

Comprendre la conductivité électronique d'un oxyde magnétique grâce à une microscopie électronique résolue à l'atome près

Novembre 2013

La spectro-microscopie électronique résolue à l'échelle atomique d'un film mince de titanate de fer déficient en oxygène révèle pour la première fois l'existence d'un ordre dans l'état de charge des ions fer caractérisé par une forte modulation de la distribution des ions Fe^{2+} . Cette distribution de charges permet de mieux comprendre les propriétés magnétiques et le transport des charges électriques de ce « semiconducteur artificiel » étudié en spintronique, et également présent dans la croûte terrestre.

Les oxydes de fer, comme ceux des autres métaux de transition, présentent des propriétés physiques variées et peuvent être supraconducteurs à haute température, thermoélectriques, multiferroïques, ou encore présenter des transitions métal-isolant. Ces propriétés résultent de l'existence de fortes interactions entre la densité de charge, le réseau cristallin et les degrés de liberté orbitaux et de spin électronique. Maîtriser ces propriétés et concevoir de nouveaux matériaux aux spécificités contrôlées nécessite de connaître très précisément la structure et l'organisation de ces oxydes. C'est ce que vient de réaliser une équipe de physiciens du Groupe d'Etudes de la Matière Condensée - GEMaC (CNRS / Univ. Versailles St Quentin en Y.), du Laboratoire de Physique des Solides - LPS (CNRS / Univ. Paris-Sud), du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales - CEMES (CNRS) et de l'Université de Cork en mesurant pour la première fois, à l'atome près par microscopie électronique, la distribution de l'état de charge du fer et du titane dans un film mince monocristallin de titanate de fer déficient en oxygène $Fe_{2-x}Ti_xO_{3-d}$. Ces mesures, interprétées par une modélisation théorique, permettent de mieux comprendre le magnétisme et la conduction électronique de ce matériau. Ces travaux éclairent d'un nouveau jour les propriétés géomagnétiques de ce composé que l'on retrouve dans la croûte terrestre et permettent d'envisager son utilisation pour des applications de spintronique. Ce travail est publié dans la revue *Physical Review Letters*.

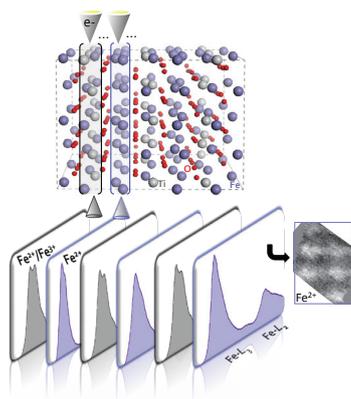


Illustration du principe de la mesure de "spectro-microscopie électronique à l'échelle atomique" : le faisceau électronique (venant du dessus) de largeur sub-nanométrique, interagit avec les colonnes d'atomes du cristal et en sortie est analysé en spectroscopie de perte d'énergie (spectres en bas). Ces derniers sont des signatures de l'état de valence (2+/3+) des colonnes de fer. Une carte spatiale "vue du dessus" de chaque valence est reconstituée (bas à droite)

Pour obtenir ces résultats, les physiciens ont travaillé sur le titanate de fer $Fe_{2-x}Ti_xO_{3-d}$ en films minces monocristallins rendus intentionnellement déficitaires en oxygène. Cette déficience induit la présence de porteurs de charges libres, rendant ce matériau semiconducteur alors qu'il est naturellement isolant. Dans ce matériau le fer et le titane peuvent se trouver dans divers états d'oxydation: Fe^{2+} et Fe^{3+} pour le fer et Ti^{3+} et Ti^{4+} pour le titane. Ce matériau cristallisé est préparé sous forme d'une «tranche» ultramince, judicieusement découpée dans le cristal, de telle sorte que les atomes soient «vus» quasiment alignés par le faisceau électronique. Ces colonnes d'atomes sont alors observables en «vue de dessus» au moyen d'un microscope électronique à transmission. L'analyse de ces observations, dont la résolution est meilleure que la taille d'un atome, a mis en évidence un ordre de charge inattendu sur les colonnes de fer. Une analyse théorique étaye cette observation directe en présence de lacunes d'oxygène, la valence des ions titane reste stable, alors que celle du fer s'ordonne selon un axe cristallographique préférentiel, associé à l'ordre des ions titane dans la structure. Complété par les mesures magnétiques et de transport électronique, l'arrangement atomique complexe de cette structure magnétique a été révélé : des empilements de plans riches en fer portent à la fois l'ordre ferromagnétique et la valence mixte Fe^{2+}/Fe^{3+} source de conduction électronique, et de plans mixtes Fe/Ti, réalisent essentiellement le couplage magnétique interplan. Cette étude ouvre une nouvelle voie vers la polarisation en spin des porteurs de charge dans les hétérostructures artificielles à base d'empilement de plans riches en fer et ceux mixtes Fe/Ti.

Ces résultats sont le fruit d'une collaboration associant (i) les avancées technologiques en termes de maîtrise de la croissance d'oxydes complexes et fonctionnels par dépôt par laser pulsé sous ultraviolette (équipe du laboratoire GEMaC) (ii) les récents développements instrumentaux en spectro-microscopie électronique permettant aujourd'hui d'aller sonder localement la structure chimique et électronique jusqu'à Angström (équipes du LPS d'Orsay et du CEMES de Toulouse) et (iii) les nouveaux progrès dans le domaine des calculs numériques (calculs *ab initio*) afin de prédire au mieux la structure de bande de ces oxydes déficitaires en oxygène (Dr. M. Nolan du Tyndall National Institute du Cork University College).

En savoir plus

Direct evidence of Fe^{2+}/Fe^{3+} charge ordering in the ferrimagnetic hematite-ilmenite $Fe_{1.35}Ti_{0.65}O_{3.5}$ thin films, L. Bocher¹, E. Popova², M. Nolan³, A. Gloter¹, E. Chikoidze², K. March¹, B. Warot-Fonrose⁴, B. Berini², O. Stéphan¹, N. Keller², et Y. Dumont², *Physical Review Letters*

• Vous pouvez consulter cet article sur la [base d'archives ouvertes HAL](#)

Contact chercheur

Yves Dumont, Professeur à l'Université Versailles St Quentin en Yvelines (UVSQ)

Alexandre Gloter, Chargé de recherche CNRS

Informations complémentaires

- ¹ Laboratoire de Physique des Solides (LPS)
- ² Groupe d'Etudes de la Matière Condensée (GEMaC)
- ³ Tyndall National Institute, University College Cork, Ireland
- ⁴ Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES)