

$$V = \text{épaisseur} * \text{Surface l'échantillon}$$

Film mince NdFeO<sub>3</sub> (23 nm)



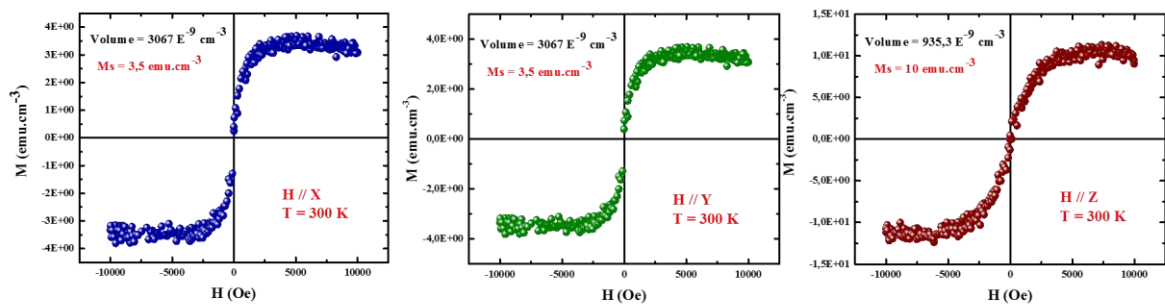
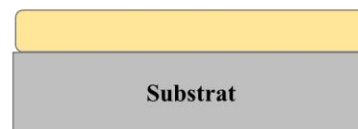
## 2. Cas d'un film mince de 23 nm d'épaisseur



Division par V (volume totale de matière déposée)

$$V = \text{épaisseur} * \text{Surface l'échantillon}$$

Film mince NdFeO<sub>3</sub> (212 nm)







## Résumé

Ce travail a consisté à élaborer par ablation laser des hétérostructures à base de deux oxydes pérovskites  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{NdFeO}_3$ . Nous décrivons en détail le protocole d'optimisation des conditions de dépôt par ablation laser menant à la croissance de couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  dopé à 5 % de Mn sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$ . Des couches minces de  $\text{NdFeO}_3$  ont également été déposées dans les mêmes conditions, permettant la croissance de super-réseaux à base de ces deux matériaux. L'effet d'épaisseur a été étudié pour les couches minces épitaxiées de  $\text{NdFeO}_3$  et a montré une forte anisotropie magnétique avec une aimantation à saturation augmentée en dessous d'une épaisseur critique  $t_c \sim 54$  nm. Nous associons un tel effet aux modifications structurales liées aux changements de symétrie et de structure en domaine. Une symétrie pseudo-quadratique est en effet mise en évidence pour les films les plus fins et une transition vers une symétrie orthorhombique s'opère pour les épaisseurs supérieures à 54 nm. Les mesures à haute température pour un film de 80 nm d'épaisseur ont montré un fort couplage spin-réseau à la température de Néel tandis qu'une instabilité magnéto-structurale est découverte à  $T_1 = 250^\circ\text{C}$  dont l'origine n'est pas comprise. L'étude structurale des super-réseaux  $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$  démontre la présence d'un état anti-polaire et un diagramme de phase température-épaisseur de la couche  $\text{BiFeO}_3$  est proposé. Les propriétés magnétiques ont également été étudiées par VSM indiquant une phase antiferromagnétique proche de celle observée en massif (type G) et la destruction de la cycloïde de spins dans les couches de  $\text{BiFeO}_3$ .

**Mots clés :** Oxydes pérovskites, couches minces, super-réseaux, ablation laser, diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, VSM, antiferromagnétique, transitions de phase.

## Abstract

This thesis deals with heterostructures based on two perovskites oxides  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{NdFeO}_3$ . First, we provide detailed description of the processes leading to successful growth of 5% Mn-doped  $\text{BiFeO}_3$  thin films on  $\text{SrTiO}_3$  substrates by pulsed laser deposition.  $\text{NdFeO}_3$  thin films were also grown at the same conditions, allowing the synthesis of superlattices based on these two materials. Thickness effect was studied for  $\text{NdFeO}_3$  epitaxial thin films and showed a strong magnetic anisotropy with enhanced magnetization below a critical thickness  $t_c \sim 54$  nm. We associate such behaviour with the occurrence of structural modifications related to symmetry and domain pattern changes. A tetragonal like symmetry is indeed evidenced for the thinner films and a transition to orthorhombic symmetry takes place for thickness above 54 nm. Temperature-dependent measurements for an 80 nm thick film highlight a significant spin-lattice coupling at the Néel Temperature while a new magneto-structural instability is discovered at  $T_1 = 250^\circ\text{C}$ . Strain-induced phenomena are investigated in  $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$  superlattices as a function of relative proportion in the period. An anti-polar state is evidenced and a temperature-thickness  $\text{BiFeO}_3$  phase diagram is proposed. Magnetic properties were also investigated by VSM and show a bulk like antiferromagnetic state (G type) and a disappearance of the spin cycloid within the  $\text{BiFeO}_3$  layers.

**Keywords:** Perovskite oxides, thin films, superlattices, pulsed laser deposition, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, VSM, antiferromagnetic, phase transitions.