



**Soutenance de thèse  
Maud Nemoz**



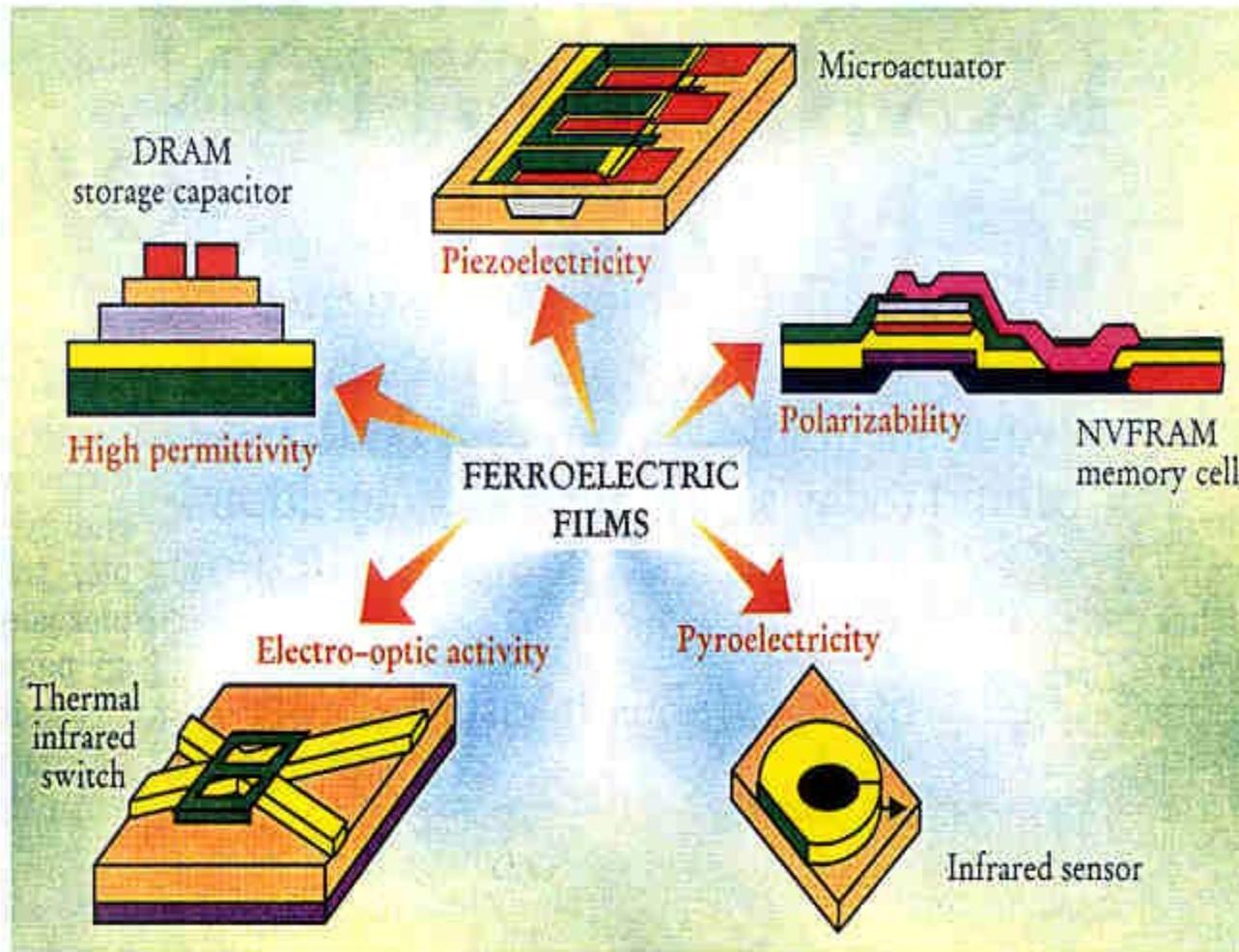
**Étude nano-structurale de  
superréseaux d'oxydes  
ferroélectriques**

**Laboratoire de Cristallographie de Grenoble  
Co-direction : J-L. Hodeau et E. Dooryhée  
Collaboration LMGP**

# Plan de l'exposé

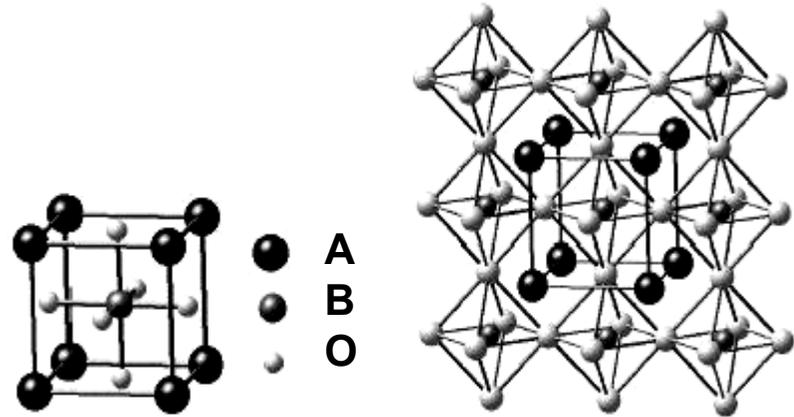
1. Motivations
2. Méthodes d'élaboration et d'analyse structurale
3. Microstructure de super-réseaux  $\text{SrTiO}_3$  /  $\text{BaTiO}_3$
4. Étude de super-réseaux  $\text{PbTiO}_3$  /  $\text{BaTiO}_3$
5. Conclusions et perspectives

## Applications des films ferroélectriques

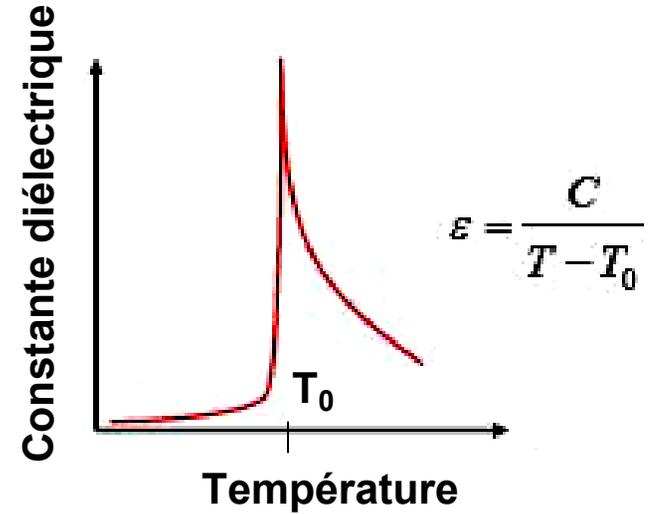
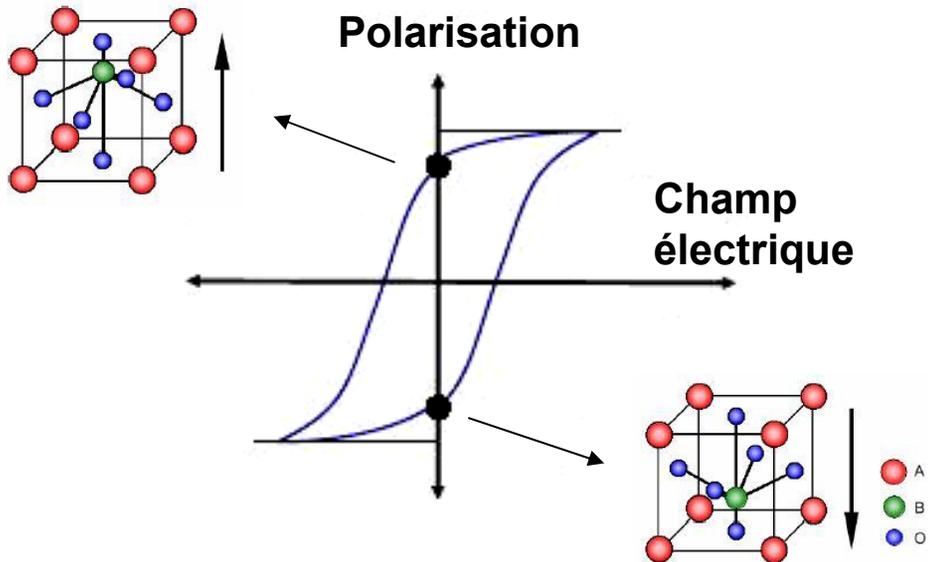


- $\text{PbTiO}_3$
- $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
- $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$
- $\text{SrTiO}_3$
- $\text{BaTiO}_3$
- $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$

- **Structure pérovskite**  
 **$ABO_3$**



- **Propriétés des matériaux ferroélectriques**



## Associer 2 matériaux aux propriétés différentes

- **SrTiO<sub>3</sub>**

pérovskite cubique (  $a_{STO}^{massif} = 3,905 \text{ \AA}$  )  
paraélectrique à température ambiante

- **BaTiO<sub>3</sub>**

pérovskite quadratique (  $a_{BTO}^{massif} = 3,995 \text{ \AA}$ ,  $c_{BTO}^{massif} = 4,034 \text{ \AA}$  )  
ferroélectrique à température ambiante

- **(SrTiO<sub>3</sub> /BaTiO<sub>3</sub>)<sub>N</sub>**

Empilement de N bi-couches { SrTiO<sub>3</sub> + BaTiO<sub>3</sub> }  
Faibles désaccords de maille : 2,3 % (couches), qq % (substrat)  
Multicouche épitaxiée



**Modification locale de la structure**

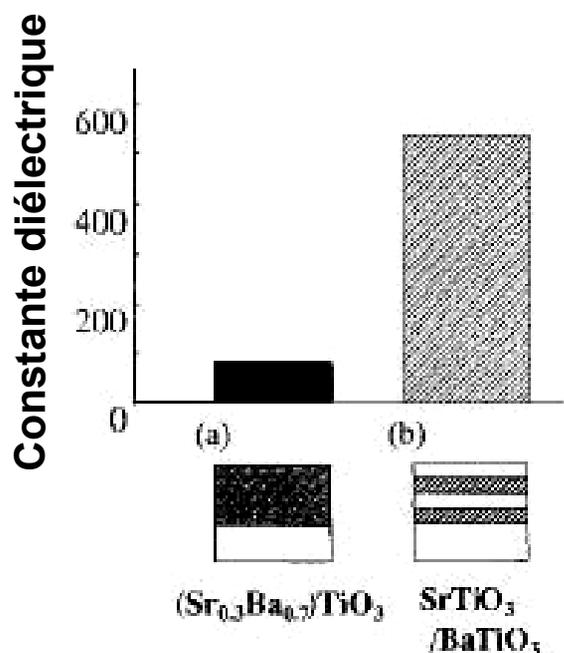
**Rôle des interfaces**



**Modification des propriétés physiques**

## Intérêt :

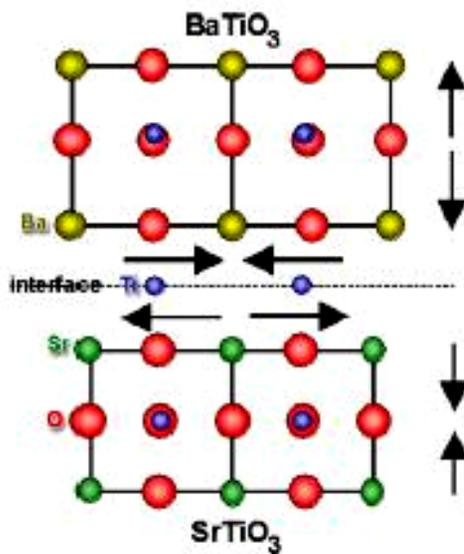
Constante diélectrique plus élevée que la solution solide



Tabata, 1997

## Problématique :

Influence de la structure sur les propriétés ?



Décrire finement la microstructure

## Difficultés :

propriétés physiques



Paramètres de maille a et c (STO), a et c (BTO)



DRX

positions des raies

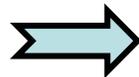
## Diffraction des rayons X

Positions → symétrie de Bravais, dimensions de la maille

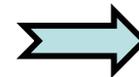
Intensités → motif atomique de la maille

Profils de raie → taille du cristal, microstructure (défauts)

1 jeu de  
paramètres  
morphologiques



équation de  
Laüe modifiée



positions  
intensités  
formes des raies



Défauts, taille de domaines : la microstructure  
systèmes oxydes

## 2. Méthodes d'élaboration et d'analyse structurale

# Élaboration des super-réseaux

- **MOCVD**

LMGP, J. Lindner, R. Pantou, M. Nemoz

**Grandes surfaces**

**Géométries complexes**

**Vitesse de dépôt élevée**

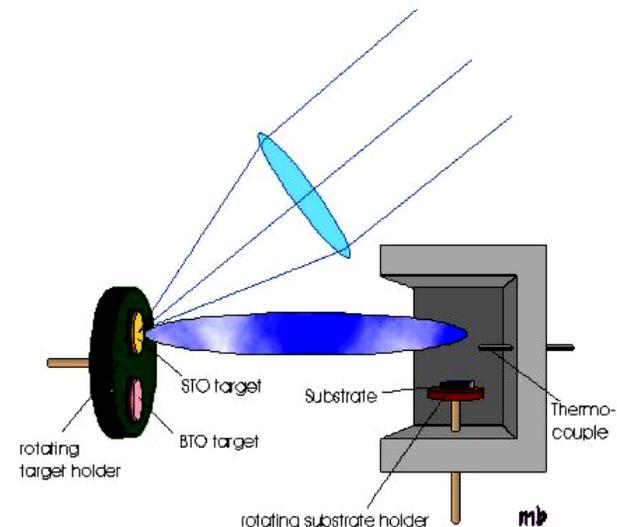
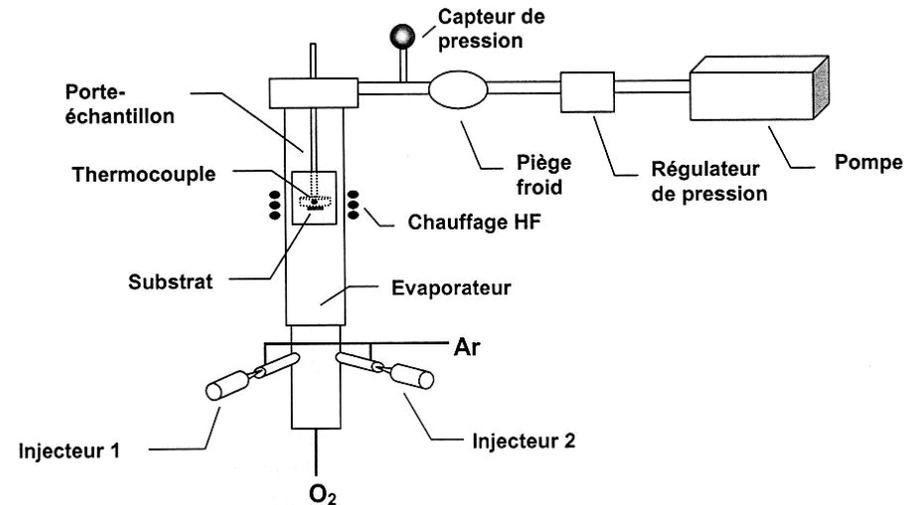
- **PLD**

IFW, Dresde, G. Köbernik

LPMC, Amiens, F. LeMarrec

**Transfert stoechiométrique**

**Vitesse de dépôt élevée**



# Les techniques d'analyse structurale

- DRX laboratoire: texture et (00L)
- DRX synchrotron: (00L)
- Cartographies (hkl)
- Réflectivité
- Diffraction anormale
- MET, EELS

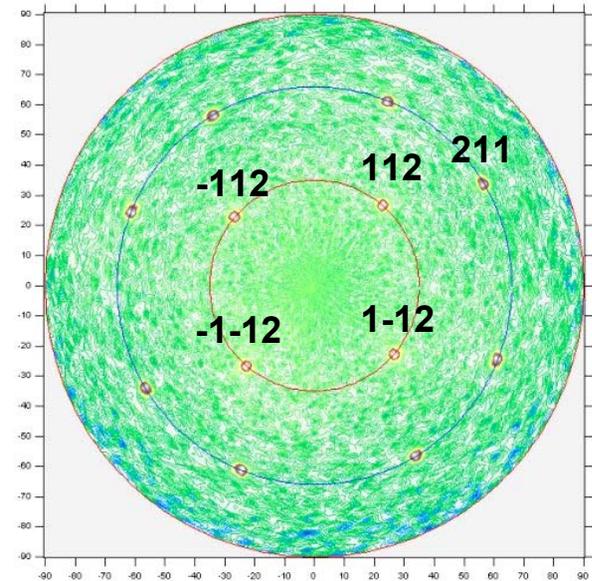
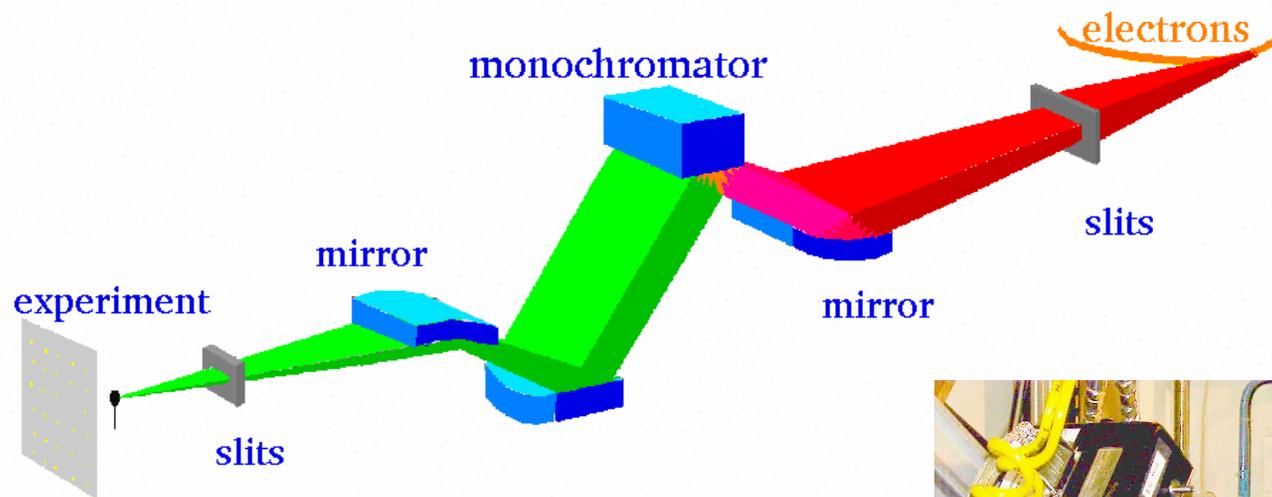
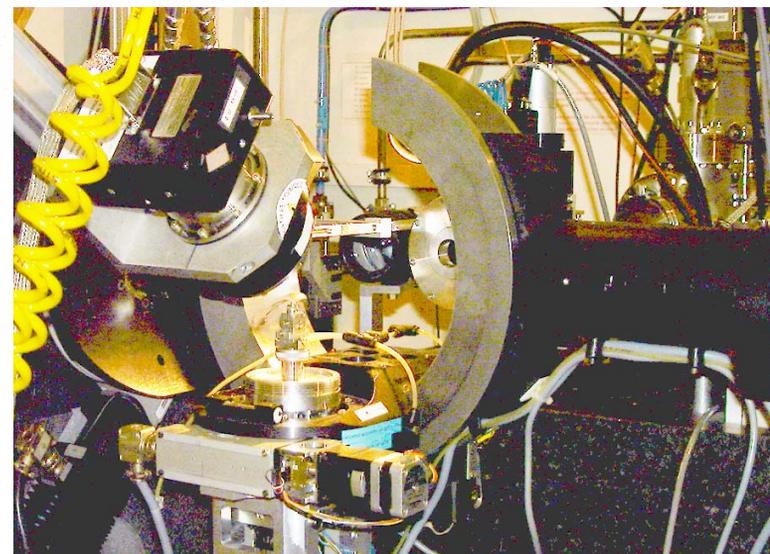


Figure de pôles montrant l'épitaxie du super-réseau  $(\text{STO}_{50 \text{ \AA}} / \text{BTO}_{15 \text{ \AA}})_{15}$  sur  $\text{LaAlO}_3$

# La ligne de lumière BM2

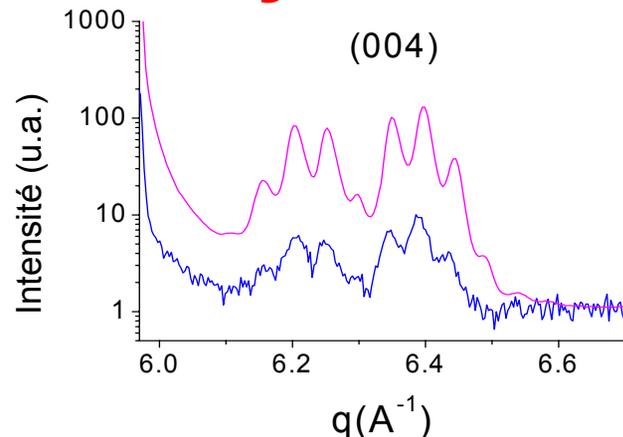
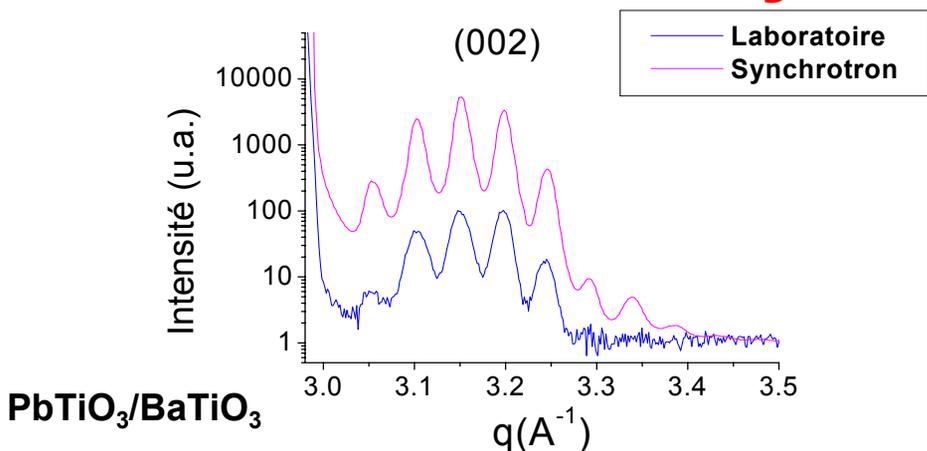


- Flux  $> 10^{11}$  photons/s à 100 mA
- 5-25 keV (2,5-0,5 Å)
- Focalisation du faisceau  $< 300 * 300 \mu\text{m}^2$
- Diffractomètre 7 cercles



J-F. Bézar, N. Boudet

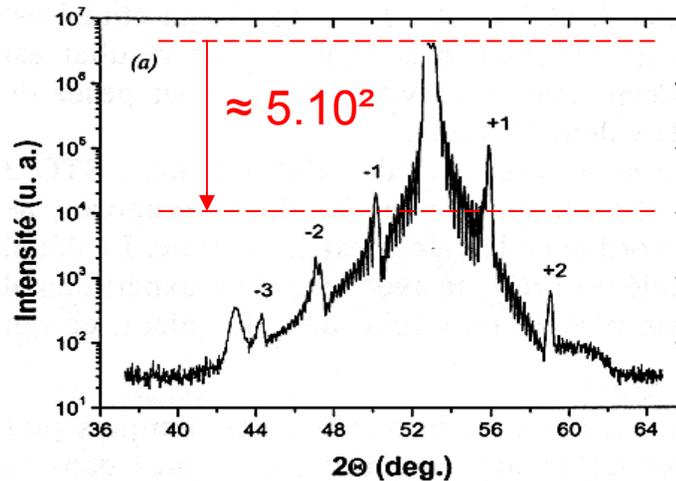
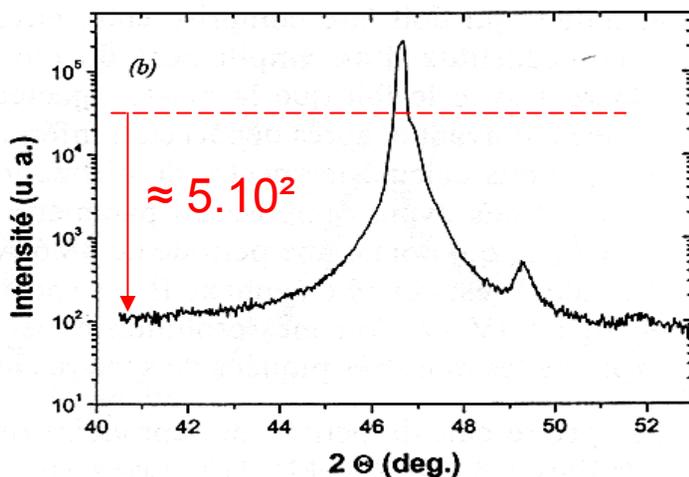
# Laboratoire ou rayonnement synchrotron ?



Rayonnement synchrotron



Raies d'ordre élevé  
Enveloppe des raies

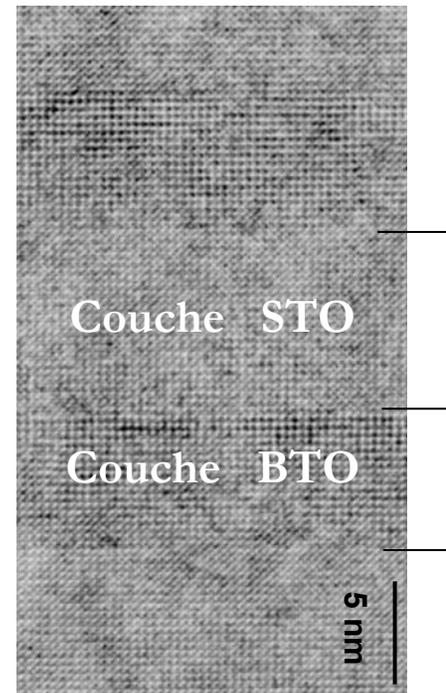
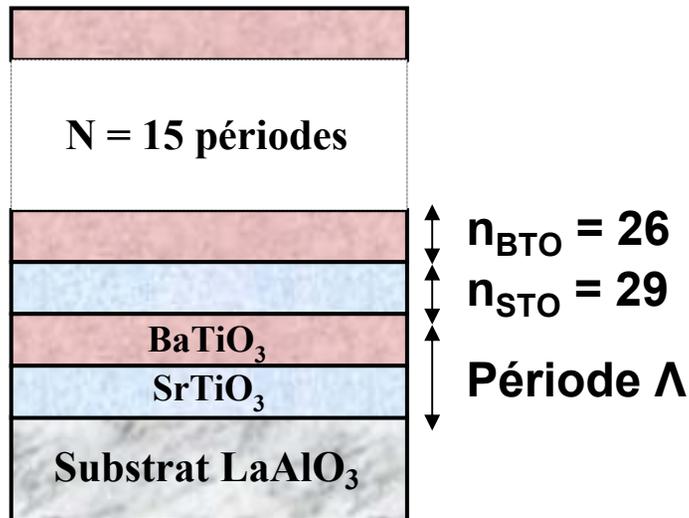


La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>

M. Rosina, LMGP

BM2

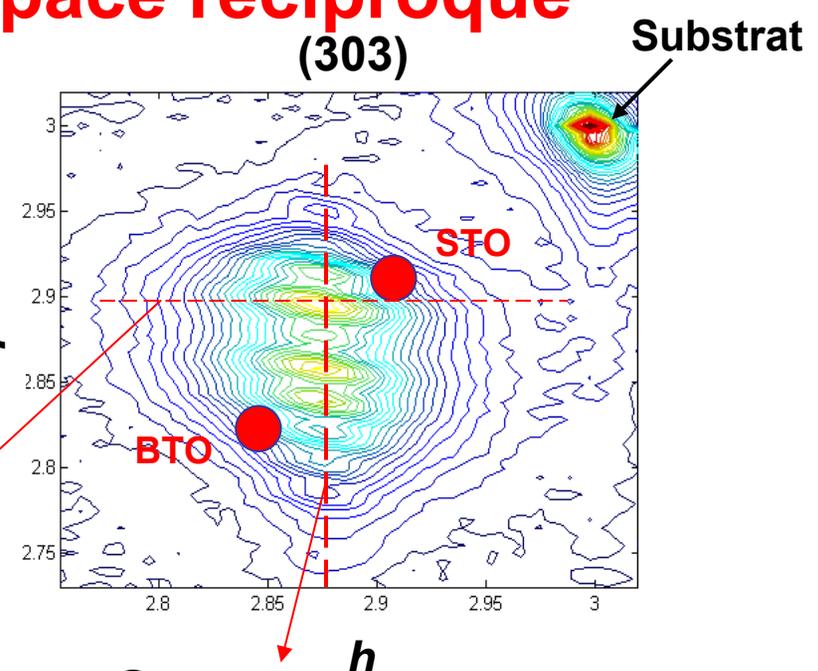
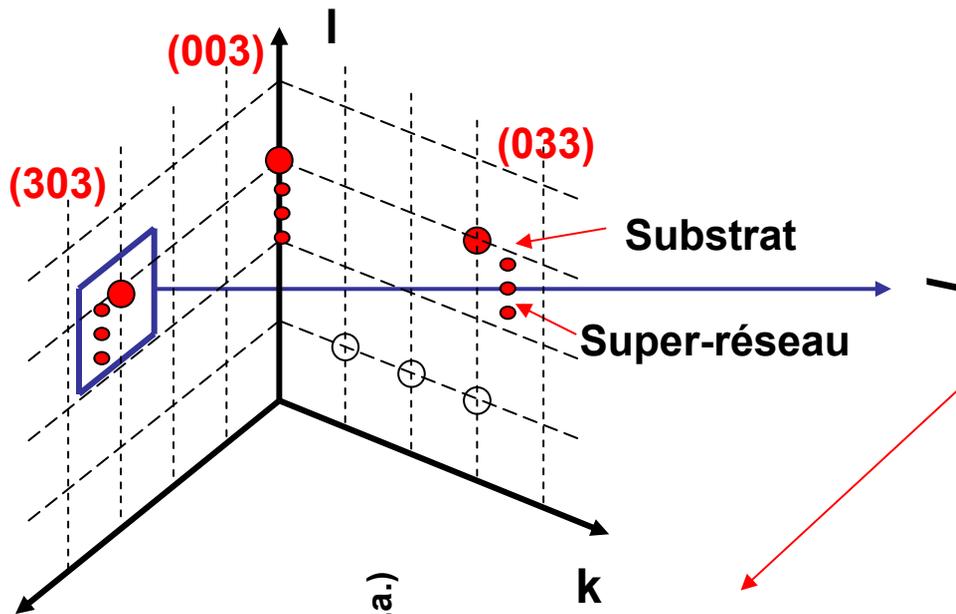
# 3. Microstructure de super-réseaux $\text{SrTiO}_3$ / $\text{BaTiO}_3$



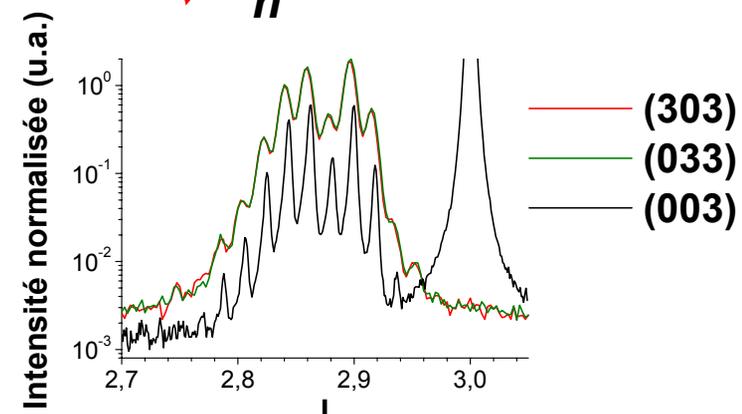
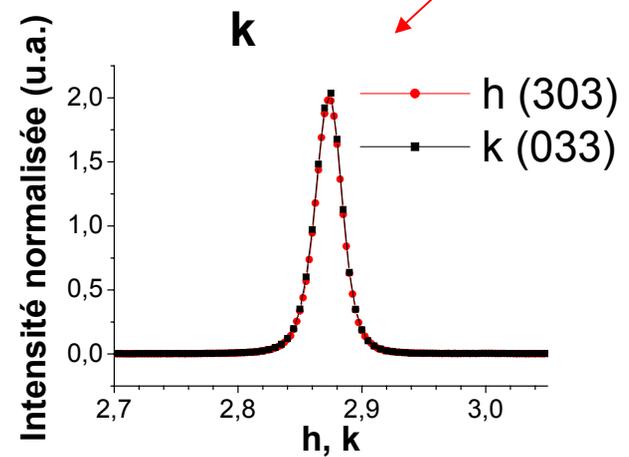
**un exemple :**

**$(\text{SrTiO}_3 \text{ } 114 \text{ \AA} / \text{BaTiO}_3 \text{ } 103 \text{ \AA})_{15}$   
déposé sur  $\text{LaAlO}_3$  par MOCVD**

# Cartographies de l'espace réciproque



≠ 4,4 % substrat LAO  
 + 1, 3 % STO  
 - 1, 0 % BTO

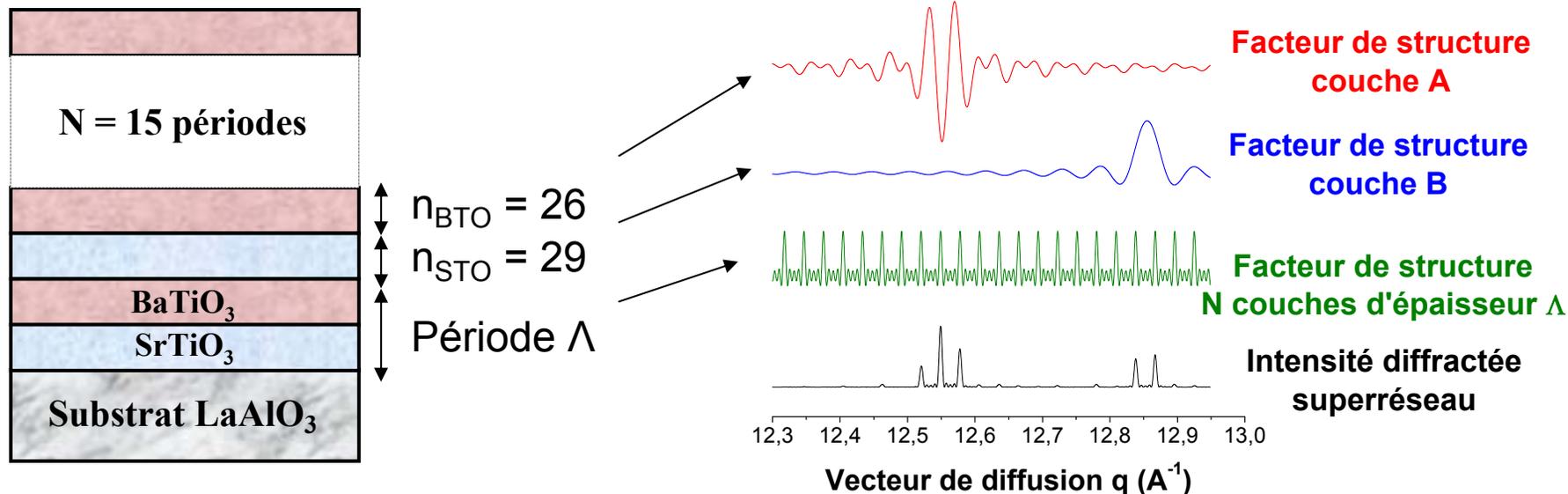


$a = b = (3,957 \pm 0,001) \text{ \AA}$

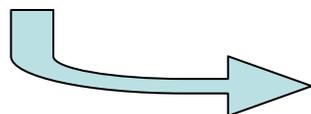
$c = ??$

$\text{FWHM (a)} = \text{FWHM (b)} = (0,037 \pm 0,001) \text{ \AA}$

## Diffraction par un super-réseau idéal selon q<sub>z</sub>

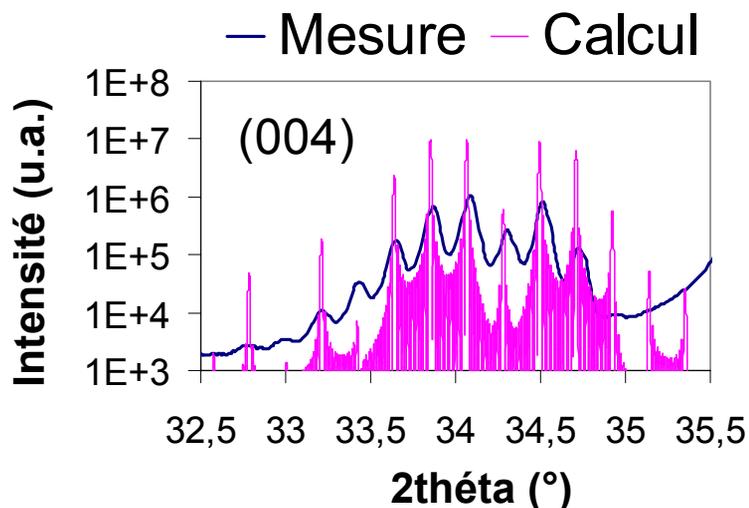


Modulation selon z

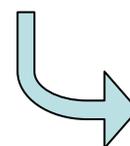


Réflexions satellites

## Diffraction par un super-réseau idéal selon q<sub>z</sub>



Pics satellites élargis



Présence de défauts

Importance des raies faibles  
→ échelle logarithmique

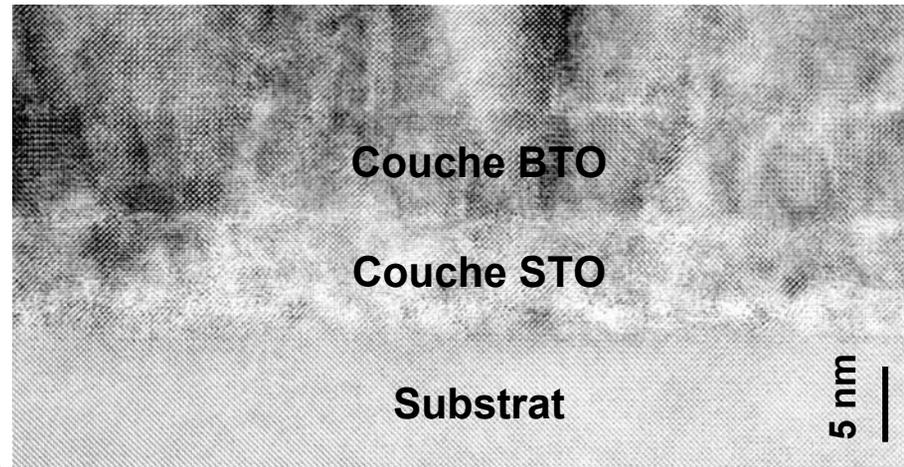
Simulation 1D : cinématique, formalisme de Fullerton\*

Développement du code de simulation « MULATRE »

\*E. E. Fullerton et al. *Physical Review B*, 1992, Vol. 45, p. 9292

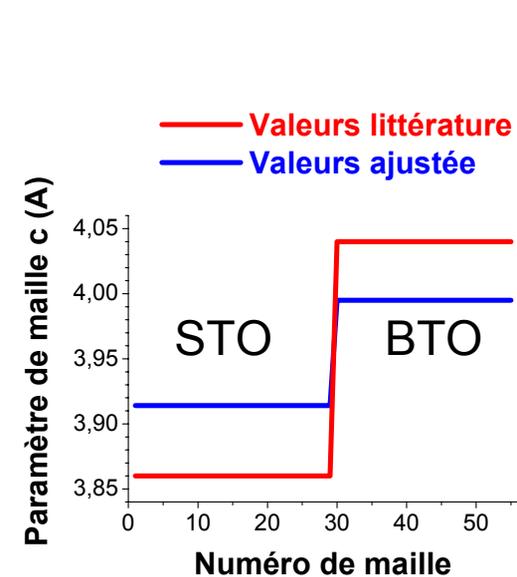
## Quels défauts ?

- fluctuations/gradients de  $d$
- inter-diffusion et stoechiométrie
- fautes d'empilement
- dislocations
- fautes de phase entre domaines
- croissance en îlots
- longueur de cohérence (cristallite)
- rugosité:  
(terminaison des interfaces, marches, fluctuation d'épaisseur)
- écarts de positions atomiques (polarisabilité, Debye-Waller)

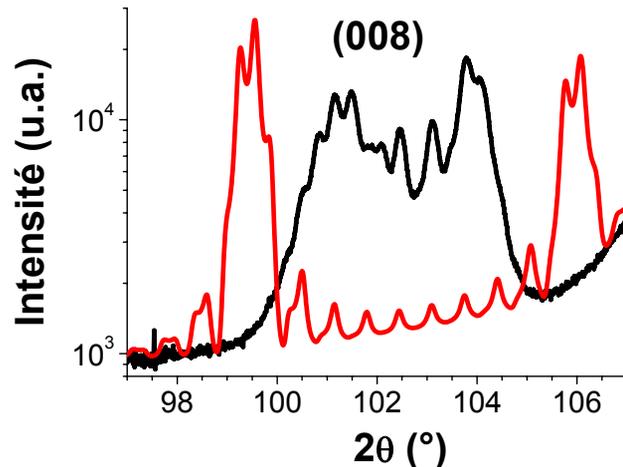


## Paramètre de maille selon l'axe de croissance

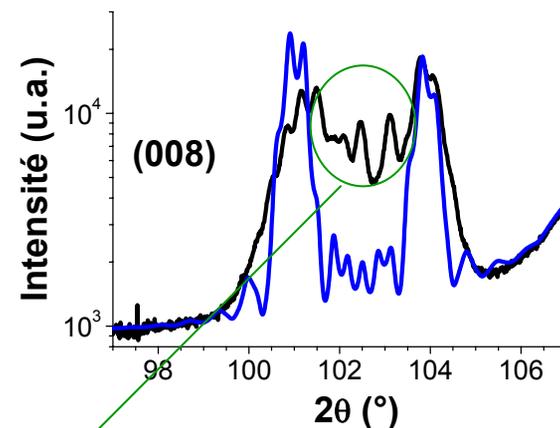
1 couche A  $\longrightarrow$  1 seule valeur de paramètre de maille  $d_a$



— Mesure  
— Valeurs couches minces littérature  
 $d_{\text{STO}} = 3,86 \text{ \AA}$   $d_{\text{BTO}} = 4,04 \text{ \AA}$



— Mesure  
— Valeurs ajustées  
 $d_{\text{STO}} = 3,914 \text{ \AA}$   $d_{\text{BTO}} = 3,995 \text{ \AA}$



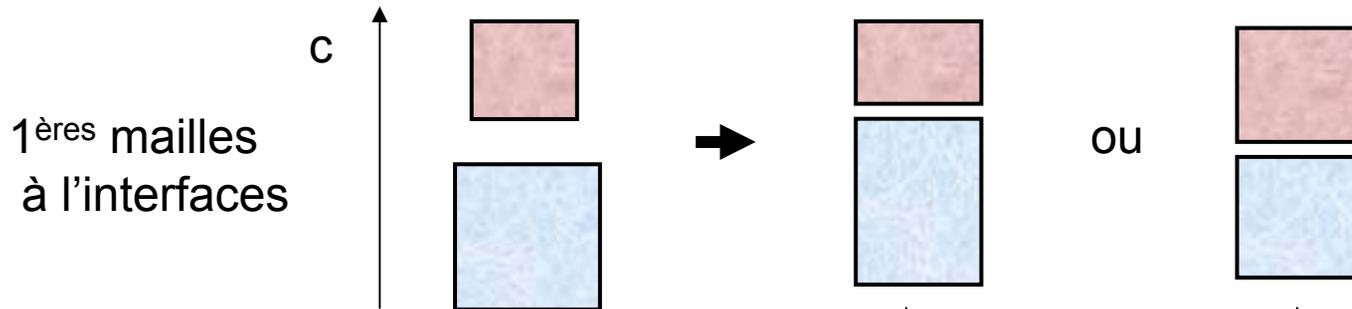
Intensités relatives des pics satellites pas satisfaisantes

la position des pics satellites dépend des profils des paramètres de maille et du nombre moyen de mailles ( $n_a$ ,  $n_b$ ) dans chaque couche

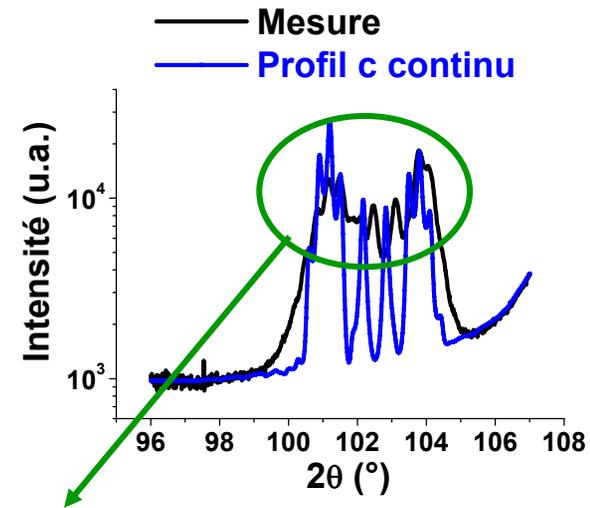
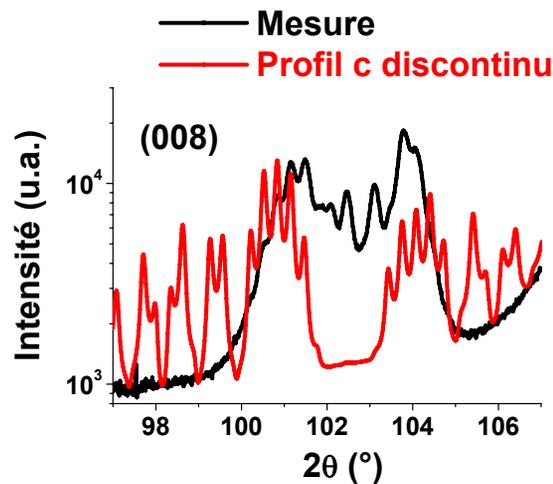
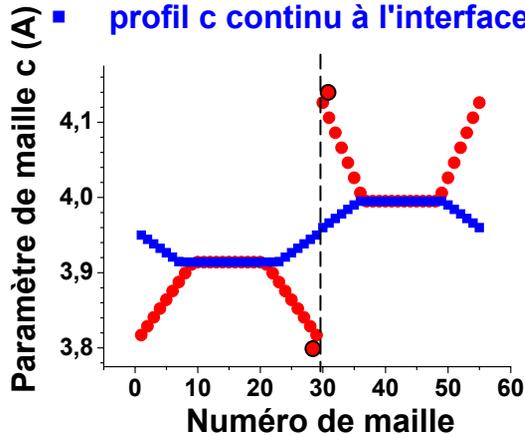
### 3. Microstructure de super-réseaux SrTiO<sub>3</sub> / BaTiO<sub>3</sub>

couches en relation d'épitaxie dans le plan de croissance :

$$a_{\text{STO}} = a_{\text{BTO}}$$



- Volumes massifs à l'interface
- profil c continu à l'interface

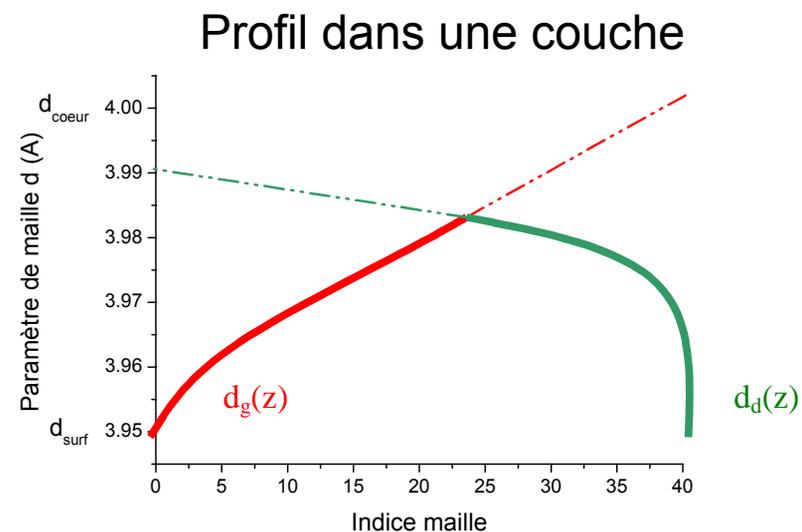
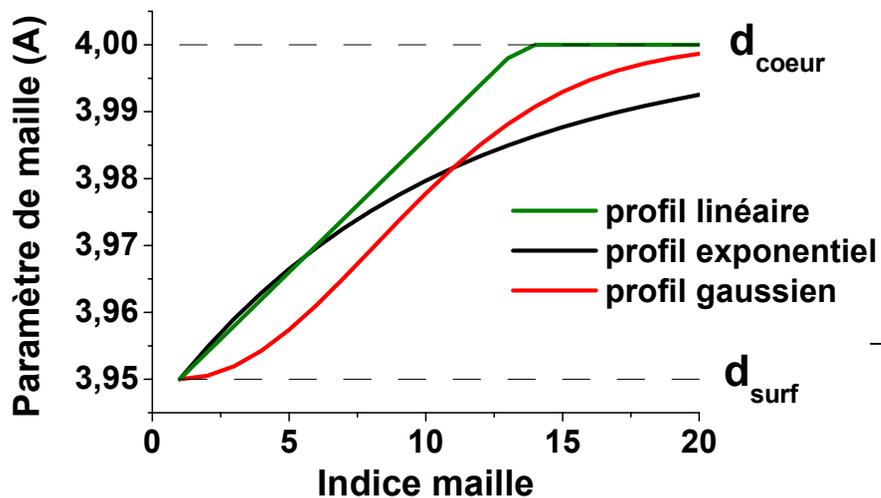
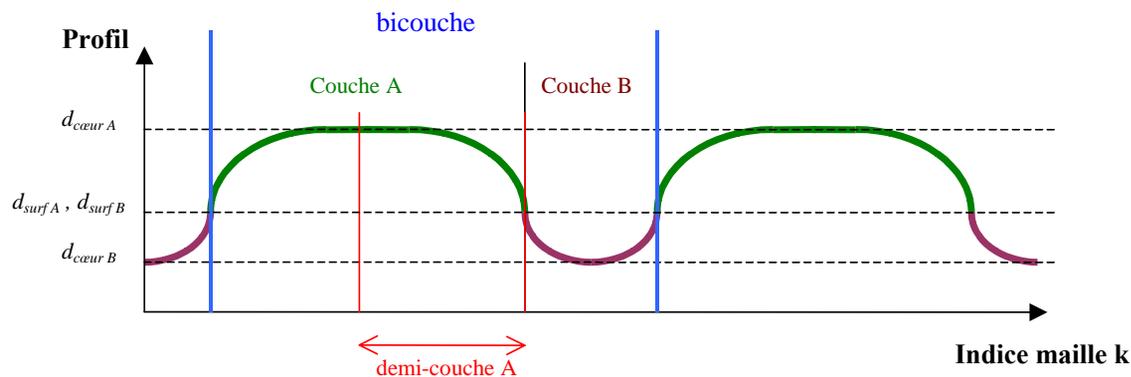


Affinement des intensités relatives améliorées



Paramètres de maille continus à l'interface selon z  
Variation des volumes des mailles élémentaires

## Profils de paramètre de maille



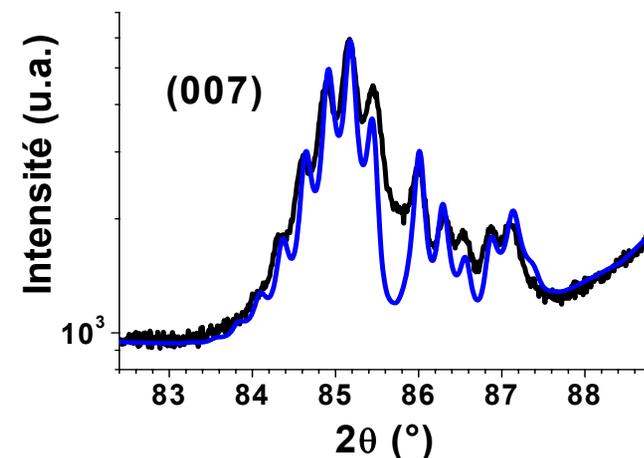
Affinement par moindres carrés

### 3. Microstructure de super-réseaux $\text{SrTiO}_3$ / $\text{BaTiO}_3$

Affinement du profil de paramètre de maille



Aucun pic ne peut clairement être assigné à une valeur  $d_a$  ou  $d_b$  particulière.



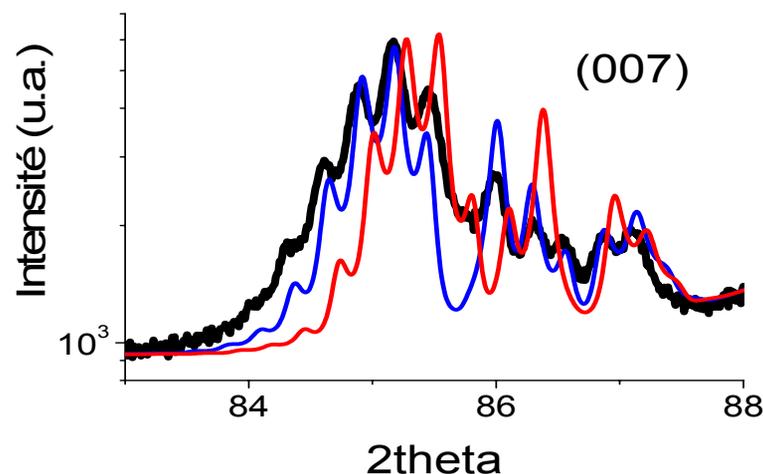
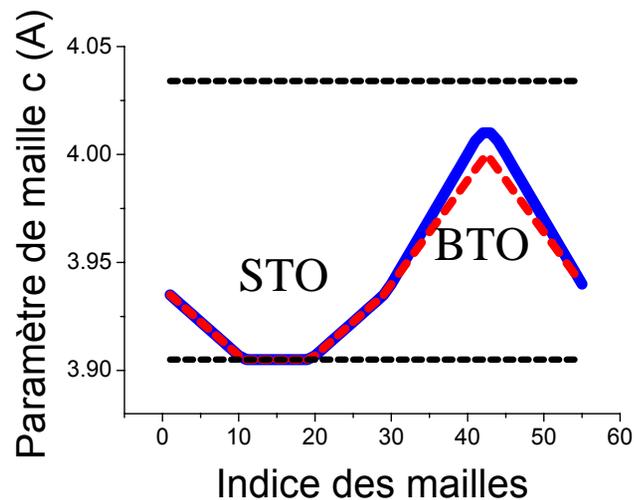
**Sensibilité au profil**

$d_{\text{moyen}}(\text{BTO}) : 3,976 \text{ \AA}$

$\Delta d < 0,01 \text{ \AA}$

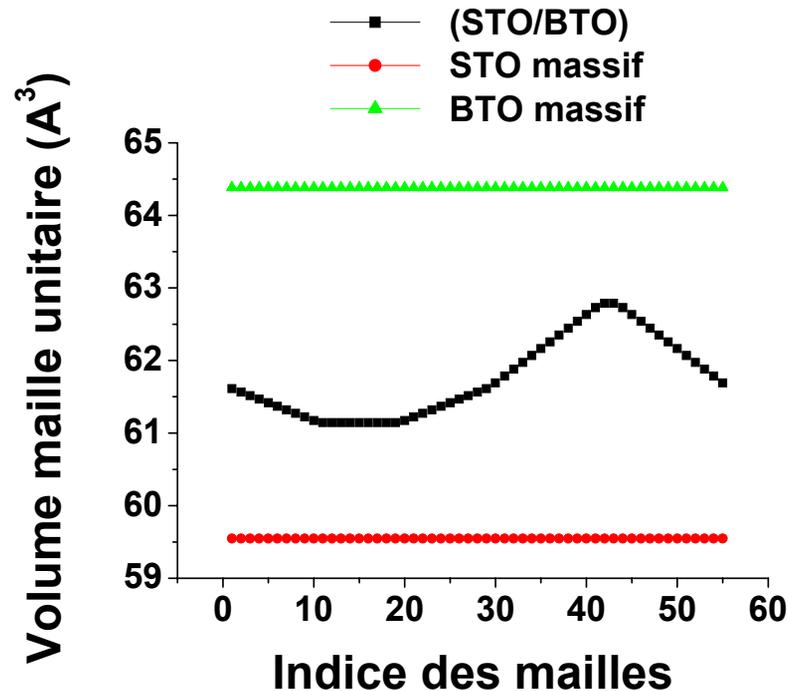


$3,967 \text{ \AA}$



### 3. Microstructure de super-réseaux SrTiO<sub>3</sub> / BaTiO<sub>3</sub>

(STO <sub>100</sub> /BTO <sub>100</sub> ) <sub>15</sub>	a (Å)	b (Å)	c (Å)
<paramètre>	3,957 ± 0,001	3,957 ± 0,001	3,944 ± 0,001
FWHM (a, b) variation (c)	0,037 ± 0,001	0,037 ± 0,001	0,105 ± 0,001

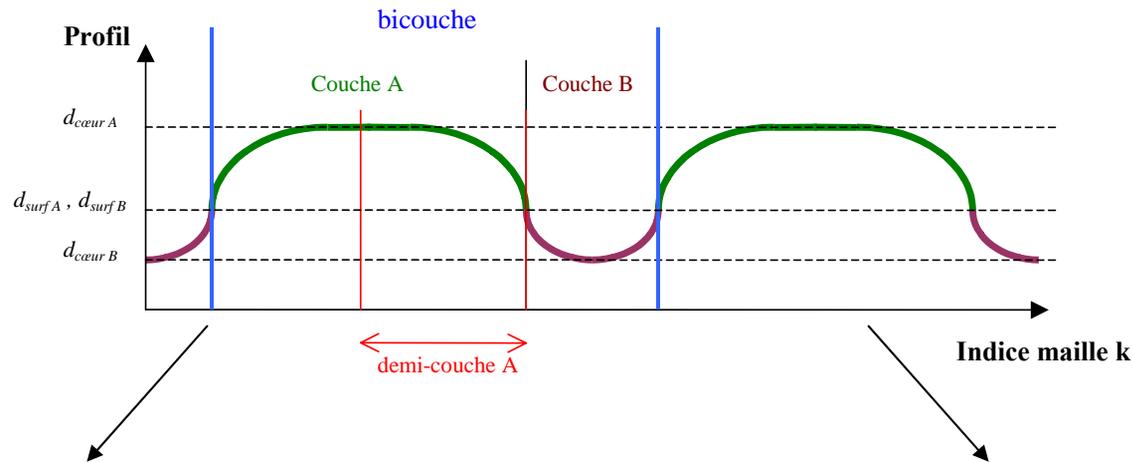


**Distorsion de la maille / massif**

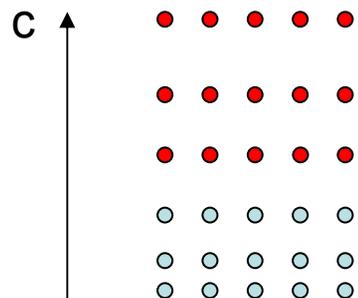
↓  
**Variation de volume**

↓  
**Variation de la composition ?**

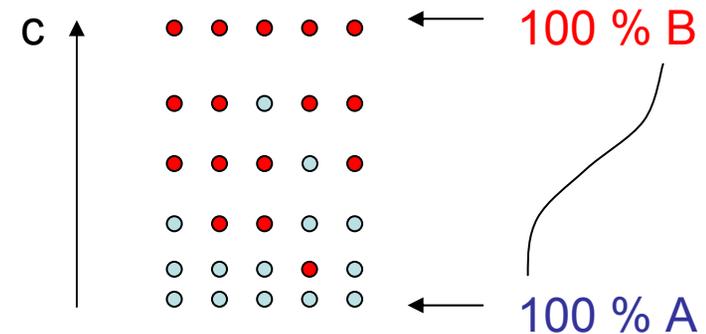
## Profils de composition chimique



Profil de paramètre de maille selon l'axe de croissance c



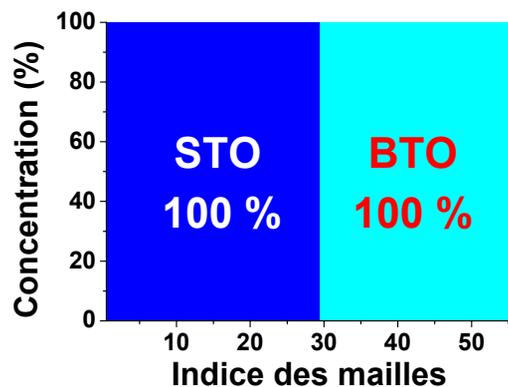
Profil de **composition chimique** selon l'axe de croissance



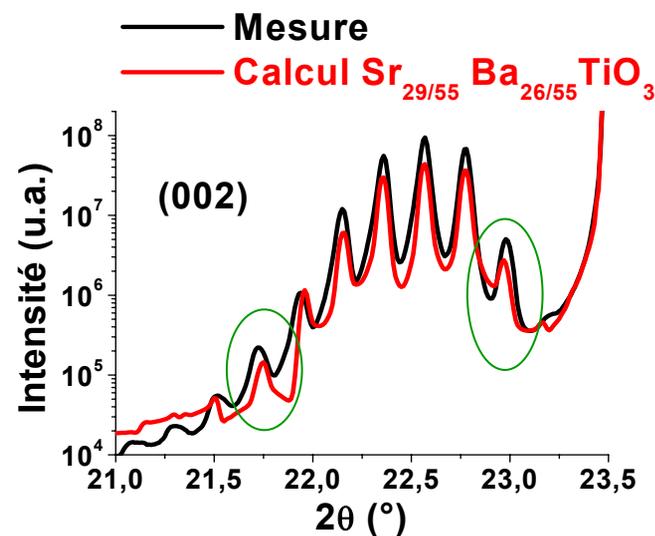
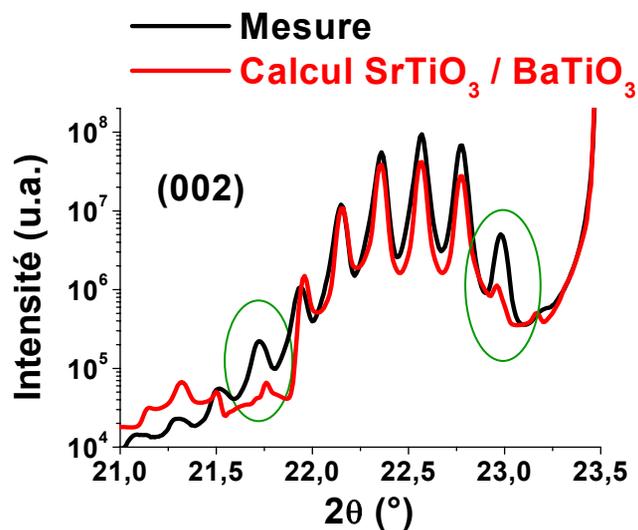
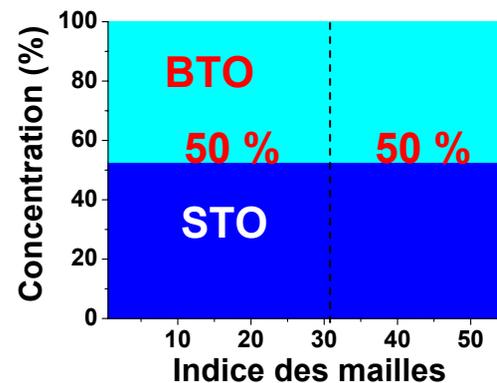
**Peut-on voir une interdiffusion ?**

### 3. Microstructure de super-réseaux $\text{SrTiO}_3$ / $\text{BaTiO}_3$

Absence de diffusion des espèces chimiques



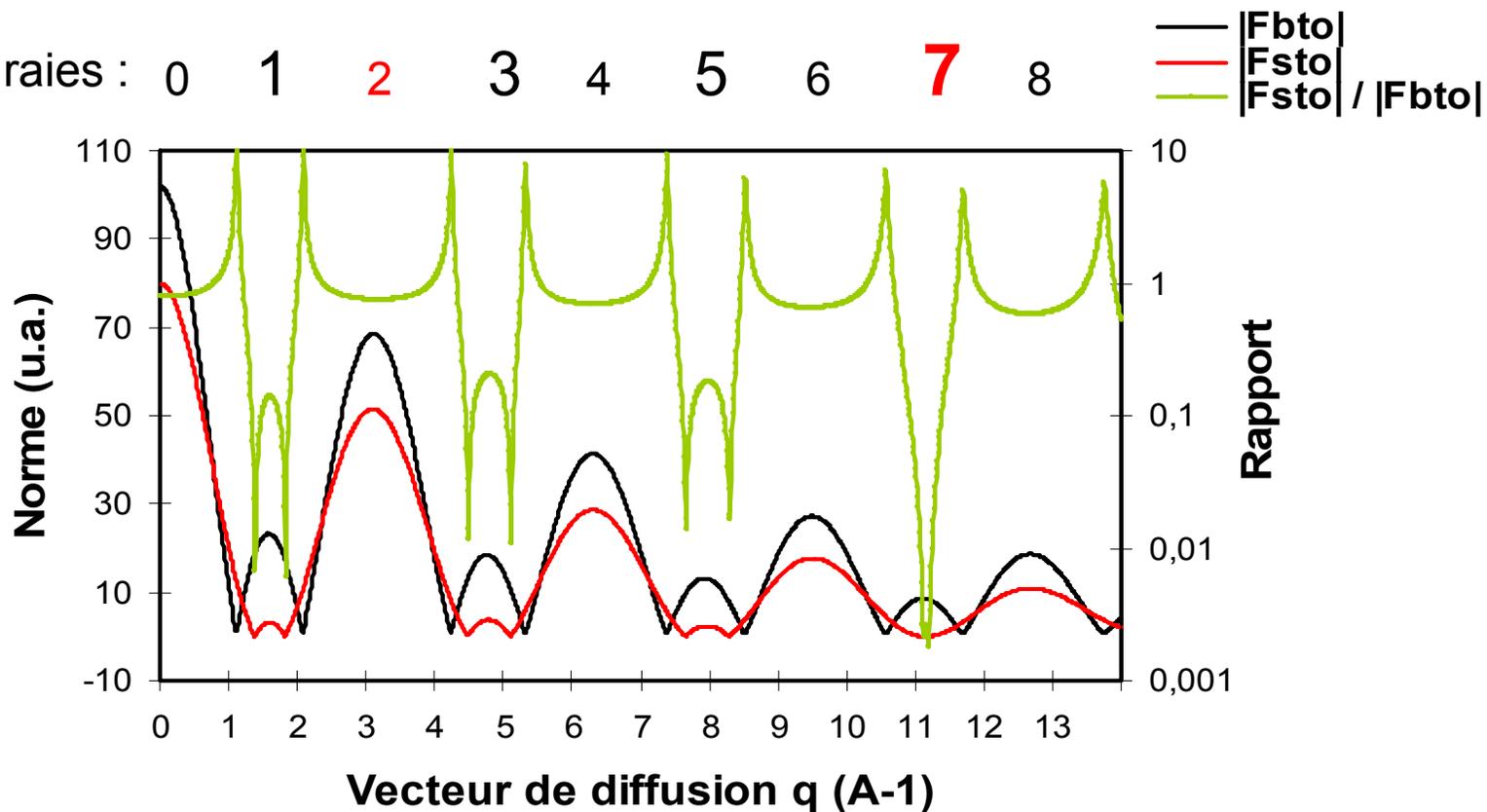
Relaxation des contraintes par inter-diffusion totale :  
→ solution solide



Rôle du facteur de structure

### 3. Microstructure de super-réseaux SrTiO<sub>3</sub> / BaTiO<sub>3</sub>

Ordre des raies : 0 1 2 3 4 5 6 7 8



raies d'ordres pairs  $\Rightarrow |F_{STO}|/|F_{BTO}| \approx 1$

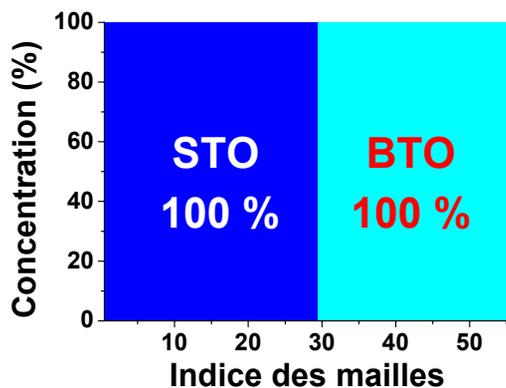
ordres 1, 3, 5  $\Rightarrow |F_{STO}|/|F_{BTO}| \approx 0,1$

**ordre 7**  $\Rightarrow |F_{STO}|/|F_{BTO}| < 0,01$

**Très forte sensibilité au rapport de concentration STO/BTO**

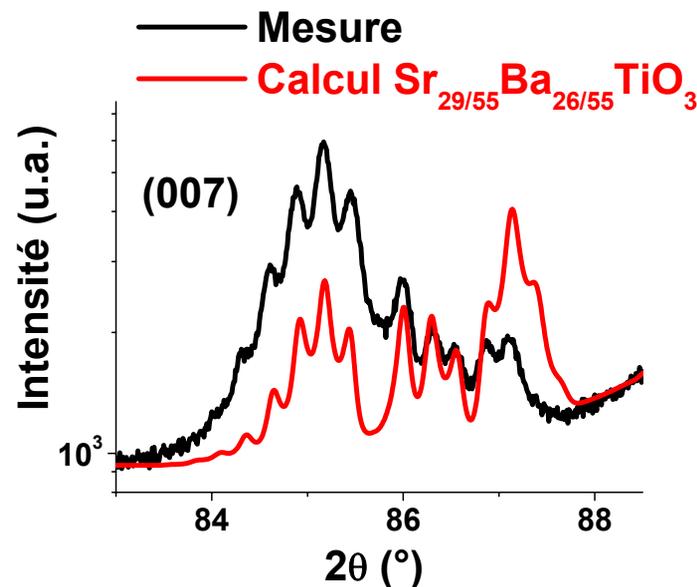
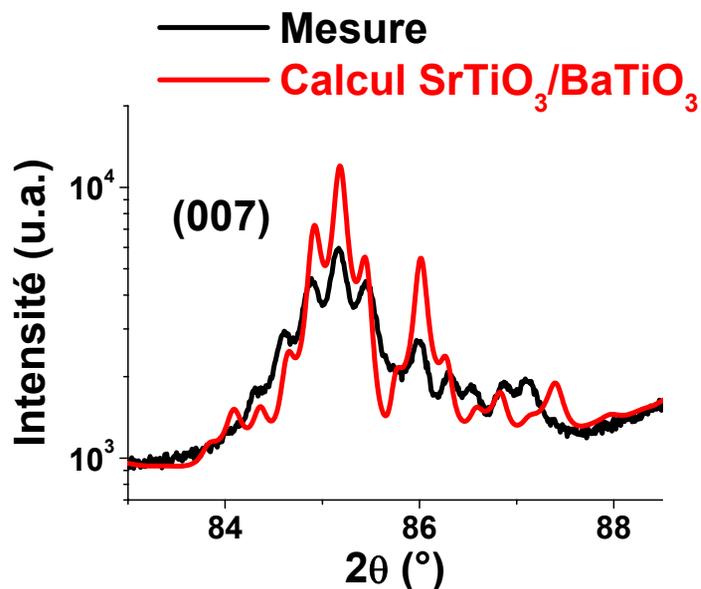
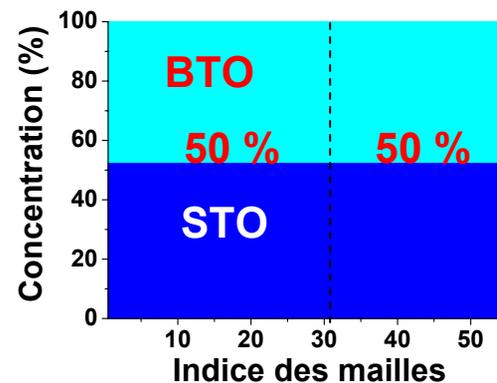
### 3. Microstructure de super-réseaux SrTiO<sub>3</sub> / BaTiO<sub>3</sub>

Absence de diffusion des espèces chimiques



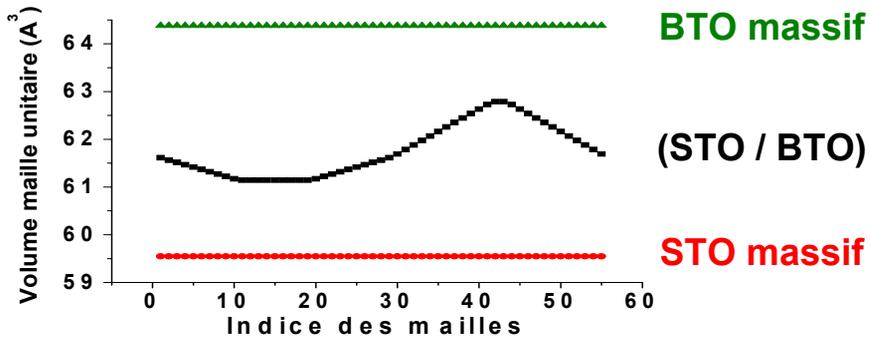
Relaxation des contraintes par inter-diffusion totale :

→ solution solide



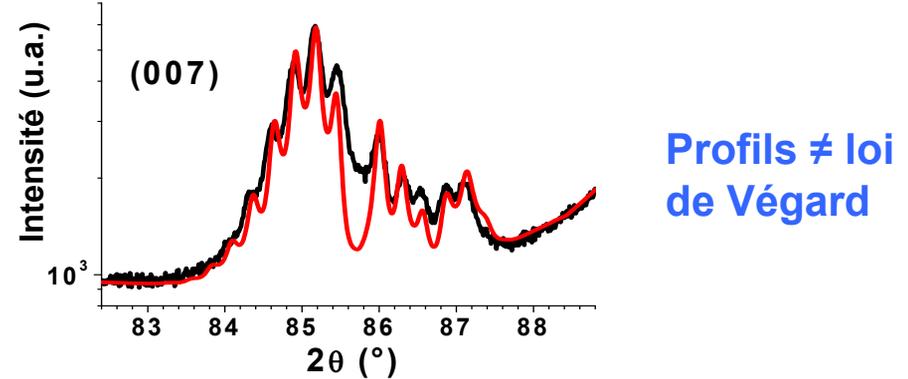
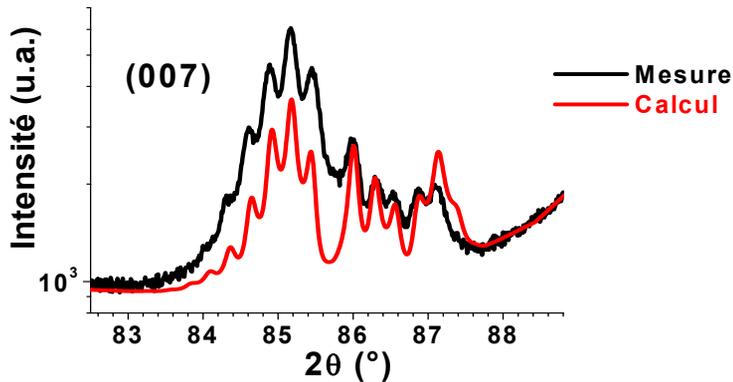
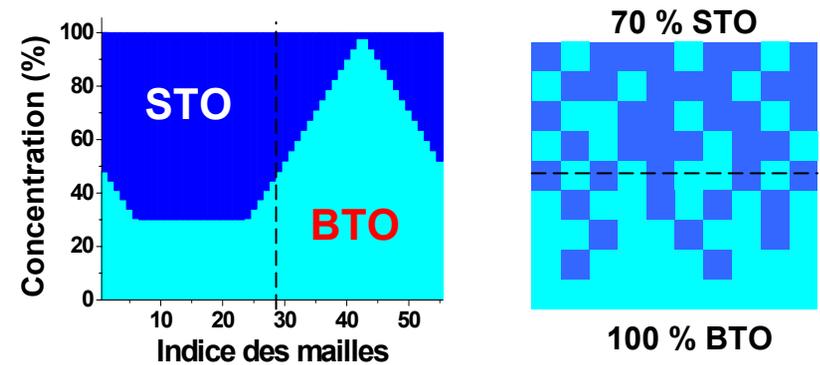
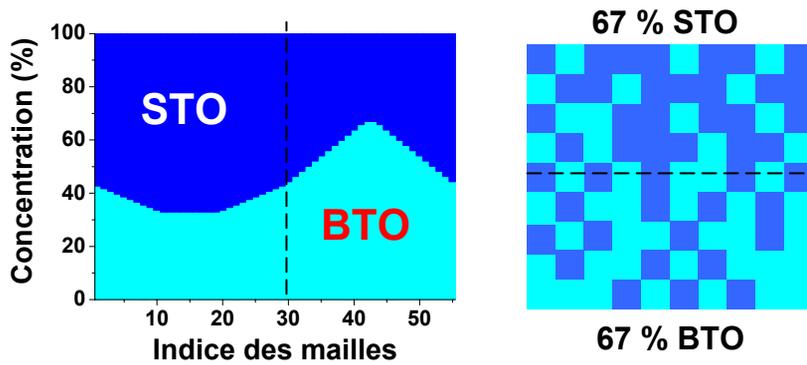
### 3. Microstructure de super-réseaux SrTiO<sub>3</sub> / BaTiO<sub>3</sub>

Quelle relation entre distorsion et composition de la maille ?

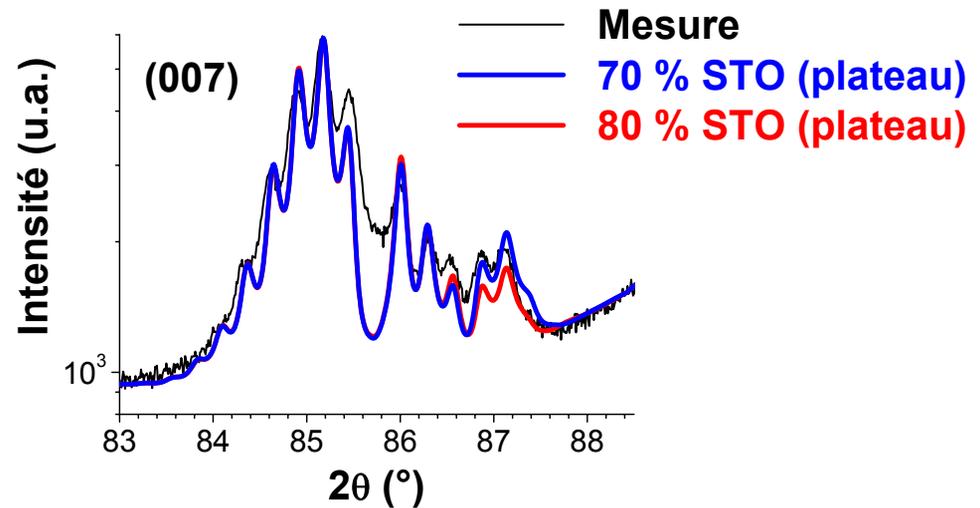
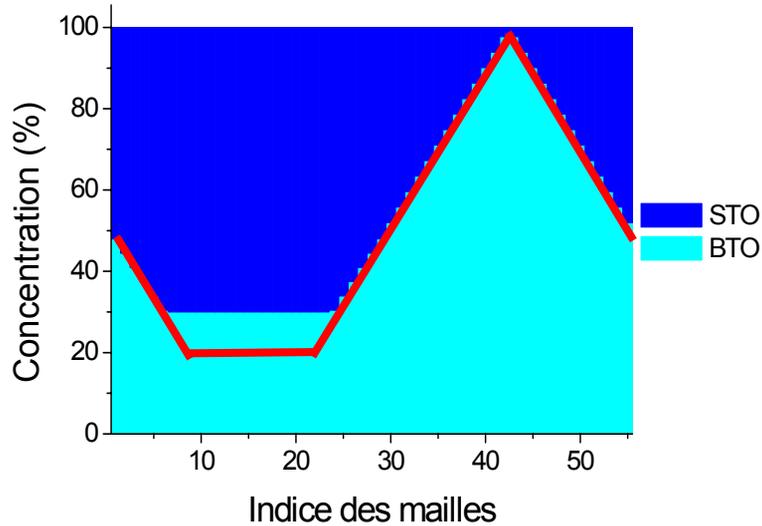


Loi de Vegard :

$$V_{\text{couche}} = C_{\text{STO}} * V_{\text{STO}} + (1 - C_{\text{STO}}) * V_{\text{BTO}}$$



## Sensibilité au profil de composition



Sensibilité liée à :

- structure,
- réflexion 00l
- au DW ?

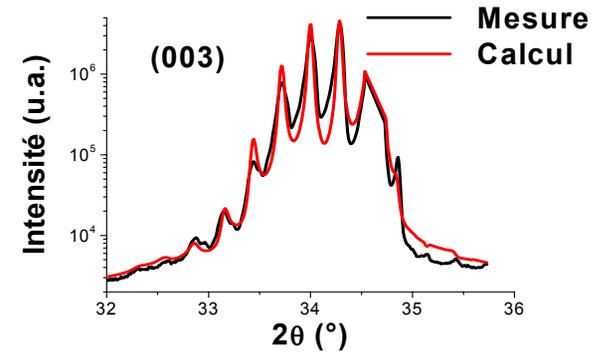
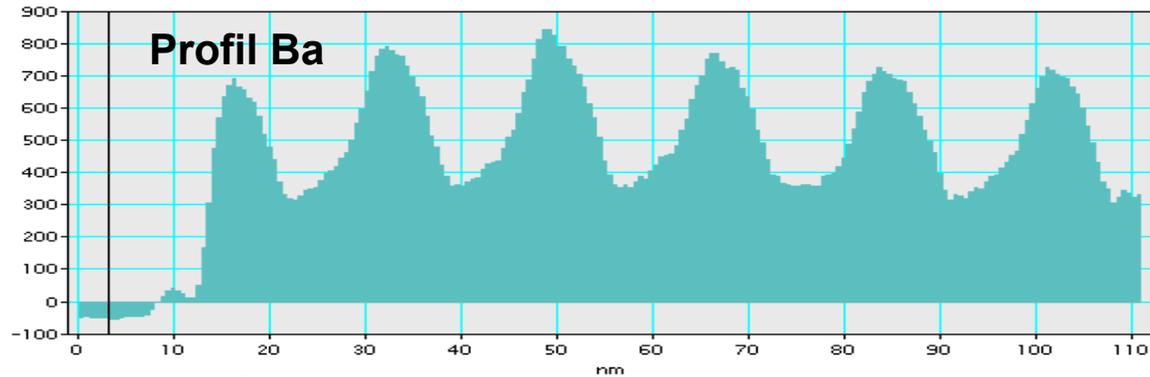
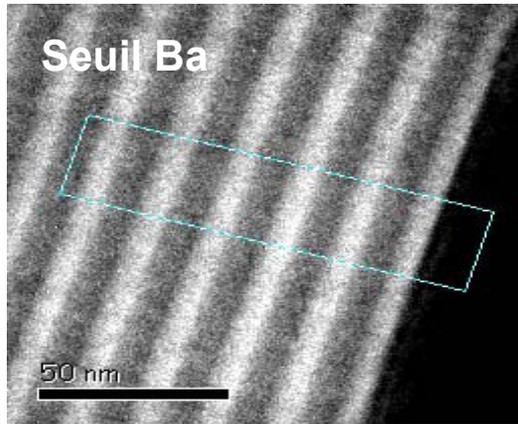
Présence d'une interdiffusion

Importance d'étudier tous les ordres de diffraction

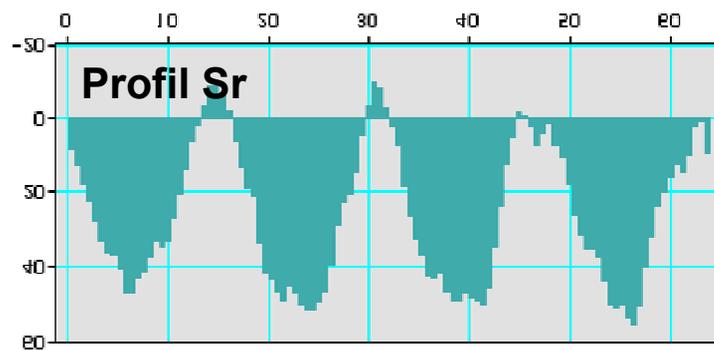
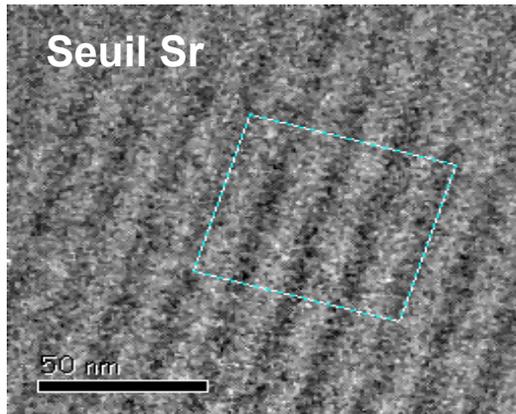
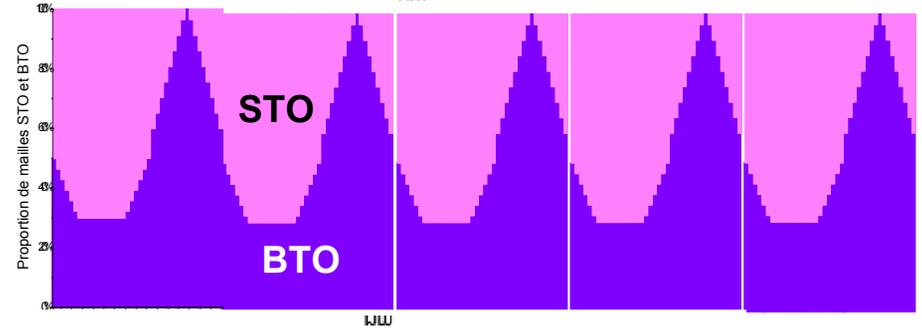
### 3. Microstructure de super-réseaux $\text{SrTiO}_3$ / $\text{BaTiO}_3$

**EELS**

P. Bayle-Guillemaud, DRFMC/ CEA



DRX

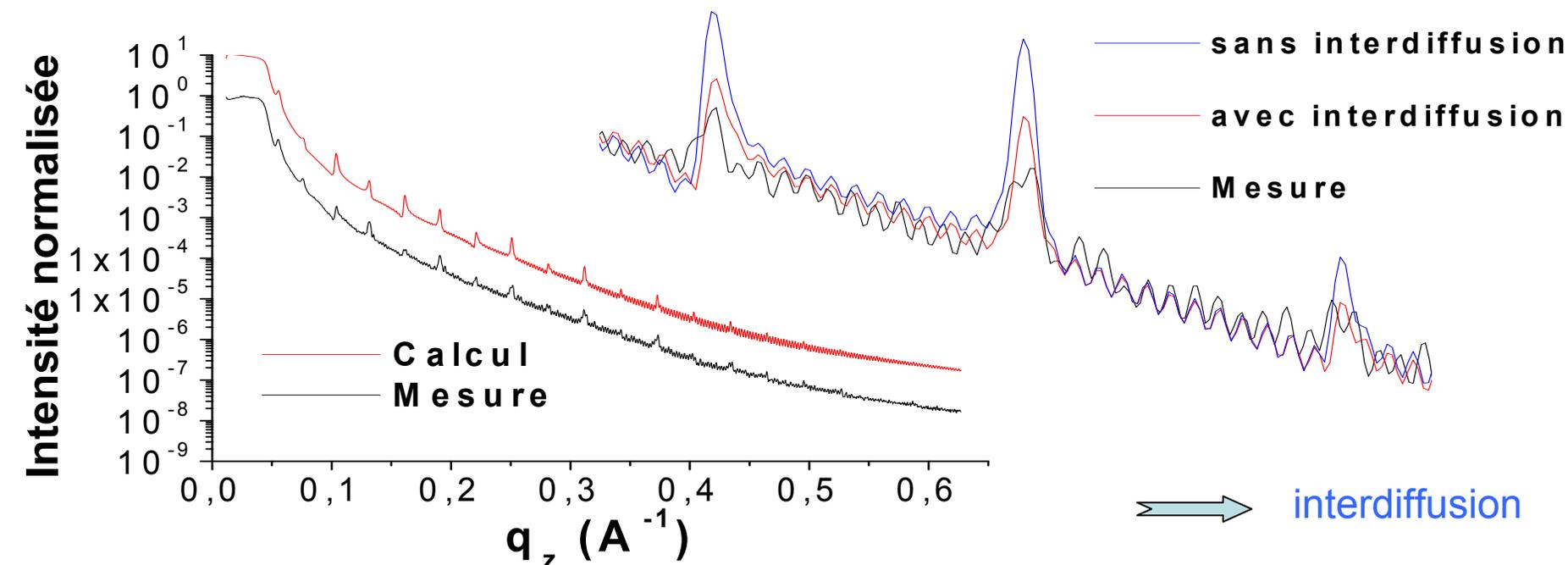


Mesures indépendantes

## Réflectivité

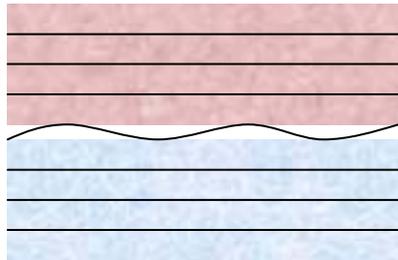
	Composition	Rugosité (Å)	Épaisseur(Å)
Substrat	LAO	1,4	
Couche 1	70%STO + 30%BTO	7	111
Couche 2	20%STO + 80%BTO	6	93
Couche surface	faible densité	20	20

mêmes paramètres de composition que DRX



## Fluctuation continue d'épaisseur : $\sigma_r$

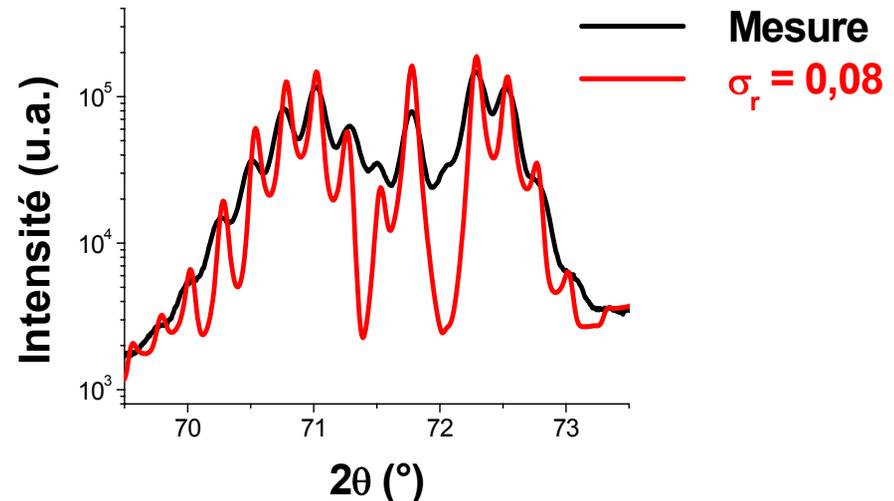
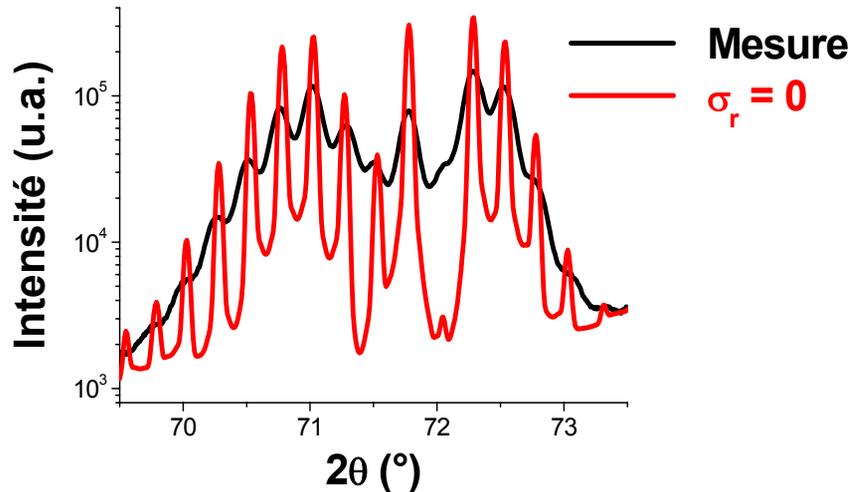
Incertitude sur la position de l'interface entre deux couches



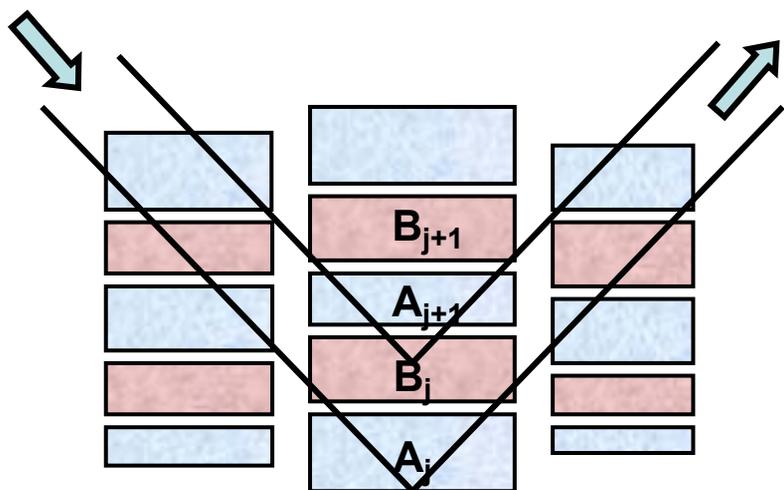
Introduit par une gaussienne :  
probabilité qu'une couche A ait une épaisseur  $t_A$  :

$$P(t_A) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_r} \exp\left[-\frac{(t_A - t_A)^2}{2\sigma_r^2}\right]$$

Agit comme un DW



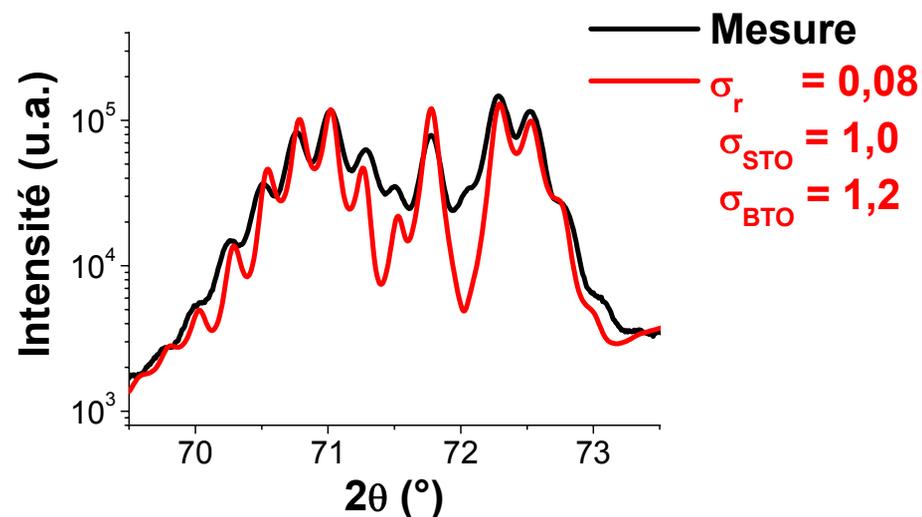
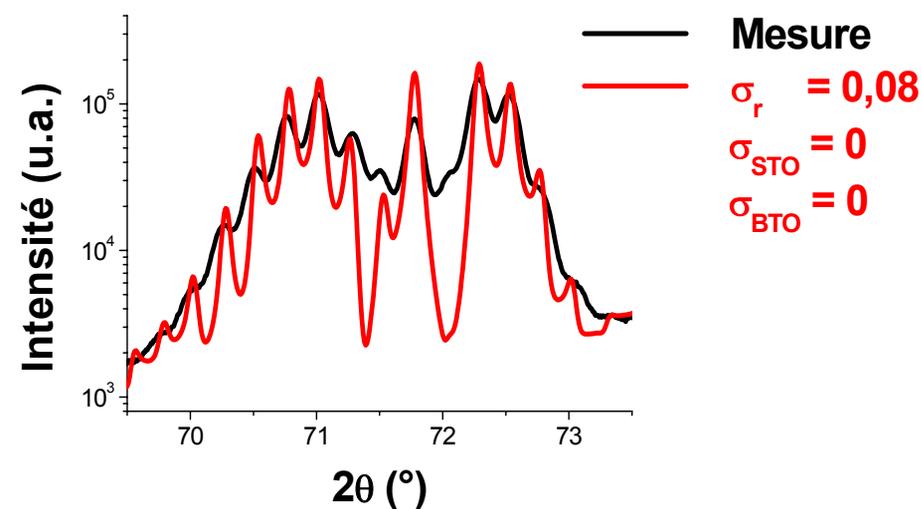
## Fluctuations discrètes d'épaisseur : $\sigma_{na}$ et $\sigma_{nb}$



Variation gaussienne du nombre de mailles  $n_a$  dans une couche a :

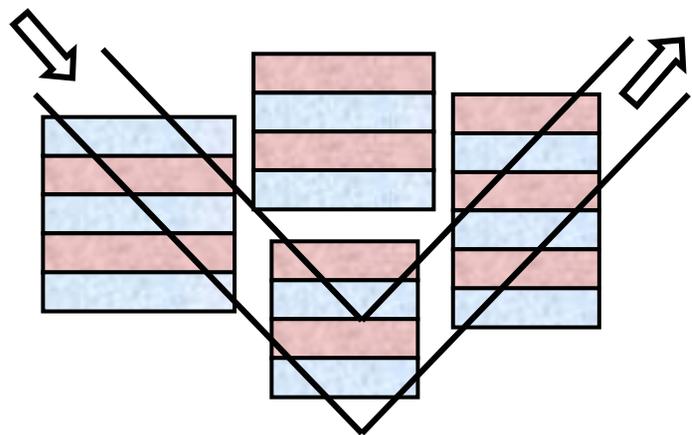
$$P(n_{aj}) = \frac{1}{K} \exp\left[-\frac{(n_{aj} - n_a)^2}{2\sigma_{na}^2}\right] \quad K = \sum_{j=0}^{\infty} P(n_{aj})$$

$$\bar{F}_a = \sum_{j=0}^{\infty} P(n_{aj}) F_{aj}$$



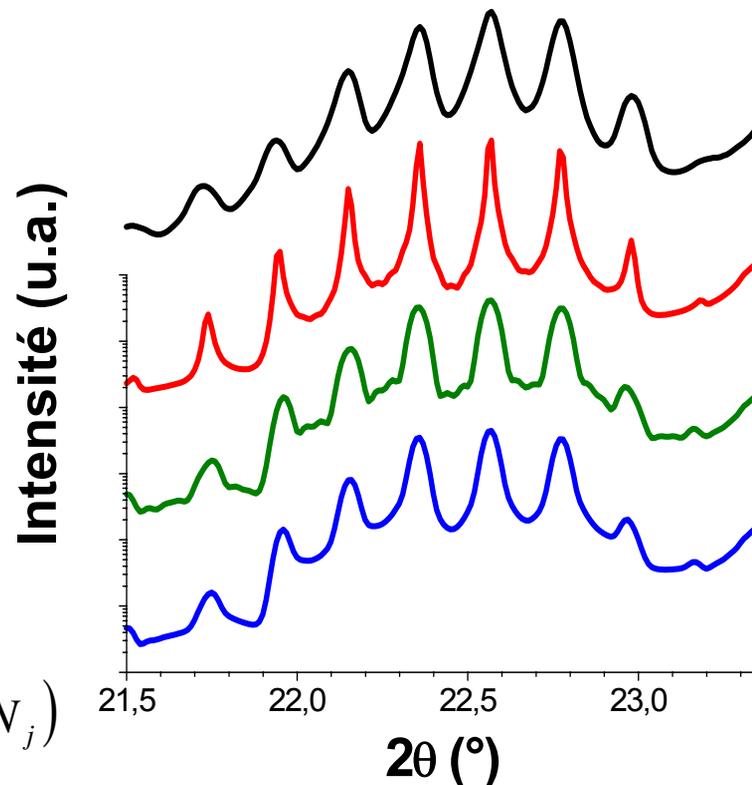
## Longueur de cohérence

Nombre moyen  $N_0$  de bicouches diffractant de façon cohérente



$$P(N_j) = \frac{1}{K} \exp\left[\frac{(N_j - N_0)^2}{-2\omega_N^2}\right] \quad K = \sum_{j=0}^{\infty} P(N_j)$$

exemple : (002)



Mesure

$$N_{coh} = 15$$

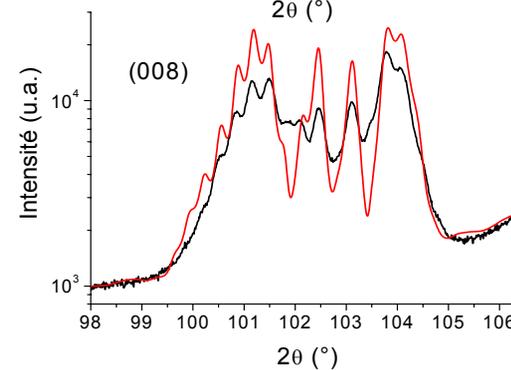
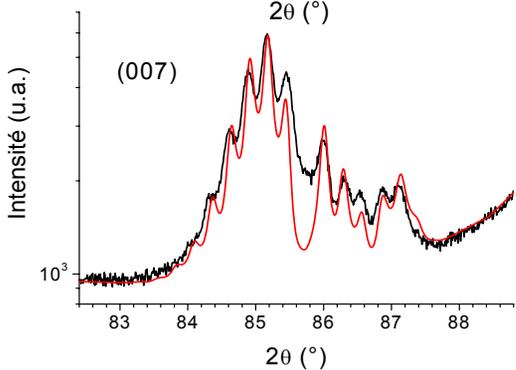
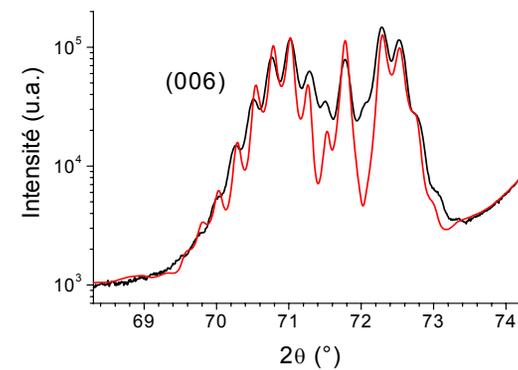
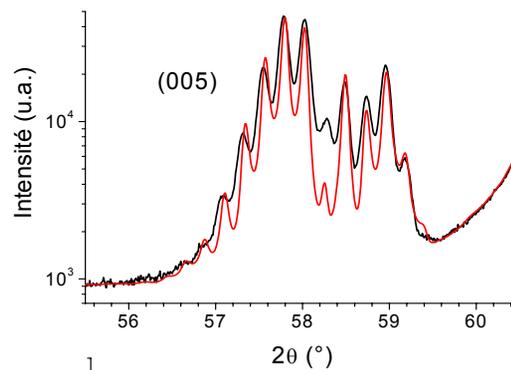
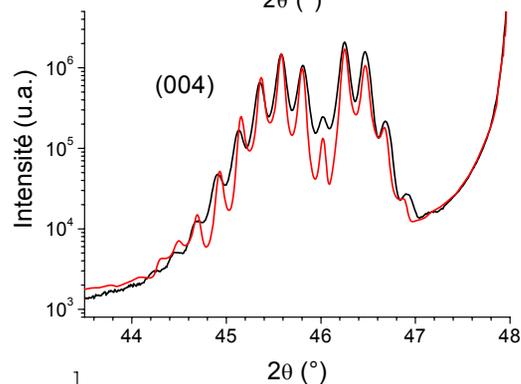
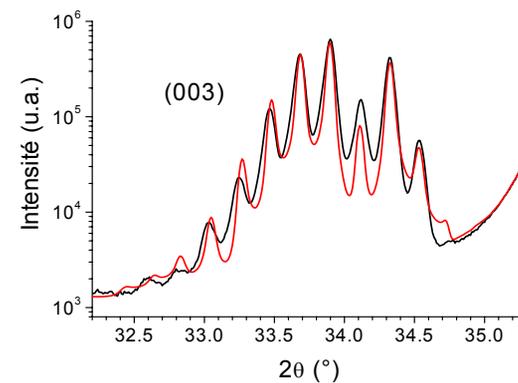
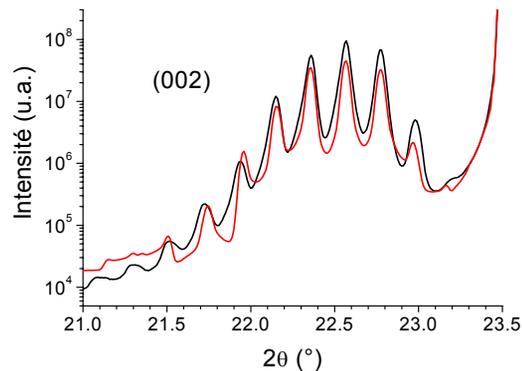
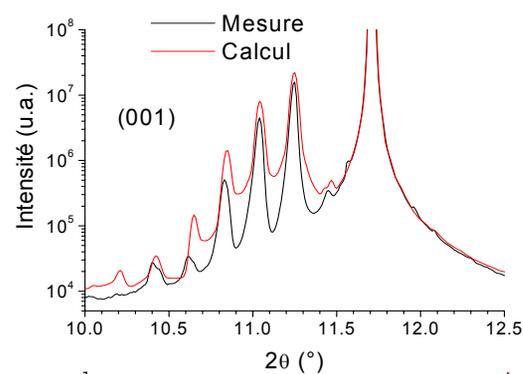
$$N_{coh} = 3,5$$

$$N_{coh} = 3,5$$

$$\text{et } \sigma_{N_{coh}} = 1,0$$

Les écarts à la périodicité ( $N_{coh}$ ,  $\sigma_N$ ,  $\sigma_{na}$  et  $\sigma_{nb}$ ,  $\sigma_r$ ) agissent sur la largeur, le profil et sur l'amortissement des raies satellites de diffraction.

## Résultats

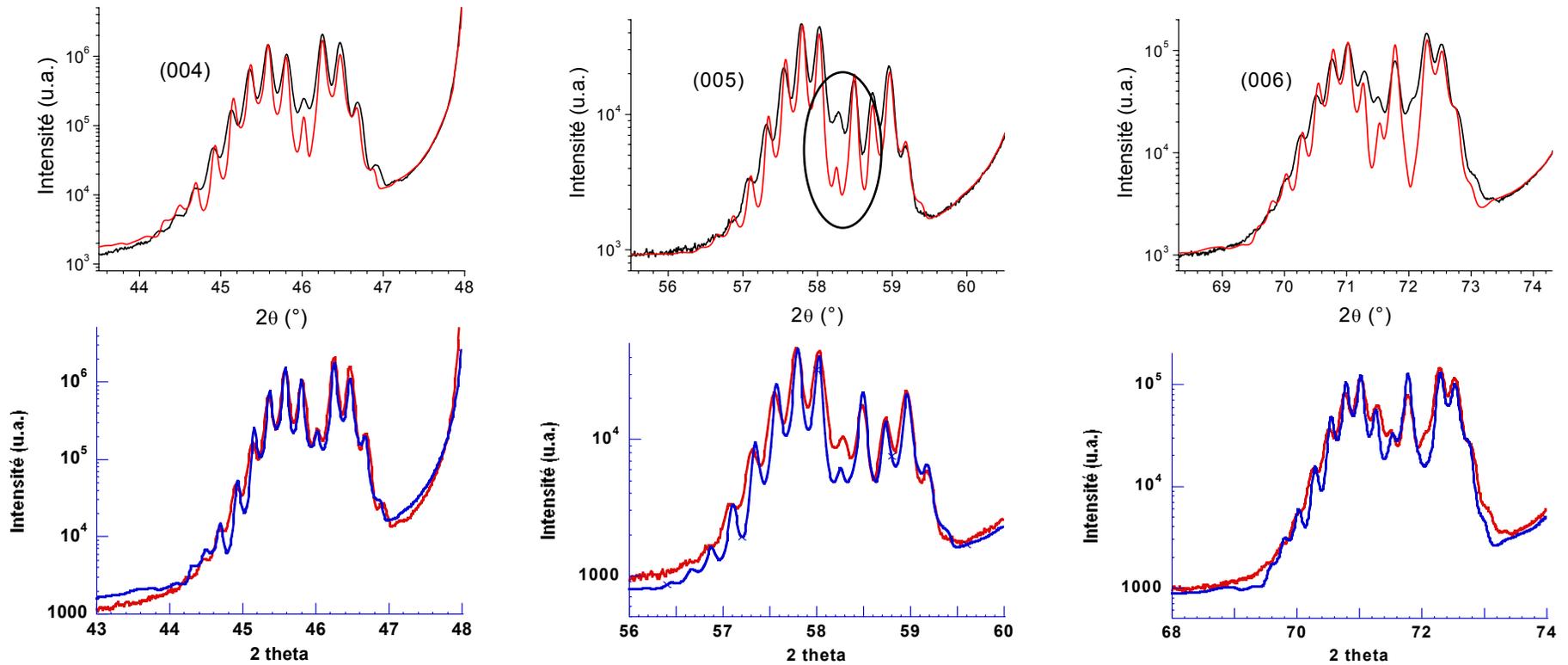


8 raies

1 seul jeu de paramètres

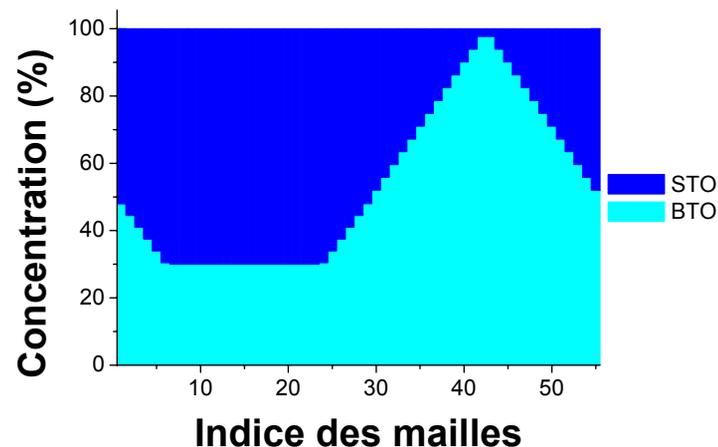
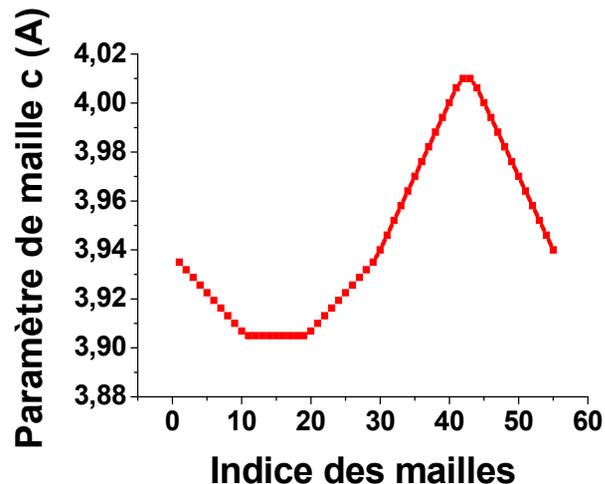
### 3. Microstructure de super-réseaux SrTiO<sub>3</sub> / BaTiO<sub>3</sub>

**+ diffusion petits domaines**



Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>  
taille : 5 nm  
d = 3,946 Å

## Résultats



(STO <sub>100</sub> /BTO <sub>100</sub> ) <sub>15</sub> sur LAO	Epaisseur	Longueur de cohérence		Paramètre de maille selon c	Déformation selon c	Interdif -fusion
Couche 1 : STO	114±5 Å	760 Å soit environ 1/4 de l'épaisseur totale du superréseau	min	3,905 Å	+ 0,0 %	30 %
			moy	3,916 Å	+ 0,3 %	34 %
			max	3,935 Å	+ 0,8 %	48 %
Couche 2 : BTO	103±4 Å		min	3,940 Å	- 2,3 %	23 %
			moy	3,976 Å	- 1,4 %	25 %
			max	4,010 Å	- 0,6 %	48 %

## Série d'échantillons synthétisés par CVD

mêmes type de profils de d et composition → forte interdiffusion

### 3. Microstructure de super-réseaux $\text{SrTiO}_3$ / $\text{BaTiO}_3$

**PLD**

(303)

Super-réseau ( $\text{BaTiO}_3$  12Å/  
 $\text{SrTiO}_3$  16Å)<sub>100</sub> sur  $\text{SrTiO}_3$ : Nb

**PLD :**

$$a_{\text{substrat}} = 3,905 \text{ \AA}$$

$$a_{\text{couches}} = 3,957 \text{ \AA}$$

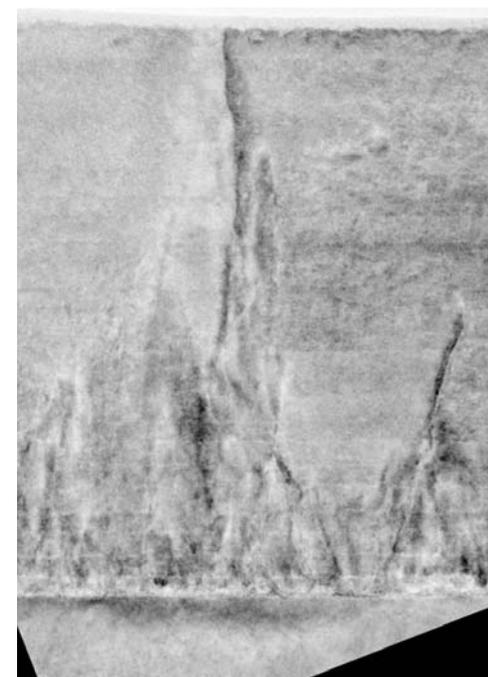
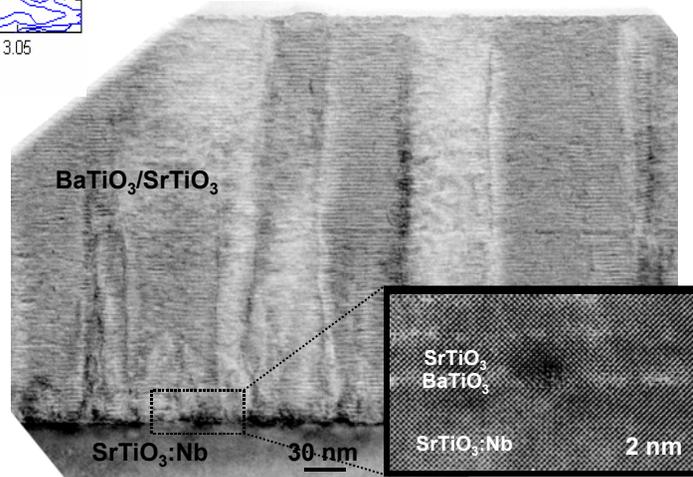
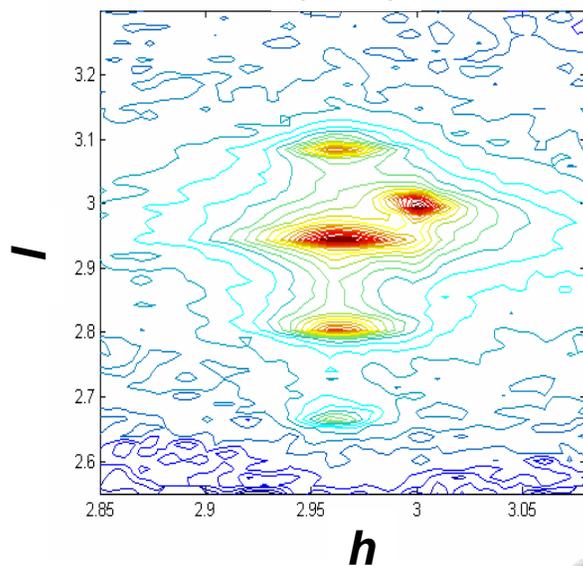
$$\text{FWHM} = 0,019 \text{ \AA}$$

**CVD :**

$$a_{\text{substrat}} = 3,905 \text{ \AA}$$

$$a_{\text{couches}} = 3,955 \text{ \AA}$$

$$\text{FWHM} = 0,025 \text{ \AA}$$

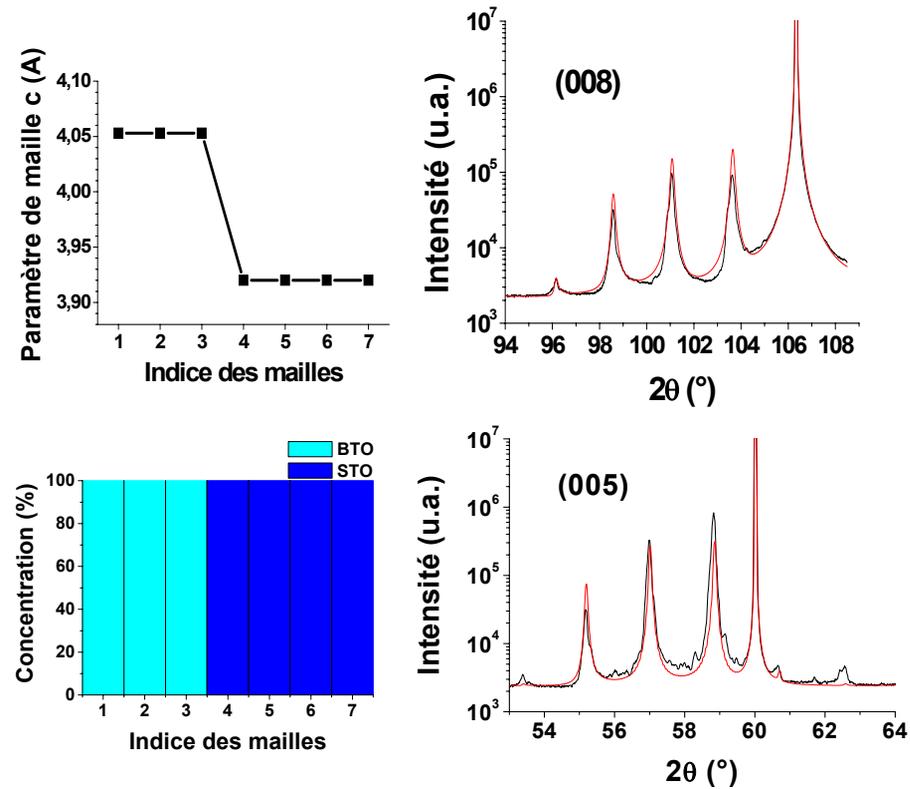


**PLD et CVD : champs de déformation : substrat → surface**

### 3. Microstructure de super-réseaux SrTiO<sub>3</sub> / BaTiO<sub>3</sub>

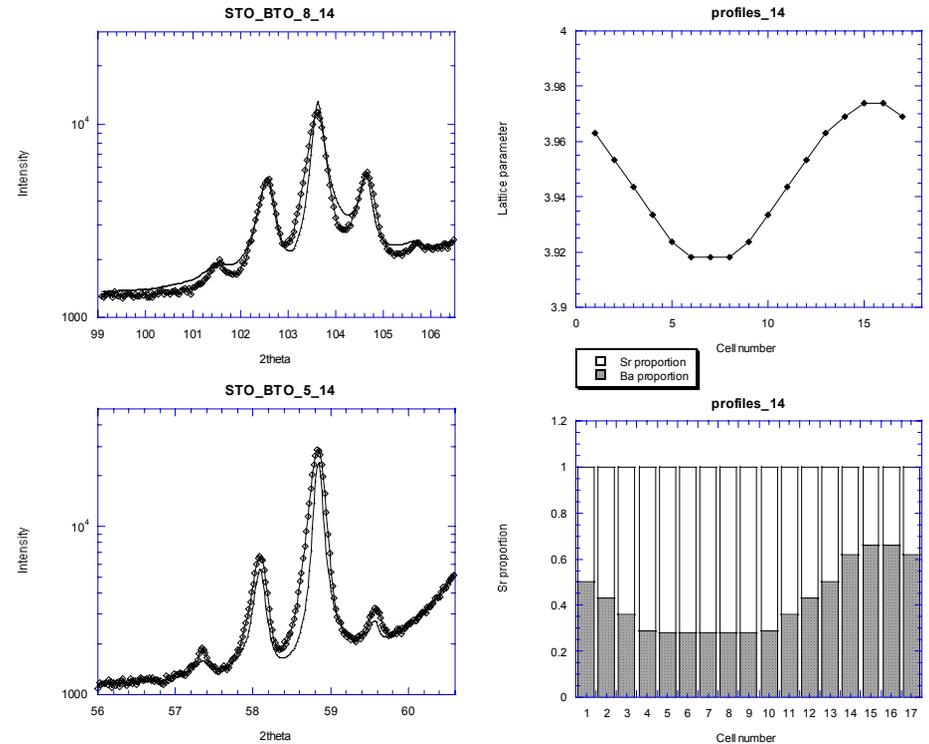
**PLD**

**(BTO 12Å/STO 16Å)<sub>100</sub> sur STO**



**CVD**

**(STO 51Å/BTO 16Å)<sub>15</sub> sur LAO**

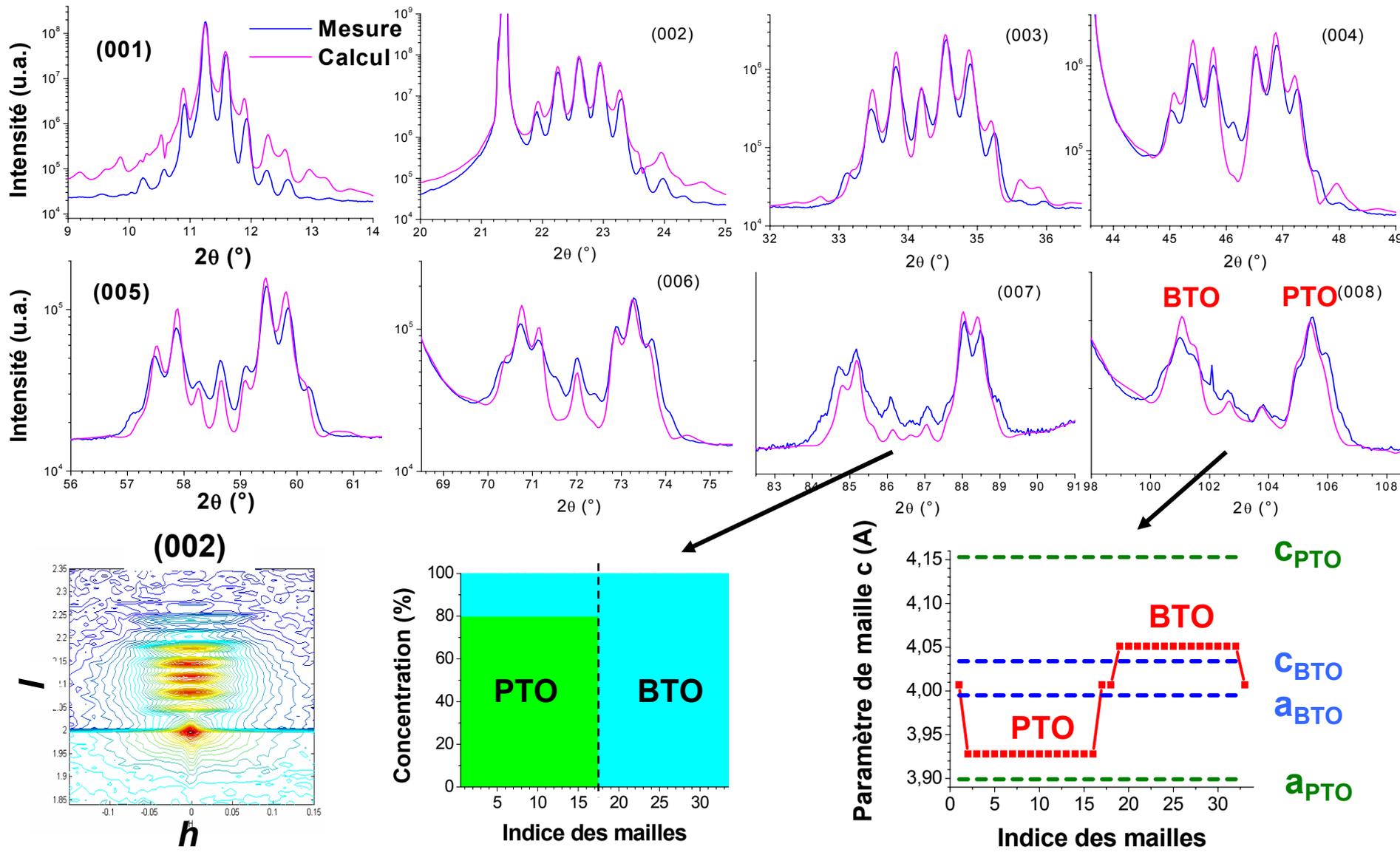


**PLD : profils créneaux : microstructure différente**

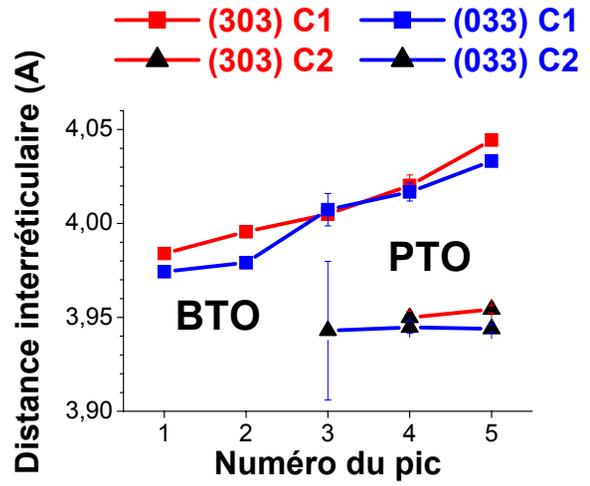
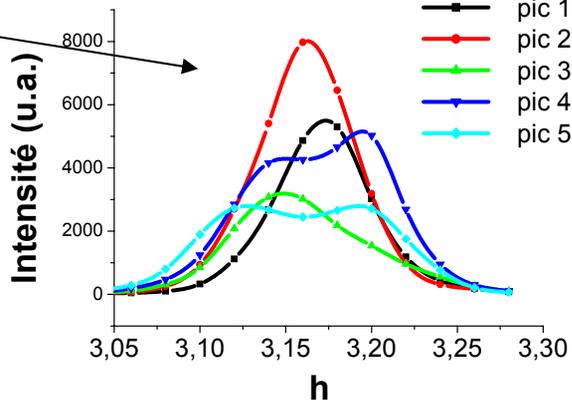
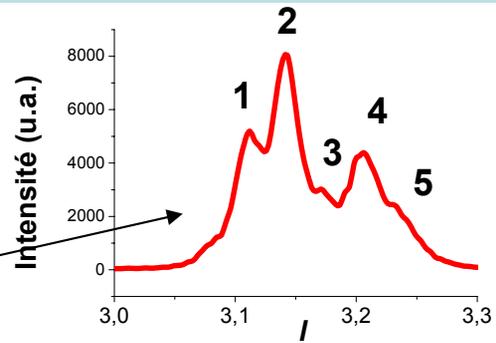
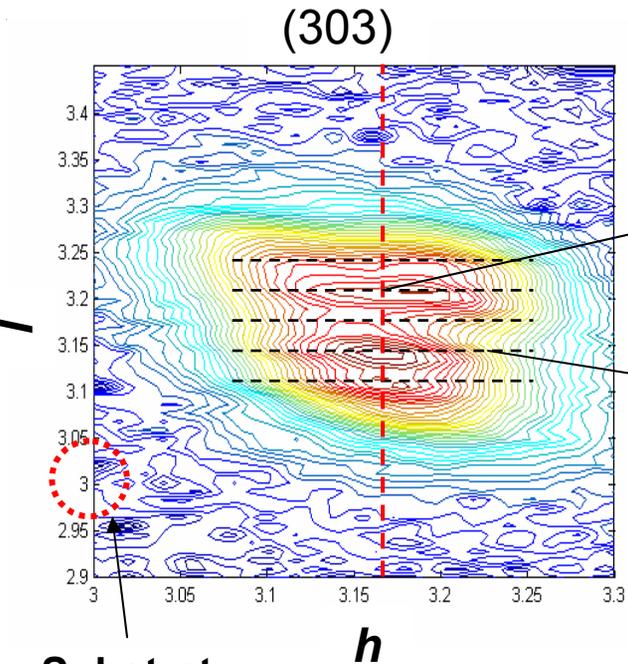
# 5. Étude de super-réseaux $\text{PbTiO}_3$ / $\text{BaTiO}_3$

# 5. Étude de super-réseaux $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$

## Super-réseau $(\text{PbTiO}_3\ 68\text{\AA}/\text{BaTiO}_3\ 68\text{\AA})_{27}$ sur MgO par PLD



# 5. Étude de super-réseaux $\text{PbTiO}_3$ / $\text{BaTiO}_3$



## PTO/BTO par PLD :

Modulations structurale et chimique en crêneaux

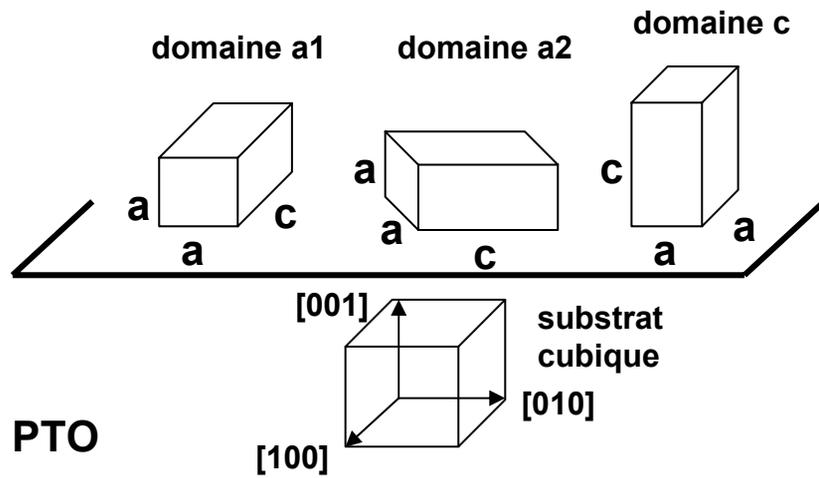
Quantification des paramètres :

axe polaire de PTO dans le plan

Forte distorsion quadratique de PTO

Relaxation de cette distorsion :

domaines dans les sous-couches PTO



# Conclusion

## Développement d'un outil de simulation :

### fautes et désordre dans les superréseaux d'oxydes

paramètres inter-dépendants et affinement non linéaire

grande sensibilité aux paramètres de désordre

un seul jeu de paramètres pour tous les ordres de diffraction (1 à 8)

et sur 5 ordres de grandeur

comparaison diffraction/réflectivité/EELS/TEM : validation

### $(\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3)_n$

domaines de cohérence cristallins petits

fluctuation d'épaisseur des sous couches

CVD : forte interdiffusion Ba et Sr  $\neq$  PLD

Variations structurale et chimique très liées

### $(\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3)_n$

domaines de cohérence cristallins petits

fluctuation d'épaisseur des sous couches

modulations structurale et chimique en créneaux

présence de domaines dans les sous-couches PTO

# Perspectives

Amélioration du modèle (gradient de profil: substrat → surface)

Cartographies de raies (h0l) pour  $\neq h$

Effet du recuit sous  $O_2$ : variation interdiffusion ?

Mesures XPS (états d'interface, profils)

Quantifier la polarisation induite à partir des intensités, positions et DW

Mesures des propriétés électriques

# Remerciements

Les chercheurs, thésards et ITA du Labo

J-F. Berar, N. Boudet

C. Dubourdieu, H. Roussel, R. Pantou, J. Lindner,

G. Kobernik, J-P. Sénateur, F. Weiss

F. LeMarrec, N. Lémée

P. Bayle-Guillemaud

D. Hesse, M. Alexe, M-W. Chu

C. Muller, J-L. Aufran

LdC

BM2, ESRF

LMGP, INPG

LPMC, Amiens

CEA, Grenoble

MPI, Halle

L2MP