II – Des composés massifs aux couches minces

Wilfrid Prellier (prellier@ensicaen.fr), Mangala P. Singh, Charles Simon et Bernard Raveau

Laboratoire CRISMAT, CNRS UMR 6508, ENSICAEN, 6 Bld Maréchal Juin, 14050 Caen

L'élaboration des matériaux multiferroïques sous forme de couches minces permet l'obtention de phases chimiques métastables ou sous contrainte, et la conception de nouveaux matériaux artificiels, composites ou multicouches, ouvrant une voie très prometteuse pour les applications dans l'électronique intégrée.

La demande croissante d'appareils électroniques sophistiqués embarqués, portables ou insérables dans d'autres systèmes, a conduit l'industrie microélectronique à fabriquer des circuits intégrés de plus en plus petits, avec des fonctions de plus en plus complexes. Cette complexité croissante incite au développement de matériaux multifonctionnels, combinant des fonctionnalités connues en un seul composé.

Des matériaux très intéressants dans ce contexte sont les oxydes multiferroïques, lesquels sont simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques (voir article précédent). La ferroélectricité et le ferromagnétisme de ces matériaux peuvent être couplés au point que l'aimantation peut être modifiée par un champ électrique, et la polarisation électrique par un champ magnétique. Dans la plupart des cas, ce couplage magnéto-électrique a lieu *via* une interaction avec les propriétés élastiques : par exemple, la magnétostriction du matériau aimanté induit une contrainte qui se traduit en polarisation par l'effet piézoélectrique [1, 2].

L'utilisation de matériaux multiferroïques dans de futures mémoires MRAMs permettrait de stocker des données magnétiquement, et les lire et écrire électriquement. On combinerait la robustesse du stockage magnétique avec la polyvalence et la résolution spatiale de l'écriture par une pointe électrique, en utilisant un seul matériau multifonctionnel. Alternativement,

on pourra concevoir des mémoires à quatre états, de capacité supérieure aux mémoires actuelles.

Matériaux massifs

Les matériaux multiferroïques ont été étudiés depuis les années 1950, avec les travaux de Smolensky *et al.* sur les pérovskites pseudo-cubiques $\text{Pb}_2(\text{M}, \text{M}')_2\text{O}_6$, où $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Co}$ et $\text{M}' = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}$ [3]. Dans la décennie suivante, Ascher *et al.* mirent pour la première fois en évidence un effet ferromagnéto-électrique dans la boracite $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [4]. Mais ce n'est qu'au début des années 2000 que de nouvelles études ont été entreprises, sur des composés manganites pérovskites de type AMnO_3 . On en connaît deux grandes familles : BiMnO_3 (BMO) et REMnO_3 (où RE indique un élément de type terre rare).

Comme détaillé dans l'article précédent, la relative rareté des matériaux multiferroïques vient du fait que la plupart des composés ferromagnétiques et antiferromagnétiques ont une structure cristalline centro-symétrique, ce qui exclut toute propriété ferroélectrique. Cette symétrie est levée dans le BMO par la distorsion monoclinique due au déplacement de l'ion Bi^{3+} . La famille des composés REMnO_3 se décline en deux classes avec des propriétés différentes. Dans les pérovskites orthorhombiques TbMnO_3 et DyMnO_3 , c'est la mise en ordre magnétique qui induit une distorsion structurale

La technique de dépôt par laser pulsé

Le dépôt par laser pulsé, aussi désigné « ablation laser », permet la croissance de phases d'oxydes en tirant parti du fait que le processus est un phénomène hors d'équilibre. Cette technique peut donc être utilisée pour la stabilisation de structures métastables, déposées à des températures relativement basses. Le principe en est montré dans la figure ci-contre.

Une cible d'un matériau donné, possédant le plus souvent la composition cationique désirée, est irradiée par un faisceau laser focalisé (typiquement KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$). L'ablation a lieu grâce à la conjonction de températures et de pressions extrêmes et très inhabituelles, créées pendant la courte durée de l'impulsion laser (20 ns). Au-dessus du seuil d'ablation, des particules de différentes natures sont éjectées de la surface et transférées vers le substrat au travers d'un plasma. La croissance du film a lieu par condensation du plasma sur un substrat placé en vis-à-vis et maintenu à haute température ($> 600^\circ\text{C}$). Le nombre d'impulsions du laser détermine l'épaisseur du film. La cristallisation de celui-ci dépend essentiellement de l'énergie du laser, de la température de dépôt et de la pression d'oxygène dans l'enceinte. La technique a d'abord été développée pour les supraconducteurs à haute température critique et pour les manganites à magnéto-résistance géante ; elle est maintenant utilisée pour le dépôt de matériaux multiferroïques.

Figure 1 : (a) Évolution des cycles de polarisation en fonction du champ électrique pour un film mince de BiFeO_3 déposé sur un substrat de SrTiO_3 , montrant une valeur de la polarisation à saturation ($60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) supérieure d'un ordre de grandeur par rapport au composé massif, confirmant l'influence du substrat et du processus de fabrication sous forme de films minces. (b) Diagramme de phase pression-température de dépôt pour des films de BiFeO_3 . La fenêtre de stabilisation (cercles) de la phase BiFeO_3 est très réduite. Figures adaptées d'après [5, 6] et H. Béa et al., Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 072508.

et l'apparition d'une faible polarisation électrique. Ainsi, il a été démontré récemment par Kimura *et al.* que, dans TbMnO_3 la phase ferroélectrique coexiste avec une structure magnétique en spirale avec modulation transverse, qui joue un rôle clef dans la levée du centre de symétrie (voir fig. 1c de l'article de J. Kreisel *et al.*, p. 12). Dans les manganites hexagonaux de terres rares REMnO_3 avec $\text{RE} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$, c'est la frustration géométrique de la structure hexagonale qui donne lieu à la ferroélectricité. Les bipyramides MnO_5 qui caractérisent la structure sont inclinées de telle manière que les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas. Le composé YMnO_3 devient ferroélectrique en dessous d'environ 900 K et antiferromagnétique vers 70 K. D'autres composés intéressants sont les vanadates $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ et $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [8], où le magnétisme vient des cations Ni^{2+} ou Co^{2+} . Dans ces composés, deux phases magnétiques incommensurables apparaissent en fonction de la température, ainsi qu'une phase antiferromagnétique commensurable. La phase incommensurable de basse température présente un moment ferroélectrique qui peut être renversé par un champ magnétique. C'est le caractère magnétique hautement frustré de ces oxydes qui est à l'origine de leurs propriétés complexes.

Actuellement, le nombre de matériaux multiferroïques reste très limité. La difficulté principale des matériaux massifs est que les effets intéressants observés jusqu'ici sont le plus souvent trop faibles, ou se manifestent à des températures trop basses pour être utilisables dans les dispositifs industriels. De plus, il y a les problèmes de synthèse : le BMO, par exemple, doit être élaboré sous haute pression (5 GPa), ce qui en limite les applications.

Couches minces

C'est là que la fabrication des oxydes multiferroïques sous forme de couches minces, incontournable lorsqu'il s'agit de leur intégration dans des dispositifs, notamment en microélectronique, présente de nombreux intérêts. Premièrement, les méthodes de dépôt de couches minces permettent l'élaboration de phases chimiques métastables ou de phases sous contrainte. Cette contrainte peut être contrôlée par l'adaptation plus ou moins bonne du paramètre de maille à celui du substrat. Au-delà, ces méthodes permettent la conception de nouveaux matériaux artificiels. Des résultats récents montrent qu'à l'état de couches minces, il est possible de synthétiser des super-réseaux de matériaux magnétiques et ferroélectriques, ce qui permet de générer de nouveaux multiferroïques et de se rapprocher de possibles applications.

Compte tenu de la difficulté à isoler de nouvelles phases, des méthodes de plus en plus complexes ont été nécessaires pour la synthèse de films minces d'oxydes multiferroïques, dont un grand nombre ont une faible stabilité. Un procédé de choix, qui est largement utilisé dans les laboratoires, est le dépôt par laser pulsé (voir encadré, p.14).

Le principal matériau qui a été étudié sous forme de couches minces est le composé BiFeO_3 (ou BFO) [5]. Les premiers travaux, réalisés par l'équipe de l'Université du Maryland (États-Unis) et qui ont suscité l'intérêt pour ces matériaux, ont montré que sous forme de couche mince, la polarisation électrique spontanée du BFO, $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (fig.1a), était bien plus importante que sous forme massive, $6,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. L'aimantation est également plus grande dans le cas d'un film mince.

Récemment, des études publiées par l'UMR Thales/CNRS, ainsi que par l'Université de Cambridge, ont montré que ces anomalies sont très certainement liées à un déficit en oxygène [6]. Du point de vue de la croissance, il apparaît que de nombreux paramètres influent sur la qualité des films. Par exemple, il a été montré que la pression d'oxygène et la température de dépôt jouent un rôle primordial ; une phase pure n'est obtenue que dans une gamme très restreinte de températures et de pressions, située autour de 580°C et 0,01 mbar (fig. 1b). On constate que la présence de phases parasites, formées dans des conditions de croissance non optimales, dégrade fortement les propriétés multiferroïques (comme par exemple l'aimantation) des films. Enfin, les films minces de BFO, correctement oxygénés (c'est-à-dire sans phase parasite), présentent un très faible moment magnétique (de l'ordre de $0,01 \mu_B$ / formule unité), du même ordre de grandeur que le matériau massif, confirmant qu'une valeur élevée de l'aimantation (donc un caractère ferro-magnétique) est due aux phases parasites. Néanmoins, ce composé reste un très bon ferroélectrique (jusqu'à une épaisseur de 2 nm en couche mince), avec une polarisation proche de celle de $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$. Actuellement, les recherches de matériaux s'orientent vers l'optimisation de nouveaux composés comme les manganites hexagonales ; une autre voie consisterait à doper un matériau métallique avec un élément ferroélectrique.

Multiferroïques artificiels

Nous en venons maintenant au concept de la « propriété produite », obtenue par la mise en contact, de manière artificielle, de deux matériaux, ferroélectrique et ferro-magnétique, le tout sous forme de films

Références

- [1] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162** (1994) 317, et **221** (1999) 9.
- [2] W. Prellier *et al.*, *J. Phys. Condens. Mat.* **17** (2005) R803.
- [3] G.A Smolensky *et al.*, *Sov. Phys. Solid State* **1** (1959) 149, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser Fiz.* **25** (1961) 1333.
- [4] E. Ascher *et al.*, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 1404.
- [5] J. Wang *et al.*, *Science* **299** (2003) 1719.
- [6] W. Eerenstein *et al.*, *Science* **307** (2005) 1203a.
- [7] J. Van Suchtelen, *Philips Research Reports* **27** (1972) 28.
- [8] H. Zheng *et al.*, *Science* **303** (2004) 661.
- [9] M.P. Singh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 022505.
- [10] <http://www.macomufi.eu/>

Figure 3 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour un super-réseau obtenu par l'empilement alterné de 4 mailles du composé ferromagnétique ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) et de 4 mailles du composé ferroélectrique (BaTiO_3). En insert, est indiquée l'évolution de la capacité en fonction de la température d'un film mince de BaTiO_3 de même épaisseur. La transition n'est pas très nette, ce qui est dû aux contraintes du substrat. On remarque que l'anomalie sur la courbe d'aimantation apparaît au voisinage de la température de Curie ferroélectrique (370 K), confirmant le couplage.

Remerciements

De nombreuses personnes ont également participé à ce travail, dont : L. Méchin (GREYC, ENSICAEN) et B. Mercey (CRISMAT, ENSICAEN), ainsi que L. Bizouarne dans la préparation du manuscrit. Ces recherches sur les matériaux multiferroïques sont effectuées dans le cadre du réseau européen d'excellence FAME et du STREP MaCoMuFi [10] soutenu par la Commission Européenne et le CNRS.

Figure 2 : (a) Schéma de principe de la propriété produite. Les flèches indiquent la nature du couplage entre les différents types de propriétés. (b, c) Représentation schématique des structures obtenues à partir de deux phases distinctes : (b) nano-composite, (c) super-réseau.

minces. Dans cette configuration, le moment ferroélectrique du premier matériau est engendré par la déformation due à l'effet du ferromagnétisme du second matériau sur le réseau cristallin (fig. 2a). La piézoélectricité du matériau ferroélectrique fait que celui-ci est polarisé électriquement sous l'action de la contrainte mécanique exercée par le ferromagnétique. Réciproquement, le matériau ferroélectrique se déformera mécaniquement lorsqu'on appliquera un champ électrique, et, en se déformant, agira sur le ferromagnétique. Cette notion a été développée dans les années 1970 par les Laboratoires Philips pour préparer des composites [7]. Le groupe de l'Université du Maryland a adapté cette stratégie aux films minces [8] en déposant, par ablation laser, un matériau composite ayant une phase ferromagnétique (le spinelle CoFe_2O_4) et une phase ferroélectrique (BaTiO_3).

La structure schématique « auto-assemblée », représentée dans la figure 2b, montre que la structure spinelle est répartie de façon ordonnée à l'intérieur de la matrice pérovskite. En contrôlant la croissance, on peut indifféremment obtenir des cylindres de spinelle dans une matrice de pérovskite ou inversement. Du point de vue des propriétés, les chercheurs du Maryland obtiennent une anomalie sur la courbe d'aimantation, à la même température que la transition ferroélectrique de BaTiO_3 . Cela confirme la corrélation entre propriétés ferroélectriques et magnétisme.

Une autre façon d'utiliser la notion de « propriété produite » est de réaliser des super-réseaux, c'est-à-dire des empilements de deux matériaux le long de l'axe de croissance du film (fig. 2c). Cette approche a été développée par de nombreux laboratoires, dont le CRISMAT, le LPS (Orsay), l'Université de Genève, et à Darmstadt, pour la production de nouveaux matériaux supraconducteurs. Elle est maintenant adoptée pour les matériaux multiferroïques, produits en réalisant des hétérostructures alternant, à l'échelle de la maille atomique, des couches ferroélectriques et ferromagnétiques. De nouveau,

la phase ferroélectrique peut être le BaTiO_3 . Pour la phase ferromagnétique, on choisit un manganite à magnéto-résistance colossale, comme $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [9]. Les premiers résultats montrent que l'on peut effectivement obtenir des multicouches de très bonne qualité, présentant simultanément des propriétés ferromagnétiques et une forte constante diélectrique. Notamment, on observe une anomalie sur la dépendance en température de l'aimantation, à une température proche de la transition du composé ferroélectrique (fig. 3). Cela suggère un couplage ferroélectrique/magnétique, similaire à ce qui avait été reporté dans les films obtenus à partir de l'approche « matériau composite ».

Conclusion

Un regain d'intérêt est apparu depuis quelques années pour l'étude des matériaux multifonctionnels. Parmi ces matériaux, les composés multiferroïques, qui sont simultanément ferromagnétiques et ferroélectriques, font actuellement l'objet de nombreuses études dans la communauté scientifique, car ils sont susceptibles d'être utilisés pour des applications dans l'électronique intégrée, comme les mémoires à « 4 états ». Cet intérêt croissant est largement confirmé par le nombre de publications parues ces dernières années. Du point de vue de la recherche de matériaux, la préparation de nouveaux composés métastables stabilisés grâce aux contraintes, ainsi que des matériaux « composites » sous forme de films minces en contrôlant précisément la croissance, présente une voie très prometteuse. ■